

~~P. 11057~~  
~~II~~  
R/R  
P. 4/32

# ACTA PHYSICA POLONICA

Dawniej

„SPRAWOZDANIA I PRACE  
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO”

Continuation des  
„COMPTES RENDUS DES SÉANCES  
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE”

TOM I — ZESZYT 3

VOLUME I — № 3



WARSZAWA 1932

---

WYDANE Z ZASIĘSKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ



## Zarząd Głównego Polskiego Towarzystwa Fizycznego Conseil de la Société Polonaise de Physique

Przewodniczący — Président:

*Dr. Mieczysław Wójcik*, Profesor Politechniki Warszawskiej

Wice-przewodniczący — Vice-président:

*Dr. Stefan Pieńkowski*, Profesor Uniwersytetu Warszawskiego

Członkowie Zarządu — Membres du Conseil:

*Dr. Władysław Kapuściński*, Docent Uniwersytetu Warszawskiego

*Dr. Waclaw Werner*, Docent Politechniki Warszawskiej

*Dr. Ludwik Wertenstein*, Profesor Wolnej Wszechnicy Polskiej

Członkowie Zarządu, Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa — Membres du Conseil, Présidents des Sections de la Société:

*Dr. Waclaw Dzieciulski*, Profesor Uniwersytetu Stefana Batorego,  
Przewodniczący Oddziału Wileńskiego

*Dr. Mieczysław Jeżewski*, Profesor Akademii Górniczej, Przewodniczący Oddziału Krakowskiego

*Dr. Tadeusz Pęczalski*, Profesor Uniwersytetu Poznańskiego, Przewodniczący Oddziału Poznańskiego

*Dr. Czesław Reczyński*, Profesor Politechniki Lwowskiej, Przewodniczący Oddziału Lwowskiego

*Dr. Ludwik Wertenstein*, Profesor Wolnej Wszechnicy Polskiej, Przewodniczący Oddziału Warszawskiego

### Adres Zarządu Głównego Towarzystwa

### Adresse du Conseil de la Société

Warszawa, Zakład Fizyczny I Politechniki, ul. Koszykowa 75  
Varsovie, Institut de Physique I de l'École Polytechnique, 75, rue Koszykowa.

### Adres Redakcji „Acta Physica Polonica“

### Adresse de la Rédaction des „Acta Physica Polonica“

Warszawa, Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu, ul. Hoża 69  
Varsovie, Institut de Physique Expérimentale de l'Université, 69 rue Hoża.

# ACTA PHYSICA POLONICA

Dawniej

„SPRAWOZDANIA I PRACE  
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO”

Continuation des

„COMPTES RENDUS DES SÉANCES  
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE”

TOM I — ZESZYT 3

VOLUME I — № 3



WARSZAWA 1932

---

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ



---

Drukiem Zakł. Graf. „Biblioteka Polska“ w Bydgoszczy

## **O D R E D A K C J I.**

Począwszy od r. 1932, czasopismo Polskiego Towarzystwa Fizycznego, wychodzące dotychczas pod tytułem „Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego” (tomy I—V w latach 1920—1931), ukazuje się pod nowym nagłówkiem, jako

### **Acta Physica Polonica.**

Zeszyt niniejszy jest trzecim z nowego cyklu naszego wydawnictwa; tom składać się będzie, jako dotychczas, z czterech zeszytów.

---

### **C O M M U N I Q U É D E L A R É D A C T I O N .**

A partir de l'année 1932 le journal de la Société Polonaise de Physique paraissant jusqu'à présent sous le titre de „Comptes Rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique“ (volumes I—V, 1920—1931) sera intitulé à l'avenir

### **Acta Physica Polonica.**

Le présent numéro est le troisième de cette nouvelle série de notre journal; quatre numéros feront, comme auparavant, un volume.

---

## **O D R E D A K C J I.**

Wobec trudnego stanu finansowego wydawnictwa Polskiego Towarzystwa Fizycznego, i w związku z uchwałą Zarządu Głównego, Redakcja „Acta Physica Polonica” zwraca się do PP. Autorów z uprzejmą prośbą, by zechcieli ograniczyć rozmiary artykułów, nadsyłanych do druku w „Acta” do granic istotnie niezbędnych, nie przekraczających 10 stronic druku (łącznie ze streszczeniem w języku obcym). Koszty druku stronic nadliczbowych pokrywać będą sami PP. Autorowie.

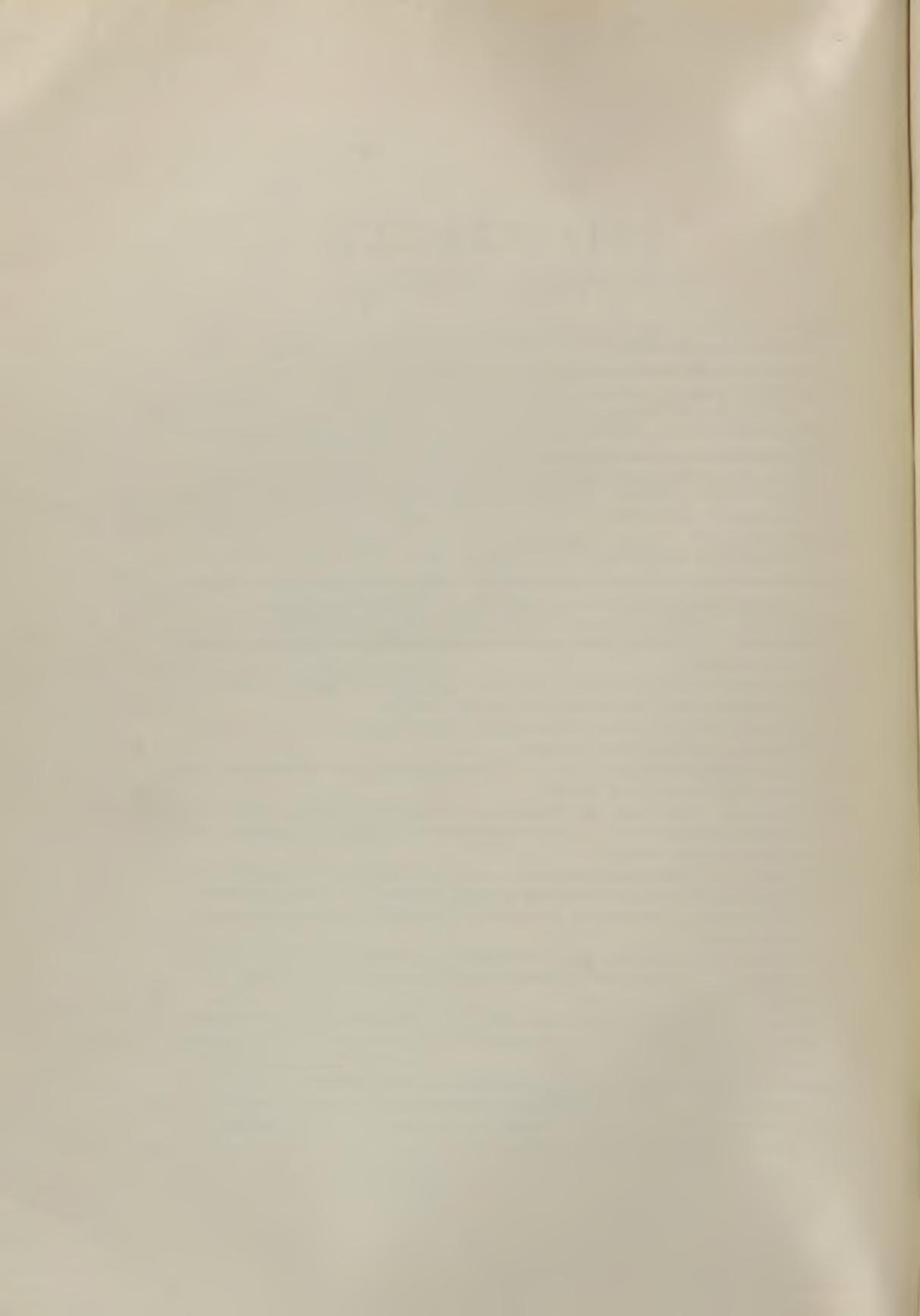
Jednocześnie Redakcja zwraca się do PP. Współpracowników z gorącym apelem, aby streszczenia prac w językach obcych redagowane były możliwie obszernie, gdyż tylko w tym przypadku mogą osiągać swój cel, t. j. możliwie dokładne zapoznanie czytelników zagranicznych z metodami i wynikami prac fizyków polskich.

---

# SPIS RZECZY

## TABLE DES MATIÈRES

	Strona Page
<i>Stanisław Dobński.</i> Wpływ domieszek na temperaturę równowagi ciekłych odmian allotropowych. — Influence of impurities on the transformation point of liquid allotropic modifications . . . . .	289
<i>S. Kalandyk.</i> Jonizacja przy eksplozjach stałych materiałów wybuchowych. — Sur l'ionisation pendant les explosions des substances solides . . . . .	295
<i>S. Pieńkowski.</i> Notes sur la diffusion ramanienne de la lumière polarisée. — O rozproszeniu ramanowskim światła spolaryzowanego linowo . . . . .	309
<i>A. Soltan.</i> Recherches sur l'absorption des rayons X et les liaisons chimiques. — Próba wykrycia wpływu wiązań chemicznych na spółczynnik pochłaniania promieni X . . . . .	317
<i>Leonard Sosnowski.</i> On the polarisation of the Cd-vapour fluorescence. — O polaryzacji fluorescencji pary kadmu . . . . .	327
<i>Jean Genard.</i> Sur l'extinction magnétique de la fluorescence de la vapeur d'iode. — O wygaszaniu fluorescencji pary jodu przez pole magnetyczne . . . . .	333
<i>Hurwicz Bela.</i> Über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Naphthalinderivate. — Z badań nad widmami pochłaniania i fluorescencji pochodzących naftalenu . . . . .	339
<i>F. Śpiławskiewicz.</i> Über die Fluoreszenz der Mischung der Cd- und Zn-Dämpfe. — O fluorescencji mieszaniny par kadmu i cynku . . . . .	345
<i>T. Tucholski.</i> Analiza termiczna związków wybuchowych. — Sur l'analyse thermique des matériaux explosifs . . . . .	351
<i>Marja Domaniewska-Krüger.</i> Über die Resonanzserien des Bleidampfes. — Serje rezonansowe pary ołowiu . . . . .	357
<i>S. Szczeniowski.</i> Zur Frage des Übergangs der Elektronen in das Gebiet der negativen Energiewerte. — Prawdopodobieństwo przejścia elektronu do obszaru ujemnej energii . . . . .	363
<i>A. Piekara.</i> Die Dielektrizitätskonstante und die elektrische Polarisation der Lösungen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur. — Stała dielektryczna i polaryzacja elektryczna mieszanin w okolicy krytycznej temperatury rozpuszczania . . . . .	387
<i>A. Piekara.</i> Die Assoziation des Nitrobenzols in Lösungen und dessen Dipolmoment. — Asocjacja w roztworach nitrobenzenu i jego moment elektryczny . . . . .	393
<i>A. Piekara i J. Mazur.</i> La constante diélectrique du nitrobenzène en rapport avec la température. — O zależności stałej dielektrycznej nitrobenzenu od temperatury . . . . .	401
<i>Arkadiusz Piekara.</i> Die Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols und seine Feuchtigkeit. — Stała dielektryczna nitrobenzenu a jego wilgotność . .	405
<i>W. S. Urbański.</i> Odpowiedź na „Uwagi” A. Piekar y. — Antwort auf die „Bemerkungen” von A. Piekar a . . . . .	411



*Stanisław Dobinński.*

## Wpływ domieszek na temperaturę równowagi ciekłych odmian allotropowych.<sup>1)</sup>

*Influence of Impurities on the Transformation Point of Liquid Allotropic Modifications.<sup>2)</sup>*

Summary.

Recent investigations dealing with the properties of liquid nitrobenzene, in the neighbourhood of the melting point, are yielding discordant results. M. Wolfke and J. Mazur<sup>3)</sup>, in a carefully purified specimen, observe discontinuities at 9,5° C; this temperature, they suggest, represents the transformation point of two distinct modifications of liquid nitrobenzene. Stewart<sup>4)</sup>, using X-rays, confirms the assumption. Massy, however, Warren and Wolfsden<sup>5)</sup>, Newton Friend<sup>6)</sup> and Piekara<sup>7)</sup> were unable to discover any of the announced discontinuities. The interesting question arises in how far these discrepancies may be accounted for by assuming slight impurities to have been present in the samples used.

When two diluted solution-phases coexist, we have the well-known equation

<sup>1)</sup> Praca, referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

<sup>2)</sup> Read at the VI-th Meeting of the Polish Physical Society in Warsaw, September 1932.

<sup>3)</sup> J. Mazur, Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 181, 1931. J. Mazur, Acta Phys. Pol. I, 53, 1932. M. Wolfke et J. Mazur, Acta Phys. Pol. I, 71, 1932.

<sup>4)</sup> G. W. Stewart, Phys. Rev., 39, 176, 1932.

<sup>5)</sup> Massy, Warren, Wolfsden, J. Chem. Soc., 91, 1932.

<sup>6)</sup> J. Newton Friend, Nature, 129, 472, 1932.

<sup>7)</sup> A. Piekara, Nature, 130, 93, 1932.

$$\frac{L}{\vartheta} d\vartheta - \frac{x_{II} - x_I}{x_I} R \vartheta dx_I = 0$$

where  $L$  stands for the heat of transformation from phase  $I$  to phase  $II$ ,  $R$  is the gas-constant (both per 1 gr.-mol.),  $x_I$  and  $x_{II}$  are the molecular concentrations in phases  $I$  and  $II$ , and  $\vartheta$  denotes the abs. temperature of transformation (cf. e. g. van der Waals' Lehrbuch der Thermodynamik Vol. II. p. 80); the pressure is here assumed to remain constant. For the difference  $d\vartheta$  of the transformation points: of the pure substance and that of the solution we accordingly obtain

$$d\vartheta = \frac{dx_I}{d\vartheta} = \frac{R\vartheta^2}{L} (x_{II} - x_I). \quad (1)$$

That allotropic modifications have unequal dissolving power is a common occurrence; the dielectric constant which influences the dissolving power increases nearly fourfold when we pass from nitrobenzene  $II$  to nitrobenzene  $I$ ; thus  $x_I$  and  $x_{II}$  may be assumed unequal. And since the heat  $L$  of transformation for nitrobenzene  $I \rightarrow II$  is exceptionally small (0,14 cal. per gramme), the effect of slight impurities may be to depress the transformation point below the freezing point; the liquid phase, nitrobenzene  $II$ , permanent below  $9,5^\circ C$ , must then disappear.

Let us denote by  $\mu$  the integral molecular concentration of the solution and by  $\alpha$  the ratio  $\frac{x_{II}}{x_I}$ . The term  $x_{II} - x_I$  varjes then, during the transformation  $I \rightarrow II$ , from the value  $\mu(\alpha - 1)$  to  $\mu\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$ . The phase  $II$  appears at the temperature

$$\vartheta + \frac{R\vartheta^2}{L} \mu (\alpha - 1),$$

the phase  $I$ , however, does not entirely disappear until the temperature

$$\vartheta + \frac{R\vartheta^2}{L} \mu \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$$

is reached. In the case of nitrobenzene we might probably admit that  $\alpha < 1$ . In fig. I p. 293 are shown the probable coexistence lines of the various phases of nitrobenzene. The dotted line  $a$  corresponds to Mazar's numerical data, the line  $b$  expresses results which would be found with samples of a less degree of purity.

*Physical Laboratory of the Jagellonian University, Cracow.*

Manuscript received August 19-th, 1932.

Ostatnie badania własności fizycznych ciekłego nitrobenzolu w pobliżu punktu topnienia wykazują rażące rozbieżności w wynikach. M. Wolfke i J. Mazur<sup>1)</sup> zauważali wyraźną nieciągłość niektórych własności w temperaturze 9,5° C i uważają ten punkt za temperaturę równowagi dwu różnych faz ciekłego nitrobenzolu. Odkrycie ich zostało potwierdzone przez badania röntgenowskie Stewarta<sup>2)</sup>. Przeciwnie Massy, Warren, Wolfenden<sup>3)</sup>, Newton Friend<sup>4)</sup> oraz Piekara<sup>5)</sup> nie zauważali żadnych nieciągłości.

Nitrobenzol należy do ciał, które bardzo trudno jest otrzymać w stanie czystym. Siłą rzeczy nasuwa się pytanie, czy te zasadnicze różnice mogły być spowodowane przez drobne zanieczyszczenia preparatów, użytych do pomiaru.

Z termodynamicznego punktu widzenia wydaje się to możliwem. Znane równanie współistnienia faz roztworów rozcieńczonych (patrz np. van der Waals: Lehrbuch der Thermodynamik Vol. II. p. 80) przy stałym ciśnieniu przybiera postać następującą:

$$\frac{L}{\vartheta} d\vartheta - \frac{x_{II} - x_I}{x_I} R \vartheta dx_I = 0;$$

( $L$  ciepło przemiany jednego mola z fazy I do II,  $R$  stała gazowa, liczona na jeden mol,  $x_I$  i  $x_{II}$  stężenia molekularne w fazach I i II,  $\vartheta$  temperatura bezwzględna przemiany). Przesunięcie temperatury przemiany, wywołane obecnością domieszki, wynosi:

$$\Delta\vartheta = \frac{d\vartheta}{dx_I} x_I = \frac{R \vartheta^2}{L} (x_{II} - x_I). \quad (1)$$

Różnica  $x_{II} - x_I$  zmienia się w toku przemiany  $I \rightarrow II$ , od  $\mu (\alpha - 1)$  do  $\mu \left( 1 - \frac{I}{\alpha} \right)$ , gdzie  $\mu$  jest całkowitem stężeniem roztworu (obu faz razem),  $\alpha$  oznacza stosunek  $\frac{x_{II}}{x_I}$ . Faza II zaczyna się tworzyć w temperaturze  $\vartheta + \frac{R \vartheta^2}{L} \mu (\alpha - 1)$ , faza I znika zupełnie dopiero w temperaturze  $\vartheta + \frac{R \vartheta^2}{L} \mu \left( 1 - \frac{I}{\alpha} \right)$ .

<sup>1)</sup> J. Mazur, Spraw. P. T. F. V, 181, 1931. J. Mazur, Acta Phys. Pol., I, 53, 1932. M. Wolfke i J. Mazur, Acta Phys. Pol. I, 71, 1932.

<sup>2)</sup> G. W. Stewart, Phys. Rev. 39, 176, 1932.

<sup>3)</sup> Massy, Warren, Wolfenden, J. Chem. Soc., 91, 1932.

<sup>4)</sup> J. Newton Friend, Nature, 129, 472, 1932.

<sup>5)</sup> A. Piekara, Nature, 130, 93, 1931.

Równanie (I) jest podobne do wzoru van't Hoffa na obniżenie temperatury topnienia. W miejsce stężenia występuje tu różnica stężeń w obu fazach, to też domieszki mogą zarówno obniżać jak i podwyższać temperaturę równowagi, zależnie od znaku  $L$  i od tego, w której fazie łatwiej się rozpuszczają.

Oba przypadki były obserwowane. Mondain Monval i Schneider<sup>1)</sup> stwierdzili, że temperatura równowagi odmian ciekłej siarki przesuwa się pod wpływem dodania trójfenilmetanu, naftalinu, fenolu i kamfory ku wyższym temperaturom. Świadczy to, że wszystkie te ciała rozpuszczają się silniej w siarce  $\lambda$ . Ciepło przemiany  $S_{\text{u}} \rightarrow S_{\text{l}}$  jest bowiem, wedle ostatnich pomiarów, dodatnie, wynosi ono około 3 kal./gr.<sup>2)</sup>.

Przykładów obniżania temperatury równowagi dostarczają ciekłe kryształy. Schenck<sup>3)</sup> stwierdził, że temperatura równowagi fazy ciekłej krystalicznej i ciekłej izotropowej obniża się bardzo znacznie pod wpływem domieszek. Widocznie rozpuszczają się one słabiej w fazie krystalicznej. Z faktu, że obniżenie jest bardzo duże Schenck wywiąga wniosek, że ciepło przemiany wymienionych faz jest nieznaczne.

Ciepło przemiany faz  $I \rightarrow II$  ciekłego nitrobenzolu (0,14 kal./gr.) jest kilkanaście razy mniejsze od wielkości podanych przez Schencka, to też można się spodziewać, że efekt tu będzie odpowiednio większy.

Przypuśćmy, że pewna domieszka rozpuszcza się tylko w fazie  $I$  nitrobenzolu, w fazie  $II$  jest zupełnie nierozpustczalna. Łatwo wyliczyć z wzoru (I), że ta jej ilość, która obniży temperaturę topnienia zaledwie o  $0,1^{\circ}\text{C}$ , przesunie temperaturę równowagi  $I \rightarrow II$  o  $16^{\circ}\text{C}$  wdół. Taki graniczny przypadek jest mało prawdopodobny, niemniej można się spodziewać, że domieszki rozdzielają się w nierównym stopniu na obie fazy, zwłaszcza, że stała dielektryczna, która nie jest bez wpływu na zdolność rozpuszczania, wzrasta niemal czterokrotnie przy przejściu z fazy  $II$  do  $I$ . Nieznaczne zanieczyszczenia mogą łatwo obniżyć temperaturę przemiany  $I \rightarrow II$  więcej niż o  $4^{\circ}\text{C}$  t. j. poniżej temperatury krzepnienia. Faza  $II$ , trwała poniżej  $9,5^{\circ}\text{C}$ , w tych warunkach wogóle nie wystąpi. Podobne zjawiska były obserwowane w ciekłych kryształach. Vörländer, który wykrył w szeregu związków organicznych fazę ciekłą krystaliczną w pobliżu punktu topnienia a także i poniżej, w stanie

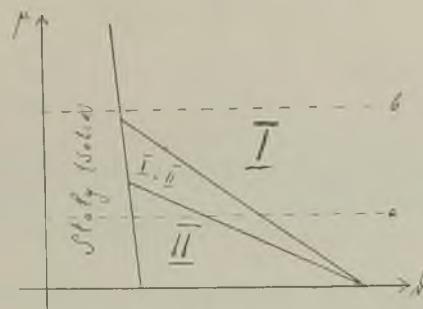
<sup>1)</sup> Paul Mondain Monval et Paul Schneider, C. R., 186, 751, 1928.

<sup>2)</sup> P. Mondain Monval, Bull. Soc. Chim., (4) 39, 1349, 1926.

<sup>3)</sup> R. Schenck, „Die krystallinischen Flüssigkeiten”, Habilitationsschrift, Marburg, 1897.

przechłodzonym tylko, podkreśla, że nieodzownym warunkiem ich występowania jest daleko posunięta czystość preparatów.<sup>1)</sup>

Rysunek I ilustruje przybliżony przebieg przypuszczalnych linii współistnienia rozmaitych faz nitrobenzolu. Linia kreskowana  $\alpha$  odpowi-



Rys. I

wiada danym W olf k e g o i M a z u r a,  $b$  pomiarom, w których preparaty, wskutek silniejszego zanieczyszczenia, występują w jednej tylko fazie ciekłej.

Proces przemiany nitrobenzolu  $II$  w  $I$  w preparacie M a z u r a najłatwiej śledzić na wykresie zależności stałej dielektrycznej od temperatury. Stała dielektryczna ulega bowiem największym zmianom w toku omawianej przemiany. O ile można uważać przybliżenie, że pomiary były wykonywane w stanie równowagi termodynamicznej, za dostateczne, dziedzinie współistnienia obu faz odpowiada zakres temperatur od  $7,5^{\circ}$  do  $9,5^{\circ} \text{ C}$ .

Być może, że to nieostre przejście jest wywołane przez minimalne zanieczyszczenia, spowodowane działaniem chemicznem nitrobenzolu na okładki metaliczne kondensatora. Wydaje mi się bowiem, że wyniki pomiarów gęstości, w ciągu których nitrobenzol był zamknięty w kwarcowym dilatometrze, przemawiają za nieco (do  $1^{\circ} \text{ C}$ ) wyższą temperaturą przemiany i ostrzejszym przejściem. Wszystkie punkty od  $6,43^{\circ} \text{ C}$  do  $10,16^{\circ} \text{ C}$  leżą w granicach błędów na jednej prostej. Skok o mniej więcej  $0,4\%$ , który prawdopodobnie odpowiada przemianie, występuje dopiero między  $10,16^{\circ}$  a  $10,76^{\circ} \text{ C}$ .

Jeżeli interpretacja powyższa odpowiada rzeczywistości, fakt ten byłby jeszcze jednym przykładem ogromnego wpływu minimalnych nawet domieszek na temperaturę równowagi odmian allotropowych o tak małym cieple przemiany jak nitrobenzol  $I$  i  $II$ .

<sup>1)</sup> D. V o r l ä n d e r, ZS. Phys. Chem. 57, 357, 1906.

Małe ciepło przemiany utrudnia również w znacznym stopniu wyznaczenie temperatury przemiany z krzywej ostygania. Wiadomo,<sup>1)</sup> że temperatura, w której termometr zatrzymuje się, nie jest dokładnie temperaturą  $\vartheta$  przemiany lecz inną  $t'$ , związaną z nią równaniem:

$$t' = \vartheta - \frac{k}{K}(t' - t_0),$$

gdzie  $t_0$  oznacza temperaturę, któraby się ustaliła po upływie czasu nieskończenie długiego (w przybliżeniu temperatura otoczenia),  $k$  i  $K$  są stałymi, zależnymi od warunków doświadczenia, przyczem  $K$  jest proporcjonalna do ciepła przemiany. Poprawka ta w większości prac kryoskopowych nie przenosi 0,01° C, ale przy tak znikomem ciepłe przemiany może dojść w niekorzystnych warunkach do paru stopni.

Panom Profesorom Wł. Natansonowi i K. Zakrzewskiemu składam serdeczne podziękowanie za liczne rady i wskazówki, których mi nie szczędzili.

*Zakład Fizyczny Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków.*

Rękopis otrzymany dnia 19 sierpnia 1932.

<sup>1)</sup> Nernst u. Abegg, ZS. Phys. Chem. 15, 681, 1894.

S. Kalandyk.

## Jonizacja przy eksplozjach stałych materiałów wybuchowych.<sup>1)</sup>

*Sur l'ionisation pendant les explosions des substances solides.<sup>2)</sup>*

### S o m m a i r e.

Le présent travail a pour but l'étude de l'ionisation qui se produit au cours des explosions des substances explosives solides. Sur les trois modes de combustion: détonation, explosion et déflagration, les phénomènes des explosions et des déflagrations ont été observés. Les premières expériences ont eu pour but de déterminer le degré d'activité de diverses substances. On a étudié les matériaux suivants: picrates de *K*, *Cu*, *Fe* et *Ca*, l'héxylate de potassium et la nitro-cellulose; les expériences ont été effectuées au moyen d'un condensateur cylindrique présenté dans la figure 1. La charge totale a été mesurée, telle qu'elle s'accumule sur l'électrode intérieure au cours des explosions. L'explosion de la substance étudiée a été provoquée par le chauffage approprié au moyen d'un brûleur à gaz. Au tableau 1 figurent les charges obtenues pendant les explosions de 10 mgr de différentes substances, au potentiel de -150 volts sur l'armature extérieure. Dans ce même tableau figurent également les nombres analogues qui se rapportent aux explosions de 10 mgr de gaz oxhydrique et de mélange de 2  $CO + O_2$ , tirés d'un travail précédent de l'auteur.

Il résulte de ces données que les charges observées au cours des explosions des substances solides sont du même ordre de grandeur que celles produites par les mélanges gazeux. De la comparaison de ces valeurs pour

<sup>1)</sup> Praca przedstawiona na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

<sup>2)</sup> Travail présenté au VI-e Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie, en septembre 1932.

les différents picrates il résulte que l'ionisation ne dépend pas de la valeur du potentiel d'ionisation du métal. L'observation subjective démontre que la charge augmente avec l'intensité de l'explosion de la substance étudiée. La dépendance de la charge du voltage appliqué et de la direction du champ est donnée au tableau 2. La charge négative est environ deux fois plus grande que la charge positive. Lors de l'augmentation de la différence de potentiel, la charge augmente plus rapidement que le voltage appliqué.

La dépendance des charges obtenues des différences de potentiel a été étudiée avec la plus grande précision dans le cas de la nitro-cellulose (10 mg) dans un condensateur plat mis en circuit de la manière figurée au dessin 2. Les charges obtenues avec les différents potentiels et les distances différentes entre les plaques du condensateur sont données au tableau 3. Afin de faciliter l'orientation, les charges sont recomptées pour l'inten-

sité du champ de  $1 \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$  et mises dans le tableau 4. Le dessin 3 repre-

sente la charge en fonction du voltage pour la distance des plaques de 3 cm. L'augmentation rapide de la charge avec le voltage qui n'apparaît pas dans les explosions gazeuses, est due probablement au fait que la flamme des substances solides présente une forme irrégulière. A cause de la répartition inégale de la combustion entre les plaques, des différences d'intensité du champ électrique se produisent dans les diverses parties de la flamme. Les ions soumis à l'action des petites différences de potentiel peuvent se recombiner et sont, pour cette cause, perdus pour les mesures; par contre, les ions se trouvant dans les régions du champ intense ont plus des chances d'arriver aux plaques.

Afin de déterminer le parcours du courant en fonction du temps, des expériences ont été effectuées au moyen d'un galvanomètre à corde. Les courbes obtenues pour les explosions et les déflagrations de la nitro-cellulose sont présentées dans les dessins 4 et 5. Les charges totales accumulées pendant les explosions et les déflagrations, sont identiques. La durée de la combustion est indépendante de la différence de potentiel. La charge obtenue pendant les déflagrations dépend de la disposition de la nitrocellulose sur la plaque du condensateur.

Toutes les mesures décrites ci-dessus ont été effectuées dans un espace ouvert, sous la pression atmosphérique.

Une série d'expériences a eu pour but l'examen de l'ionisation pendant les explosions se produisant dans des conditions rapprochées de celles fournies par les armes à feu. On a étudié les explosions de la poudre noire dans une chambre d'ionisation dont la forme rappelle celle d'un pistolet (dessins 6 et 7) *a* et *b* représentent deux plaques de laiton placées entre les deux moitiés d'un cylindre d'ébonite creusé et partagé en deux.

L'ouverture est recouverte d'un bout par un couvercle de métal *P* terminé par la cheminée *K* du pistolet et séparé des électrodes *a* et *b* par une plaque de mica. Au fond de la chambre a été placée la charge de poudre noire (0,3 gr), recouverte d'un tampon d'ouate; sur la cheminée était fixée une amorce fulminante. L'explosion a été provoquée par la percussion d'un marteau sur l'amorce. Les connexions électriques sont figurées dans la figure 8. La courbe caractéristique de l'explosion obtenue au moyen d'un galvanomètre à corde est représentée au dessin 9. Les calculs ont démontré que la charge accumulée dans les conditions décrites ci-dessus est environ dix fois plus grande que dans l'explosion de la nitro-cellulose, en la calculant pour la même masse et le même potentiel. La flamme qui s'échappe de la chambre montre une conductibilité négligeable en comparaison avec la conductibilité des gaz à l'intérieur de la chambre d'ionisation. Pour la comparaison on a représenté sur le dessin 10 la courbe obtenue par la déflagration de la poudre noire dans le condensateur plat en l'allumant au brûleur à gaz. La charge obtenue dans ces conditions est comparable à celle que donne la nitro-cellulose pendant l'explosion ou la combustion.

*Institut de Physique Médicale de l'Université de Poznan.*

Manuscrit reçu le 30 septembre 1932.

### § I. Wstęp.

Zjawiska jonizacji, zachodzące podczas eksplozji były badane już w ubiegłym stuleciu<sup>1)</sup>. W roku 1893 de Hemptinne, eksplodując w szklanej rurce mieszaninę chloru z wodorem, tlenku węgla z tlenem oraz gaz piorunujący, próbował ustalić zależność pomiędzy jonizacją, a ilością reagujących cząsteczek. Jak wiadomo, ilość jonów wypada niewspółmiernie mniejsza od ilości reagujących cząsteczek. W tej pracy nad eksplozjami mieszanin gazowych<sup>2)</sup> ustaliliem wykładowiczą zależność pomiędzy jonizacją a bezwzględną temperaturą wybuchu, traktując jonizację, obserwowaną przy eksplozji, jako szczególny przypadek termicznej jonizacji gazów. Ten pogląd na istotę jonizacji przy eksplozjach został przyjęty w nowszych pracach nad tem zjawiskiem<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Zestawienie dawniejszej literatury znajduje się w pracy autora „Elektryczeskija swojstwa nagrietych gazow i parow”, Kijów 1917. Wykaz nowych prac można znaleźć w artykule Kirkby: Ionisation in gaseous explosions, J. Chem. Soc. Apr. 1931, p. 878.

<sup>2)</sup> I. c., str. 27.

<sup>3)</sup> Saunders & Garner, Trans. Faraday Soc. XXII, 281, 1926.

Badania nad eksplozjami były prowadzone dotychczas wyłącznie z mieszaninami gazowemi; w niniejszej pracy podano wyniki obserwacji nad jonizacją płomieni, powstających przy eksplozjach stałych materiałów wybuchowych.

Zależnie od szybkości reakcji kwalifikujemy spalanie materiału wybuchowego jako wyfukanie (powolne spalanie), eksplozję lub detonację. Przy wyfukaniu spalanie materiału odbywa się z szybkością od kilku do kilkudziesięciu  $\frac{m}{sek}$ , szybkość rozchodzenia się detonacji dochodzi do 9 000  $\frac{m}{sek}$ . Pośrednie wartości posiada szybkość eksplozji.

Spalanie tej samej substancji może przybrać jedną z wymienionych postaci w zależności od wielu czynników, w pierwszym rzędzie jednak decyduje o spalaniu sposób pobudzania do wybuchu. Opisane dalej doświadczenia odnoszą się do eksplozji i wyfukań. Detonacje nie mogły być uszkocznione w tych warunkach laboratoryjnych, jakimi dysponowałem. Jako substancje wybuchowe były użyte rozmaite związki kwasu pikrynowego, bawełna strzelnicza oraz prochy myśliwskie: czarny i bezdymny.

## § 2. Doświadczenia w przestrzeni otwartej. Zależność jonizacji od składu materiału wybuchowego.

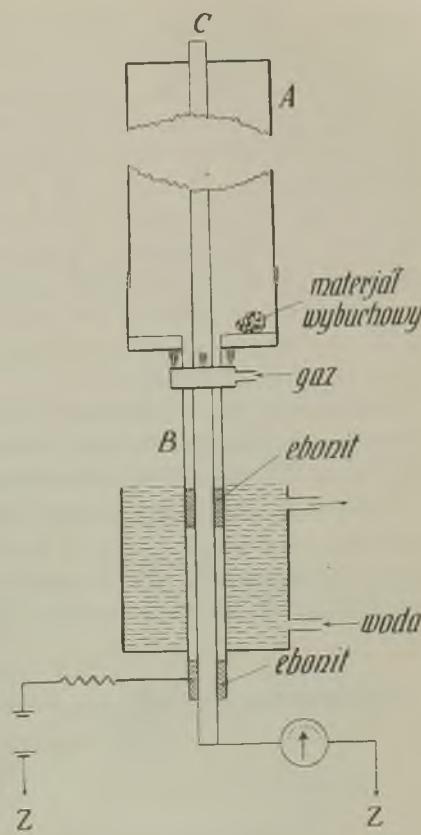
Pierwsze pomiary posiadały charakter orientacyjny i miały na celu wypróbowanie rozmaitych materiałów dla ustalenia ich aktywności. W tym kierunku zostały zbadane pikryniany potasu, miedzi, żelaza i wapnia, heksylan potasu oraz bawełna strzelnicza. Związki kwasu pikrynowego i heksylan były spreparowane w zakładzie przez Dra Tucholskiego metodą, opisaną w jego publikacji<sup>1)</sup>. Bawełnę strzelniczą otrzymano z miejscowych warsztatów amunicyjnych. Zjawiska jonizacji obserwowano podczas eksplozji, do których związki doprowadzano przez ostrożne podgrzewanie na palniku aż do temperatury wybuchu.

Przyrząd stosowany do doświadczeń (rys. I), składał się z mosiężnej rurki A o długości 25,5 cm i średnicy 3,3 cm, połączonej w dolnej części z węższą mosiężną rurką B. Wewnątrz rurki AB umieszczony był na ebonitowych korkach mosiężny pręt C o grubości 4 mm. Rurka A wraz z prętem C tworzyły cylindryczny kondensator. Substancję badaną umieszczano na krążku, łączącym rurkę A z B; krążek ten ogrzewano

<sup>1)</sup> Tucholski, Bull. de l'Academie Pol. (A), 76, 1931.

pierścieniowym palniczkiem gazowym o określonym dopływie gazu. Struga wody bieżącej oziębiała dolną część rurki *B* i nie dopuszczała do uszkodzenia izolacji. Połączenia elektryczne są zrozumiałe z rysunku. Mierzono całkowity nabój, odrzucony podczas eksplozji do elektrody wewnętrznej. Do pomiarów stosowano balistyczny galwanometr Hartmanna i Brauna, lub też elektrometr kwadrantowy w połączeniu z wzorcową pojemnością. Roztarty poprzednio w moździerzu pikrynan ogrzewany był około 1 min. słabym płomyczkiem dla usunięcia wody krystalizacyjnej, poczem intensywność ogrzewania zwiększała się i po upływie kilkudziesięciu sekund następowała eksplozja. Wysokość rurki *A* była dobrana w ten sposób, że płomień nie ukazywał się nad jej otworem.

W opisanych warunkach, dla 10 mgr substancji i przy różnicy potencjałów 150 V otrzymano następujące naboje (ujemny biegun na zewnętrznej okładce):



Rys. 1.

Tablica I.

Heksylan potasu . . . . .	$2 \times 10^{-6}$ Coul.
Pikrynan potasu . . . . .	2,4
„ miedzi . . . . .	8
Bawełna strzelnicza . . . . .	15
Pikrynan żelaza . . . . .	25
„ wapnia . . . . .	54
$2 H_2 + O_2$ . . . . .	około 300
$2 CO + O_2$ . . . . .	około 3

Można było przypuszczać, że obecność potasu — metalu o niskim potencjale jonizacyjnym — spowoduje wybitną jonizację; przegląd po-

wyższych liczb obala jednak to przypuszczenie. Największą jonizację wytwarza pikrynian wapnia. Stwierdzić można natomiast, na podstawie subjektywnej obserwacji eksplozji, że te związki, które wybuchają energiczniej, wytwarzają również większą jonizację. Gdyby temperatury wybuchu wyszczególnionych materiałów były bliżej znane, moglibyśmy prawdopodobnie wykazać, że jonizacja podczas eksplozji uzależniona jest w pierwszym rzędzie od temperatury wybuchu danej substancji. W końcu tablicy podane są dla porównania naboje, otrzymane przy eksplozji około 10 mgr gazu piorunującego oraz mieszaniny  $2CO + O_2$  w zamkniętej przestrzeni pod napięciem + 200 V<sup>1)</sup>. Wielkość tych nabojs jest wspólna z wielością nabojs, powstających przy eksplozjach stałych materiałów.

Podobnie, jak to obserwuje się w płomieniach, gdy umieścimy w nich elektrody o niejednakowych rozmiarach, nabój ujemny, zgromadzony na przecie C, jest około dwukrotnie większy od dodatniego.

Przy zwiększeniu przyłożonego napięcia nabój nie zachowuje swej wartości, lecz wzrasta wraz z napięciem niejednakowo dla nabojs dodatnich i ujemnych, jak to można osądzić z następujących liczb, odnoszących się do 10 mgr bawełny strzelniczej:

T a b l i c a 2.

Napięcie ujemne			
-10	-50	-150	-300 V
$4.8 \quad 36 \quad 150 \quad 450 \times 10^{-7} \text{ Coul.}$			
Napięcie dodatnie			
+10	+50	+150	+300 V
3	20	105	$200 \times 10^{-7} \text{ Coul.}$

Naboje ujemne wzrastają przedzej od dodatnich. Eksplozje gazowe okazują<sup>2)</sup> nieco odmienną zależność pomiędzy napięciem, a nabojem. Obserwujemy tam proporcjonalność pomiędzy nabojem a natężeniem pola w bardzo szerokim zakresie, poczem zaczyna się jonizacja od zderzenia, przechodząca przy dostatecznie wysokich potencjałach w łuk Volty.

Korzystając z tej okoliczności, że bawełna strzelnicza ulega reakcji przy eksplozji bez udziału tlenu powietrza, próbowałem eksplodować ją

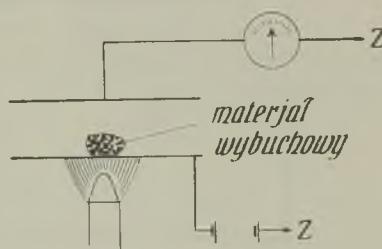
<sup>1)</sup> Kalandyk, l. c., str. 36.

<sup>2)</sup> Kalandyk, l. c., str. 13.

w próżniowym kondensatorze, sądząc, że w rozrzedzonej przestrzeni łatwiej może wytworzyć się prąd nasycenia. Pomiary wykazały, że założenie to było mylne. Brak powietrza zmienia całkowicie charakter eksplozji i naboje, uzyskane w próżni, są około 200 razy mniejsze, niż w powietrzu. Doświadczenia w próżni były wykonane z cylindrycznym kondensatorem, ustawionym poziomo. Substancję wybuchową umieszczano w środkowej części i ogrzewano z zewnątrz palnikiem. Nieznaczną jonizację w próżni należy tłumaczyć sobie gwałtownym rozprężaniem się gazów spalinowych, które powoduje obniżenie ich temperatury.

### § 3. Zależność naboju od napięcia.

W celu ustalenia ściślejszej zależności pomiędzy nabojem, a przyłożoną różnicą potencjałów, zostały wypróbowane rozmaite typy kondensatorów, w których odbywało się spalanie substancji wybuchowej. Najbardziej dogodnym okazał się kondensator płaski, składający się z dwóch tarcz mosiężnych o średnicy 20 cm, ustawionych poziomo na określonej odległości od siebie. Badania były wykonane prawie wyłącznie nad bawełną strzelniczą ze względu na łatwość manipulowania z tą substancją oraz na lepszą powtarzalność pomiarów. Związek wybuchowy umieszczało w środku dolnej płyty i doprowadzano do eksplozji przez podgrzewanie go palnikiem (rys. 2). Pomiary wykonywano przy odległościach między płytami 1; 1,5; 2 i 3 cm. Przy mniejszych odległościach efekt był bardzo słaby wskutek silnego oziębiania płomienia przez metalowe płyty. Również odległości większe od 3 cm nie były stosowane, gdyż prawdopodobnie płomień w tych warunkach tylko częściowo dosiągał do górnej płyty kondensatora i naboje również wypadaly niewspółmiernie małe.



Rys. 2.

T a b l i c a 3.

Różn. potencjałów	4	10	50	150 woltów
Odgłosć pomiędzy płytami	1 cm	6,3	39	$153 \cdot 10^{-6}$ Coul.
	1,5	1,3	4	157
	2		3,2	130
	3		2	70

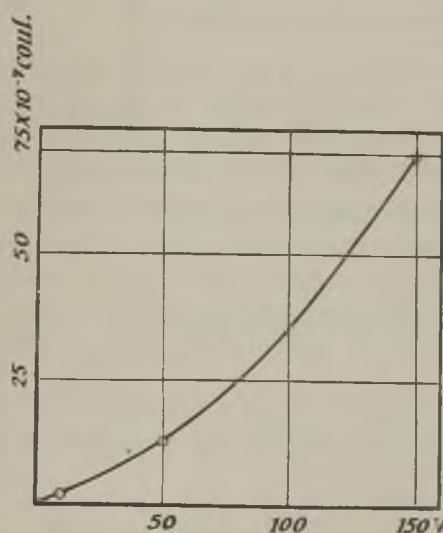
Wyniki, otrzymane przy eksplozjach 10 mgr bawełny przy różnych napięciach i odległościach, zestawione są w tablicy 3.

Pomiary dla odległości 1 i 2 cm były wykonane tylko dla nabojuów ujemnych, a dla odległości 1, 5 i 3 cm dla dodatnich i ujemnych, które w tych warunkach są jednakowe ze względu na symetrię kondensatora. Każdy pomiar powtarzany był 3—5 razy.

Przy przechodzeniu prądu przez płomień np. w palniku Bunsena niemal całkowity skok potencjału gromadzi się przy katodzie i odległość pomiędzy elektrodami nie wywiera wpływu na natężenie prądu. Przy zmianie różnicy potencjałów obserwujemy w płomieniu przebieg prądu ze słabo zaznaczonem stadżum nasycenia. Inaczej w tym względzie zachowują się eksplozje. Jeżeli odniesiemy naboje, podane w tabl. 3, do pola  $\frac{\text{volt}}{\text{cm}}$ , to otrzymamy następujące liczby:

T a b l i c a 4.

Różn. potencjałów	10	50	150 woltów
1 cm	0,63	0,8	$1 \times 10^{-6}$ Coul.
1,5	0,6	0,87	1,57
2	0,64	0,84	1,7
3	0,6	0,75	1,4



Rys. 3.

Czyli, zachowując niezmienną różnicę potencjałów, a zmieniając odległość między płytami, otrzymujemy prawie we wszystkich przypadkach proporcjonalność pomiędzy nabojem, a natężeniem pola. Jednakże, jeżeli zachowamy niezmienną odległość, a będziemy zwiększać różnicę potencjałów, to wyższym napięciom odpowiada niewspółmiernie większa ilość zgromadzonej elektryczności. Z tych dwóch zależności pomiędzy nabojem a natężeniem pola, prawdopodobnie druga lepiej odzwierciedla charakter zjawiska (rys. 3 dla  $d = 3$  cm), gdyż niewątpliwie wzajemne przesuwanie

płyta kondensatora zmienia kształt i temperaturę płomienia przy eksplozji. W płaskim kondensatorze otrzymujemy więc taki sam przebieg zjawiska, jak w cylindrycznym: nabój przy zwiększeniu różnicy potencjałów wzrasta przedzej, niż wynikłoby to z prawa proporcjonalności. Trudno upatrywać przyczynę tego zjawiska w jonizacji od zderzenia, gdyż w płomieniach obserwujemy ją dopiero przy znacznie wyższych napięciach. Przyczyny zjawiska szukać należy prawdopodobnie w specyficznych właściwościach eksplozji. Płomień przy wybuchu ma kształt nieprawidłowy, wskutek tego w rozmaitych częściach płomienia panuje niejednakowe natężenie pola. W części środkowej, gdzie płomień całkowicie wypełnia przestrzeń między płytami, natężenie jest największe. U brzegów kondensatora, gdzie rozgrzane gazy tylko częściowo wypełniają przestrzeń między płytami, na płomień przypada minimalny ułamek całkowitej różnicy potencjałów. Jony, znajdujące się pod słabem napięciem, ulegają rekombinacji, względnie zamieniają się na duże jony i są dla pomiaru stracone. Im wyższa jest przyłożona różnica potencjałów, tym większe są szanse na zgromadzenie tych jonów na elektrodach.

Zależność pomiędzy nabojem a różnicą potencjałów była badana również dla 20 mgr bawełny, przyczem otrzymano następujące wyniki (średnie z pomiarów w dwóch kierunkach,  $d = 3$  cm)

$$\begin{array}{lll} \text{potencjał:} & 10 & 50 \\ \text{nabój:} & 3,6 & 170 \cdot 10^{-7} \text{ coul.} \end{array}$$

lub też w przeliczeniu na natężenie pola  $I \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$ :

$$I, I \quad 1,8 \quad 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ coul.}$$

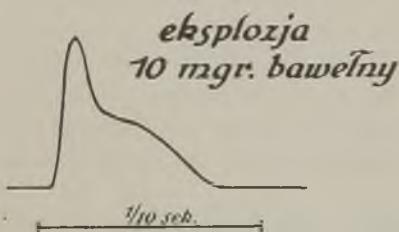
Porównując te liczby z tablicą 4, widać, że nabój jest prawie dokładnie proporcjonalny do masy eksplodującego ciała i wykazuje taką samą zależność od napięcia, jak dla 10 mgr.

Oprócz bawełny strzelniczej w płaskim kondensatorze badano pikrynan żelaza. Otrzymane wyniki nie różnią się jednak od tych, które uzyskano w przypadkach cylindrycznego kondensatora.

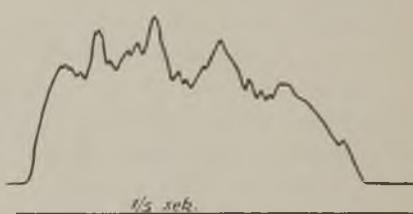
#### § 4. Badanie eksplozji i powolnych spalań bawełny strzelniczej przy pomocy galwanometru strunowego.

Galwanometr strunowy (system Hutha) zaopatrzony był w nić platynową o średnicy około 0,002 mm, którą nastawiano na aperjedyzne wychylenie przez odpowiednie uregulowanie napięcia. Bawełnę

strzelniczą badano w kondensatorze płaskim. Oznaczany był czasowy przebieg prądu przy eksplozjach i wyfukaniach. Bawelnę pobudzano do wyfukania przez podpalenie małutkim płomyczkiem gazowym, wytworzonym na końcu szklanej rureczki. Palniczek ten wprowadzano bezpośrednio pomiędzy płyty kondensatora. Palnik pod kondensatorem był oczywiście w tym wypadku nieczynny. Wychylenia nici połączonej równolegle z odpowiednim upustem fotografowano na taśmie fotograficznej, na której jednocześnie był zaznaczany czas przy pomocy chronoskopu Jaquetta (co  $\frac{1}{5}$  sek.). Wszystkie połączenia były wykonane w osłonie elektrostatycznej.



Rys. 4.



Rys. 5.

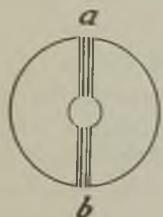
Typowe krzywe eksplozji i wyfukania wyobrażone są na rys. 4 i 5. Eksplozję cechuje gwałtowny skok prądu do pewnego maximum, po osiągnięciu którego prąd opada w wolniejszym tempie do zera. Zanikanie prądu ma widocznie bardziej zawiły charakter, niż jego wzrost, gdyż prawe ramię krzywej wykazuje wyraźne zagęcie. W pierwszej chwili prąd maleje raptownie, potem jednak opada powoli. Przechodzenie prądu podczas eksplozji trwa około 0,1 sek. Jest rzeczą możliwą, iż zagęcie krzywej spowodowane jest tem, że bawełna strzelnicza należy do dwupłomieniowych materiałów wybuchowych.

Proces wyfukania jest niewspółmiernie dłuższy od eksplozji i, pomijając niewielkie wahania, daje prąd w przybliżeniu o stałym natężeniu. Całkowity nabój, wywiązany przy wyfukaniu, jest tego samego rzędu, co nabój otrzymany przy eksplozji (różnica wynosi około 30%). Dokładne porównanie tych dwóch zjawisk jest utrudnione tem, że nabój wywiązany przy wyfukaniu zależy od rozmieszczenia bawełny na płycie. Przy luźnym rozmieszczeniu bawełna spala się przedżej, lecz daje mniejszy nabój z powodu oziębiania się o podstawę. Krzywe wyfukania, obserwowane przy różnych napięciach, wykazują, że czas spalania (dla stosowanych mas około  $\frac{1}{2}$  sek.) jest niezależny od przyłożonej różnicy potentjalów.

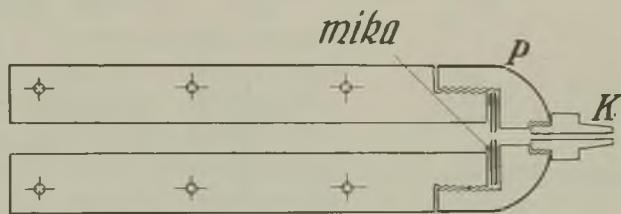
§ 5. Badania nad eksplozjami prochu czarnego w przestrzeni zamkniętej.

Wszystkie opisane dotychczas badania odnoszą się do spalania materiału wybuchowego w przestrzeni otwartej. Dalsze badania nad eksplozjami były prowadzone w zamkniętej przestrzeni, w przybliżeniu w tych warunkach, jakie mamy w broni palnej. Jako materiał do badań użyty był czarny proch myśliwski (fabryki „Lignoza“ Nr. 4), ze względu na jego znakomo małe przewodnictwo elektryczne.

W broni palnej eksplozja materiału wybuchowego zachodzi pod działaniem kapsla w przestrzeni początkowo całkowicie zamkniętej. Pod ciśnieniem wytwarzającym się gazów następuje wyrzucenie pocisku, przyczem prężność gazów obniża się do atmosferycznej. Aby zbliżyć się do tych warunków, należało skonstruować komorę, w której spalanie



Rys. 6.



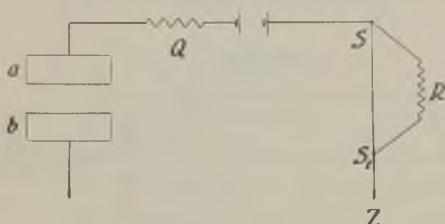
Rys. 7.

odbywałoby się w opisany sposób, oraz która byłaby zaopatrzona w elektrody do pomiarów przewodnictwa elektrycznego rozgarzonych gazów. Umieszczenie materiału wybuchowego w zamkniętej przestrzeni jest warunkiem koniecznym dla eksplozji, gdyż w przestrzeni otwartej proch czarny przy podpaleniu ulega tylko powolnemu spalaniu. Komora, stosowana do opisywanych badań, była zbudowana w następujący sposób. Klocek ebonitowy o długości 10 cm i średnicy 3 cm był przewiercony świdrem o średnicy 5 mm i rozcięty wzduż osi grubą piłą na dwie połowy. Na miejsce usuniętej warstwy ebonitu były umieszczone dwie podłużne płytki mosiężne *a* i *b* o grubości 2 mm, poczem klocek został skręcony wraz z płytami przy pomocy sześciu śrub. Tę część komory dla krótkości będziemy nazywać lufą (przekrój poprzeczny na rys. 6). Jeden koniec lufy był nagwintowany i na nim nakrecono wydrążoną mosiężną nasadę *P* (rys. 7), zakończoną zwykłym pistoletowym kominkiem *K*. Nasada *P* była oddzielona od lufy płytą mikową, w której był zrobiony niewielki otwór, odpowiadający średnicy otworu kominka. Cały przyrząd był zabezpieczony od rozerwania kilkoma bandażami metalowymi i przytwierdzony do ciężkiej podstawy metalowej.

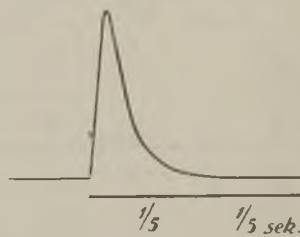
Nabijania komory dokonywano w następującej kolejności.

Na dnie lufy umieszczano określona ilość prochu (zazwyczaj 0,3 gr), który ubijano drewnianym klockiem i przykrywano koreczkiem z waty. Po odwróceniu lufy do kominka wsypywano pewną ilość ziaren prochu, poczem na kominek nakładano kapsłę. Wybuch wywoływano, uderzając młotkiem po kapsli. Dla kontroli wystrzał skierowywano do naczynia z gliną. W razie wyfukania znajdowano tam prawie cały niespalony nabój prochu, w przypadku eksplozji do gliny dochodziło trochę niespalonego węgla.

Próby wykazały, że badanie wybuchów w opisany przyrządzie może być dokonywane tylko przy użyciu galwanometru strunowego, a nie balistycznego, a to ze względu na przewodnictwo powierzchniowe, powstające na ebonicie po eksplozji. Prąd, przechodzący przez rozgarzony gaz



Rys. 8.



Rys. 9.

w lufie, jest niewspółmiernie większy od prądu powierzchniowego, ukażującego się na ebonicie po wybuchu, dlatego też prąd powierzchniowy nie przeszkadza notowaniu prądu przy wybuchu. Natomiast całkowity nabój, wywiązany podczas eksplozji, jest tylko nieco większy od naboju, przepełzającego po powierzchni w jedną sekundę; z tego powodu wychylenie galwanometru balistycznego podczas wybuchu jest zamaskowane przez stały prąd powierzchniowy. Połączenia elektryczne są zrozumiałe z rys. 8, na którym  $a$  i  $b$  wyobraża elektrody w lufie,  $Q$  dodatkowy opór (200 ohmów),  $SS$  nić galwanometru, a  $R$  upust. Nasada  $P$ , bandaże i podstawa były uziemione.

Na rys. 9 wyobrażona jest krzywa eksplozji dla 300 mgr prochu czarnego przy różnicy potencjałów 20 V między  $a$  i  $b$ . Czas eksplozji wynosi 0,13 sek, co jest w zgodzie z czasem trwania płomienia, obserwowanego fotograficznie<sup>1)</sup> (do 0,15 sek). Maksymalnemu wychyleniu struny odpowiada ogromne natężenie prądu  $2,4 \cdot 10^{-2}$  amp. Całkowita ilość zgromadzonej elektryczności wynosi w przybliżeniu  $1,5 \cdot 10^{-3}$  coul. Jeżeli nawet uwzględnimy, że w zamkniętej komorze panuje większe

<sup>1)</sup> W i n d a k i e w i c z, Balaistyka wewnętrzna, 1929.

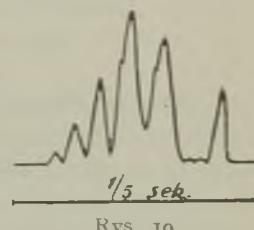
nateżenie pola  $(40 \frac{V}{cm})$ , to jednak, nabój ten będzie około 10 razy większy, niż w przypadku eksplozji bawełny strzelniczej po przeliczeniu na tę samą masę (tabl. 3).

Doświadczenia wykazały, że gazy, wylatujące z lufy, posiadają znaczko małe przewodnictwo w porównaniu z przewodnictwem gazów w lufie. Sprawdzono to w ten sposób, że wystrzał był skierowany w przestrzeń między płytami kondensatora płaskiego (rys. 2). W obwód wstawiony był galwanometr balistyczny, nastawiony na czułość  $10^{-8}$  coul., który jednakże nie wykazał podczas wystrzału żadnego wychylenia.

Wykonano również doświadczenia sprawdzające w celu przekonania się, czy prąd pomiędzy elektrodami nie przechodzi po powierzchni ebonitu. W tym celu część kanału lufy była pokryta listkiem mikowym, wsuniętym pod płyty *a* i *b*. Próba nie wykazała żadnej zasadniczej zmiany zjawiska.

Zaznaczyć należy, że powtarzalność eksplozji w zamkniętej komorze jest gorsza, niż w przypadku bawełny strzelniczej, co prawdopodobnie spowodowane jest niejednakowem ubijaniem prochu i niejednakową intensywnością wybuchu kapsli. Wahania pomiędzy poszczególnymi eksplozjami dochodziły do 100%, okoliczność ta narazie nie pozwoliła zbadać dokładniej zależności zjawiska od masy materiału wybuchowego i od przyłożonej różnicy potencjałów.

Dla porównania, na rys. 10 wyobrażona jest krzywa powolnego spalania prochu przy podpaleniu go palniczkiem. Krzywa ta była otrzymywana przy spalaniu kostki prochu czarnego o masie około 60 mgr, umieszczonej na szklanym sztyfciku pomiędzy płytami płaskiego kondensatora, ustawionego na odległość 3 cm. Napięcie wynosiło 20 V. Stosowano kostki zamiast drobnych ziaren, aby zmniejszyć rozpryskiwanie prochu przy spalaniu; w tym celu proch był rozcierany w moździerzu i po zwilżeniu prasowany w odpowiednich foremkach. Otrzymane kostki suszono w cieplarce. Doświadczenie wykazało, że zabieg ten nie przyniósł pożądanego rezultatu: spalanie odbywało się zupełnie bezładnie, nie wykazując tych prawidłowości, jakie obserwują się przy eksplozjach w broni palnej (spalanie według warstw równoległych). Ilość elektryczności, zgromadzonej podczas wyfukania kostki, wynosi w przybliżeniu  $10^{-6}$  coul. Z tabl. 3 można obliczyć, że bawełna strzelnicza w tych samych warunkach dałaby  $3 \cdot 10^{-6}$  coul. Jeżeli uwzględnimy, że proch z powodu rozpryskiwania nie spala się całkowicie, to możemy uważać te dwie liczby za równorzędne.



Rys. 10.

## S t r e s z c z e n i e.

- 1) Zbadano jonizację płomieni, powstających przy eksplozjach następujących materiałów: heksylanu potasu, bawełny strzelniczej oraz pikrynanów  $K$ ,  $Cu$ ,  $Fe$  i  $Ca$ .
- 2) Zgromadzony nabój uzależniony jest od przyłożonej różnicy potencjałów i wzrasta przedżej od przyłożonego napięcia.
- 3) Zbadano przy pomocy galwanometru strunowego czasowy przebieg prądu podczas eksplozji i powolnego spalania bawełny strzelniczej. Stwierdzono, że naboje, zgromadzone w obydwu przypadkach spalania, są tego samego rzędu i przyłożona różnica potencjałów nie wpływa na czas spalania.
- 4) Opracowana została metoda badania jonizacji przy eksplozji materiałów wybuchowych w warunkach spalania zbliżonych do tych, jakie mają miejsce w broni palnej. Przy pomocy galwanometru strunowego otrzymano krzywe eksplozji i powolnego spalania prochu czarnego.

*Poznań, dnia 6. VIII. 1932 r.*

*Zakład Fizyczny Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu.*

Rękopis otrzymany dn. 30 września 1932.

S. Pieńkowski.

## Notes sur la diffusion ramanienne de la lumière polarisée.<sup>1)</sup>

O rozproszeniu ramanowskiem światła spolaryzowanego linjowo.<sup>2)</sup>

### Streszczenie.

Niech na rys. 1  $F$  oznacza wiązkę światła spolaryzowanego, którego wektor elektryczny jest przedstawiony przez  $E_0$ . Rozproszenie ramanowskie da światło we wszystkich kierunkach. W zależności jednak od stopnia asymetrii cząsteczki, jak i polaryzacji światła padającego, natężenie i stopień polaryzacji każdego prążka Rama na będzie różny w różnych kierunkach.

W pracy niniejszej chodziło o wyznaczenie cech ogólnych promieniowania rozproszonego ramanowsko tak w stosunku do rozkładu natężeń, jak i depolaryzacji, w podstawowym przypadku rozproszenia światła spolaryzowanego prostolinjowo, a to w związku z głównymi założeniami współczesnych teorii tego zjawiska.

Rozważmy wiązki rozproszone w kierunkach:  $a$  prostopadłym i  $b$  równoległym do kierunku wektora elektrycznego  $E_0$  światła padającego. Każdą z tych wiązek rozłożymy na składowe o natężeniach  $J_{a\sigma}$ ,  $J_{a\pi}$  dla pierwszej i  $J_{b\sigma}$ ,  $J_{b\pi}$  dla drugiej. Metoda doświadczalna, opisana w skrócie w pracy poprzedniej<sup>3)</sup>, pozwoliła mierzyć cztery wyżej wymienione składowe.

W przypadku rozproszenia światła naturalnego D. P. Ray-Chaudhuri stwierdził, iż natężenie w płaszczyźnie  $xy$  (fig. 1) zmienia się zgodnie z wymogami założenia rozpraszania klasycznego.

<sup>1)</sup> Travail présenté au VI-ème Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie, en septembre 1932.

<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

<sup>3)</sup> S. Pieńkowski, Acta Phys. Pol., I, 87—91, 1932 (N. 1/2).

Placzek rozwinał teorię zjawiska Raman'a, przyjmując założenie (2) i sprzężenie elektryczne jądra atomu z elektronami. Wzory (3), (4), (5) dają składowe momentu indukowanego w cząsteczce przez falę i służą za podstawę do wyjaśnienia stwierdzonych doświadczalnie zależności.

Oznaczając depolaryzację wiązek  $a$  i  $b$  zapomocą wzorów (1), mamy zebrane w tablicy I ich wartości dla szeregu prążków. Wykazują one, że wiązka  $b$  jest całkowicie zdepolaryzowana, niezależnie od stanu polaryzacji wiązki  $a$ , zgodnie ze wzorem (4). Liczby tablicy II wykazują, iż składowe obydwu wiązek  $a$  i  $b$  są sobie równe, co wynika poprostu z warunków symetrii. Pozwala to wraz z poprzednim wynikiem ( $\varrho_b = 1$ ) napisać zależność (7), z której możemy wyprowadzić zależność stosunku natężen od depolaryzacji  $\varrho_a$ , jak to daje wzór (8). Liczby kolumn czwartej i piątej tablicy III wykazują, jak dalece doświadczenie potwierdza ten wzór. W związku z założeniem (2) wzory (3) i (5) Placzecka dają wartość (9) na  $\varrho_a$ , która nie może przekroczyć  $\frac{3}{4}$ . Ze względu na ważność tego wniosku, mierzono  $\varrho_a$  dla prążków o znacznej depolaryzacji. Liczby tablicy IV wykazują, że nawet w tych przypadkach wartość graniczna nie jest przekroczena.

Wprowadzenie wyłącznie tylko działania pola elektrycznego fali jest całkowicie usprawiedliwione.

Znana zależność (10) pomiędzy depolaryzacją  $\varrho_n$  prążka powstającego przez rozproszenie światła naturalnego i  $\varrho_a$  jego depolaryzacją przy rozpraszaniu w kierunku  $a$  światła spolaryzowanego jest sprawdzona przez doświadczenie, jak to wykazują liczby kolumn czwartej i piątej tablicy V. W przypadkach niezgodności należy szukać przyczyny czy to w nakładaniu się prążków różnych częstości ramanowskich, czy w niescisłości pomiarów.

Całokształt wyników wykazuje, iż współczesne teorie zjawiska Raman'a zdają sprawę ze wszystkich cech rozproszenia światła spolaryzowanego linjowo.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.*

Rękopis otrzymany dnia 29 września 1932.

1. On sait que les raies obtenues dans la diffusion ramanienne sont en général polarisées. Leur dépolarisation  $\varrho$  varie d'une raie à l'autre et dépend également de l'état de polarisation de la lumière incidente. Si on utilise la lumière polarisée rectiligne l'intensité et la dépolarisation

de la lumière diffusée (d'une fréquence ramanienne donnée) dépendent en outre de la direction d'observation par rapport au vecteur électrique de la lumière incidente. En entreprenant l'étude de la polarisation des raies ramaniennes dans certains cas particuliers, il m'a paru intéressant de vérifier quelques caractères généraux de cette diffusion de la lumière polarisée.

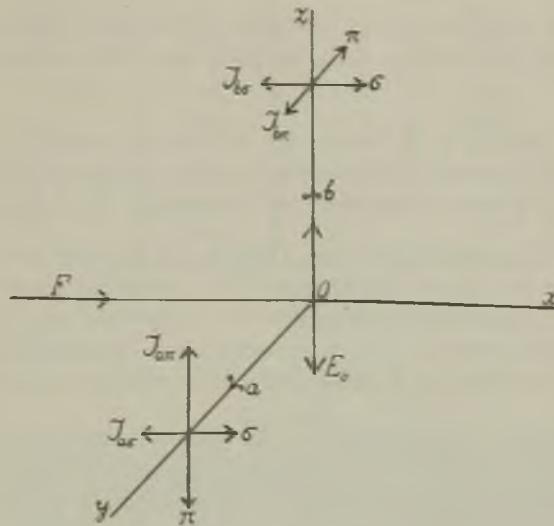


Fig. 1.

Soit  $F$  le faisceau de la lumière incidente polarisée rectilignement et dont le vecteur électrique  $E_0$  est parallèle à l'axe des  $z$ .

La lumière diffusée dans la direction  $a$  de l'axe des  $y$  perpendiculaire à  $E_0$  est partiellement polarisée; ses composants sont  $J_{a\pi}$  et  $J_{a\sigma}$ . Les composantes de la lumière diffusée dans la direction  $b$  parallèle au vecteur électrique  $E_0$  sont  $J_{b\pi}$  et  $J_{b\sigma}$ . La dépolarisation de la lumière diffusée est définie par

$$\varrho_a = \frac{J_{a\sigma}}{J_{a\pi}} \quad \text{et} \quad \varrho_b = \frac{J_{b\sigma}}{J_{b\pi}} \quad (1)$$

La méthode expérimentale était conçue de façon à permettre la mesure de ces quatre composantes  $J_{a\sigma}$ ,  $J_{a\pi}$ ,  $J_{b\sigma}$ ,  $J_{b\pi}$ . Elle est décrite succinctement dans une note antérieure de l'auteur<sup>1)</sup>. Elle a été utilisée également pour les mesures résumées ici avec quelques modifications d'ordre technique.

<sup>1)</sup> S. Pieńkowski, Acta Physica Polonica 1, 87, 1932 (N. 1/2).

2. Remarquons tout d'abord que D. P. Ray-Chaudhuri<sup>1)</sup> a fait une étude de la distribution de l'intensité de la diffusion ramanienne en fonction de l'angle  $\Theta$  formé entre la direction du faisceau incident et celle du faisceau diffusé. En utilisant la lumière naturelle cet auteur trouve que ses résultats sont en accord avec le calcul classique de Rayleigh.

Il n'est pas douteux qu'en utilisant la lumière polarisée rectiligne on trouverait la distribution dans le plan des  $xy$  conforme au même principe.

3. Dans le cas de la diffusion de la lumière naturelle, la distribution dans le plan  $yz$  sera évidemment parfaitement symétrique autour du point  $O$ . Il en sera autrement si on utilise la lumière polarisée.

Placzek<sup>2)</sup> a développé une théorie de la diffusion ramanienne en admettant qu'un champ électrique  $E$  de l'onde incidente induit dans une molécule un moment électrique

$$M = \alpha E \quad (2)$$

(où  $\alpha$  est un tenseur symétrique), et en faisant intervenir un couplage électrique entre les électrons et les noyaux atomiques ce qui rend compte de l'apparition des raies ramanienes d'oscillation. Les calculs donnent pour les composantes  $M_x$ ,  $M_y$  et  $M_z$ :

$$|\overline{M}_x|^2 = \frac{E^2}{45} 3\gamma^2 \quad (3)$$

$$|\overline{M}_y|^2 = |\overline{M}_x|^2 \quad (4)$$

$$|\overline{M}_z|^2 = \frac{E^2}{45} (5A^2 + 4\gamma^2) \quad (5)$$

où  $A$  désigne la somme des valeurs principales du tenseur  $\alpha$ , et  $\gamma$  son asymétrie.

Il en résulte que l'intensité  $J_a$  de la lumière diffusée dans la direction  $a$  perpendiculaire au vecteur  $E_0$  sera toujours plus grande que celle  $J_b$  diffusée dans la direction  $b$  parallèle à ce dernier. De plus, les dépolarisations  $\varrho_a$  et  $\varrho_b$  sont évidemment également différentes. La dépolarisation  $\varrho_b$  de toutes les raies étudiées ici, diffusées parallèlement au vecteur électrique  $E_0$  a été trouvée voisine de l'unité.

<sup>1)</sup> D. P. Ray-Chaudhuri, ZS. f. Phys. 72, 242, 1931; 74, 574, 1932.

<sup>2)</sup> G. Placzek, Leipziger Vorträge, 1931, p. 71—106.

Voici quelques nombres:

Tableau I.

	$v_R$	$\varrho_a$	$\varrho_b$
$C Cl_4$	313	0,66	0,96
	217	0,67	0,97
$C S_2$	802	0,26	0,95
	659	0,26	0,92
$C_6 H_6$	1583	0,75	0,93
	1179	0,71	0,93
	992	< 0,10	0,90

Ce résultat est parfaitement conforme à la relation (4) de Placzek.

4. Les composantes des faisceaux  $a$  et  $b$  ne sont pas indépendantes; simples raisons de symétrie nous amènent à la relation

$$J_{a\sigma} = J_{b\sigma} \quad (6)$$

qui peut être facilement soumise à une vérification expérimentale.

Le tableau II donne les intensités  $J_{a\sigma}$  et  $J_{b\sigma}$  en unités arbitraires. La dernière colonne a été ajoutée à titre d'indication de l'intensité de la composante la plus forte.

Tableau II.

	$v_R$	$J_{a\sigma}$	$J_{b\sigma}$	$J_{\pi\pi}$
$C_6 H_6$	3059	43	44	78
	3062	96	100	257
	1180	68	68	93
	605	52	55	100
$C S_2$	802	42	47	197
	659	70	74	257

On voit que dans les limites de précision des mesures microphotométriques l'égalité ci-dessus se trouve vérifiée. On peut donc écrire:

$$J_{a\sigma} = J_{b\sigma} = J_{b\pi}. \quad (7)$$

5. Les relations données plus haut montrent clairement que le rapport des intensités de deux faisceaux  $b$  et  $a$  est déterminé par la dépo-

larisation  $\varrho_a$  de la lumière diffusée perpendiculairement au vecteur électrique  $E_0$ .

En effet,  $\varrho_a$  est définie par

$$\varrho_a = \frac{J_{a\sigma}}{J_{a\pi}}.$$

D'autre part:

$$\frac{J_b}{J_a} = \frac{J_{b\sigma} + J_{b\pi}}{J_{a\sigma} + J_{a\pi}}.$$

Moyennant la relation (6), on peut écrire:

$$\frac{J_b}{J_a} = \frac{2 J_{a\sigma}}{J_{a\sigma} + J_{a\pi}} = \frac{2 \varrho_a}{1 + \varrho_a} = \varrho_n. \quad (8)$$

Le tableau III donne quelques résultats des mesures.

T a b l e a u III.

	$v_R$	$\varrho_a$	$\varrho_n$	$J_b/J_a$
$C_6 H_6$	3062	0,36	0,51	0,6
	3059	0,55	0,70	0,8
	2945	0,71	0,83	0,9
	1583	0,75	0,86	0,9
	605	0,73	0,84	0,8
$C S_2$	802	}	0,41	0,4
	659		0,26	
$C Cl_4$	313	0,68	0,81	0,9

La comparaison de nombres de deux dernières colonnes montre comment la relation est vérifiée par l'expérience. La raie diffusée dans la direction  $a$  perpendiculaire au vecteur  $E_0$  et montrant une faible dépolarisatoin  $\varrho_a$  sera faiblement diffusée dans la direction  $b$  parallèle au vecteur  $E_0$  et cette lumière sera totalement dépolarisée.

6. Les formules (3) et (4) de Placzek donnent pour la valeur de  $\varrho_a$ :

$$\varrho_a = \frac{3\gamma^2}{5A^2 + 4\gamma^2}. \quad (9)$$

D'après cette formule la valeur maxima que peut atteindre  $\varrho_a$  est:  $\varrho_a = 0,75$ . Or, dans les études de polarisation des raies ramaniennes provenant de la diffusion de la lumière naturelle on trouve des nombres  $\varrho_n = 1$  et même  $\varrho_n > 1$ . Il était donc intéressant de vérifier, si la valeur

théorique de  $\varrho_a$  peut être effectivement surpassé. La constatation certaine d'un tel fait entraînerait une modification de l'hypothèse fondamentale de l'action unique de l'onde par son champ électrique<sup>1)</sup>. Dans ce but j'ai choisi pour les mesures les raies connues par leur forte dépolarisation. Le tableau IV donne quelques nombres résultant de ces mesures.

Tableau IV.

	$v_R$	$\varrho_a$
$C_6 H_6$	1583	0,75
	1179	0,71
	605	0,73

On voit que même dans ces cas la valeur théorique n'est pas dépassée.

Remarquons d'ailleurs que les mesures récentes de R. Bär<sup>2)</sup>, S. Bhagavantam<sup>3)</sup> et d'autres ne confirment non plus les valeurs de  $\varrho_n > 0,86$ .

Notons encore que la relation bien connue entre la dépolarisation  $\varrho_n$  des raies données par la diffusion de la lumière naturelle et  $\varrho_a$  la dépolarisation des raies résultants de la diffusion de la lumière rectiligne:

$$\varrho_n = \frac{2\varrho_a}{x + \varrho_a}, \quad (10)$$

se trouve également en accord avec les résultats des mesures actuelles. Le tableau V donne quelques nombres.

Tableau V.

	$v_R$	$\varrho_a$	$\varrho_n$ calc.	$\varrho_n$ mes.
$C_6 H_6$	605	0,73	0,84	0,8 B <sup>1)</sup>
	1584	0,75	0,86	0,8 B
$CCl_4$	313	0,66	0,79	0,8 B
	217	0,67	0,79	0,8 B

<sup>1)</sup> Une telle particularité paraît se manifester dans certains cas de la fluorescence, comme l'ont signalé S. Willow (ZS. f. Ph. 55, 473, 1929) et F. Perrin, J. de Ph. III, 1635, 1932 (séance de 18. XII. 31).

<sup>2)</sup> R. Bär, Helv. Ph. Acta, IV, 131—135, 1932.

<sup>3)</sup> S. Bhagavantam, Ind. J. of Ph., VII, 79—86, 1932.

Si dans certains cas la concordance n'est pas bonne il faut chercher l'explication dans les conditions de mesures.

Ainsi par ex. la raie ramanienne  $\lambda 4250$ , que l'on obtient par la diffusion des raies du spectre de  $Hg$  dans  $C_6 H_6$  peut être attribuée à deux fréquences d'oscillation  $v_1=1180$  et  $v_2=992$ . Or les autres raies correspondants à la fréquence  $v_1$  permettent de fixer la valeur  $\varrho_n=1,0^1$ , celles correspondants à  $v_2$  la valeur:  $\varrho_n=0,05^2$ . Les mesures de  $\varrho_a$  ont donné  $\varrho_a=0,45$ , d'où on a  $\varrho_n=0,62$ . On conclut de ces nombres que la raie en question résulte de la superposition de deux raies ramaniennes.

Pour la raie  $\lambda 4659$  du même spectre on a:

$$v_R = 3059, \varrho_a = 0,55, \varrho_n = 0,70.$$

Or Bhagavantam trouve  $\varrho_n=0,35$  et Cabannes  $\varrho_a=0,6$ . D'une façon analogue pour les deux fréquences:  $v_1=659$  et  $v_2=802$  de  $CS_2$  Bhagavantam<sup>3)</sup> trouve  $\varrho_n=0,2$ , tandis que Pieńkowski<sup>4)</sup> a déterminé  $\varrho_a=0,26$  ce qui conduit à la valeur de  $\varrho_n=0,41$ . De cas analogues sont assez nombreux et demandent de mesures nouvelles.

L'ensemble des résultats de cette étude montre que les théories actuelles et en particulier celle de Placzek rendent compte des particularités de la diffusion ramanienne de la lumière polarisée rectiligne.

*Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.*

Manuscrit reçu le 29 septembre 1932.

<sup>1)</sup> J. Cabannes, C. R. 187, 654, 1928 (valeur plus probable 0,85).

<sup>2)</sup> S. Bhagavantam, Ind. J. of Ph. VII, 79—86, 1932 ( $\varrho = 0,07$ ).

<sup>3)</sup> J. Cabannes, C. R. 187, 654, 1928.

<sup>4)</sup> S. Bhagavantam, Ind. J. of Ph. V, 50, 1930.

*A. Soltan.*

## **Recherches sur l'absorption des rayons X et les liaisons chimiques.<sup>1)</sup>**

*Próba wykrycia wpływu wiązań chemicznych na spółczynnik pochłaniania promieni X.<sup>2)</sup>*

### **Streszczenie.**

Celem pracy było sprawdzenie z możliwie znaczną dokładnością prawa addytywności spółczynników pochłaniania promieni *X* w zastosowaniu do związków chemicznych.

Opracowano metodę porównywania spółczynników absorbcji z dokładnością do 0,5%, w wypadku ciał, pozwalających na przygotowanie odpowiednich ekranów.

Wykonano pomiary dla wody oraz tlenu gazowego i ciekłego; po obliczeniu absorbcji wodoru, stanowiącej tylko niewielką poprawkę, stwierdzono, iż, w granicach błędów doświadczalnych, prawo addytywności stosuje się do tych trzech ciał.

Analiza wyników wskazuje, iż, w obrębie odchyleń od tego prawa, niedostrzegalnych w obecnym stanie techniki pomiarów, przy związaniu tlenu z wodorem wzrost pochłaniania jest znacznie mniej prawdopodobny niż jego obniżenie.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.*

Rękopis otrzymany dn. 25 września 1932.

---

<sup>1)</sup> Travail présenté au VI Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie, en septembre 1932.

<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

### I. Introduction.

Soit un écran homogène d'épaisseur constante formé de plusieurs corps simples et soient  $m_i$  les masses respectives de ces corps par  $\text{cm}^2$  de l'écran.

Désignons par  $\frac{\mu}{\varrho_i}$  leurs coefficients d'absorption massique pour des rayons  $X$  de longueur d'onde déterminée, par  $\varrho$  la densité de l'écran et par  $m$  sa masse par  $\text{cm}^2$ .

On sait que le coefficient d'absorption de l'écran  $\mu$  est donné par la formule

$$\frac{\mu}{\varrho} m = \sum \frac{\mu_i}{\varrho_i} m_i. \quad (1)$$

La validité de cette formule est généralement admise également dans le cas, où les corps constituant l'écran forment une ou plusieurs combinaisons chimiques. Toutefois dans ce cas-là la formule (1) n'a été établie qu'avec un degré de précision de beaucoup inférieur à celui que nous pouvons atteindre actuellement: remarquons que ça exige au moins trois mesures d'absorption; la précision avec laquelle chacune d'elle a été effectuée ne dépasse guère 10%, l'erreur totale peut donc bien dépasser 20%.

D'autre part, les recherches sur l'absorption des rayons  $X$ , en particulier en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et du numéro d'ordre de l'élément absorbant<sup>1)</sup>, ont montré que le coefficient d'absorption atomique  $\mu_A$  est fonction d'une part du nombre d'électrons  $N$  dans l'atome et d'autre part du produit  $N\lambda$  (pour des fréquences plus élevées que celle de la limite  $K$  de l'élément considéré; pour des fréquences plus basses il suffit d'introduire des facteurs appropriés ne dépendant que de la nature de l'atome absorbant).

Cette fonction est assez bien représentée par les formules

$$M_A = A N f(N\lambda), f \approx (N\lambda)^3, \quad (2)$$

où  $A$  est une constante universelle.

Or lorsque des liaisons chimiques s'établissent entre différents atomes, les nombres d'électrons de chacun d'eux sont généralement changés. On pourrait donc s'attendre à une influence des liaisons chimiques sur la valeur du coefficients d'absorption; autrement dit, des mesures plus précises que celles effectuées jusqu'ici pourraient abolir la validité de la formule (1).

<sup>1)</sup> Voir en tout premier lieu E. Jönsson, Absorptionsmessungen im langwülligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption, Uppsala, 1928.

Notons qu'on ne devrait pas s'attendre à observer une influence très prononcée: les travaux sur l'effet photoélectrique d'Auger<sup>1)</sup> ainsi que les mesures de la valeur des sauts d'absorption de Jönsson<sup>2)</sup>, de Martin et Lang<sup>3)</sup> et d'autres montrent que c'est aux électrons les plus profonds qu'est due la plus grande partie de l'absorption; et ce sont justement ces électrons qui sont les moins atteints par les forces interatomiques au sein de la molécule.

Toutefois un choix approprié de corps nous semblait permettre la mise en évidence de ce phénomène.

La plus grande probabilité de réussite était assurée par des mesures avec des éléments légers dont les électrons *L* constituent la couche électronique extérieure ( $N < 11$ ). Enfin, une grande quantité d'énergie dégagée où absorbée pendant la réaction pouvait être liée, nous semblait-il, à des perturbations relativement fortes dans l'intérieur des atomes constituant la molécule.

## 2. Choix des corps.

Dans cet ordre d'idées nous avons effectué des mesures d'absorption pour l'oxygène et l'eau. Ce choix nous a semblé indiqué également pour d'autres raisons: ces corps peuvent être facilement purifiés et mis sous la forme d'écrans d'épaisseurs et de densités bien connues.

En ce qui concerne l'autre constituant de l'eau, l'hydrogène, la mesure directe n'était pas possible à cause de la faible absorption de ce gaz.

Cependant, de ce fait, elle a pu être évaluée avec une précision suffisante, l'absorption dans l'hydrogène étant due presque exclusivement à la diffusion. Divers auteurs ont trouvé pour le coefficient de diffusion de ce gaz des valeurs comprises entre 0,3 g et 0,4 g; c'est la valeur  $0,35 \text{ g} \pm 25\%$  que nous avons adoptée pour le coefficient d'absorption de l'hydrogène. Comme celui de l'oxygène, pour la longueur d'onde employée, est voisin de 1,4 g, un calcul bien simple montre que dans 1 gr d'eau par cm<sup>2</sup> de l'écran les  $\frac{2}{18}$  gr d'hydrogène équivalent à  $\frac{1}{36}$  gr d'oxygène; c'est bien peu part rapport aux  $\frac{16}{18}$  gr de cet élément présents dans 1 gr d'eau et l'erreur due à l'incertitude de 25% se réduit, à la fin du compte, à une incertitude de 0,8% pour l'ensemble  $\frac{16}{18} \text{ gr } O_2 + \frac{2}{18} \text{ gr } H_2$ .

<sup>1)</sup> P. Auger, Ann. de Phys., VI (X-e série), 183, 1926.

<sup>2)</sup> E. Jönsson, I. c.

<sup>3)</sup> L. H. Martin and K. C. Lang, Proc. Roy. Soc. A, 137, 199, 1932.

### 3. Méthode de mesure.

La comparaison des absorptions pouvait être effectuée même sans une mesure des coefficients d'absorption proprement dits; nous n'avons mesuré que les épaisseurs des couches d'un verre déterminé équivalentes à des masses connues d'oxygène et d'eau par cm<sup>2</sup> de l'écran.

Afin d'assurer une précision aussi élevée que possible nous avons adopté de procédé de mesure suivant.

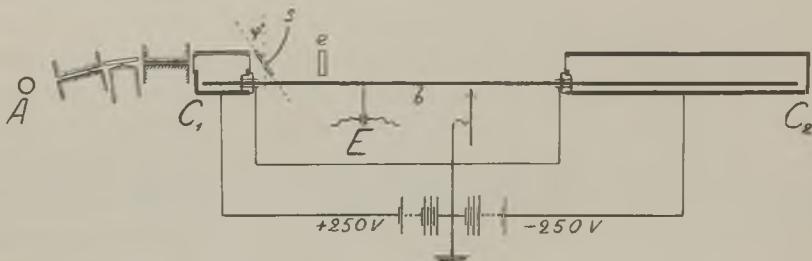


Fig. 1.

La source de rayons  $X$  était constituée par un tube Coolidge à anticathode de molybdène  $A$  (fig. 1), alimenté par un courant de 15 mA sous une tension constante réglable voisine de 30 kV. Le rayonnement  $K\alpha_{1,2}$ , sélectionné par réflexion sur du sel gemme, traversait deux chambres d'ionisation  $C_1$  et  $C_2$ , l'une petite et remplie d'air, l'autre plus grande et remplie de bromure de méthyle.

Une barre en métal  $b$  munie d'isolateurs et d'anneaux de garde appropriés était connectée à un électromètre de Perucca  $E$  (sensibilité 100 à 500 V<sup>-1</sup> suivant le cas). Les parois des chambres d'ionisation étaient chargées respectivement à +250 et -250 V.

Une lame de verre plan-parallèle  $s$  était interposée entre les deux chambres. Cette lame, solidaire d'un cadran circulaire gradué, pouvait tourner autour d'un axe passant par son plan et perpendiculaire aux rayons  $X$ . De cette manière l'épaisseur de la couche de verre traversée par les rayons pouvait être réglée à volonté.

Il existait quatre positions de la lame pour lesquelles se produisait l'égalité des courants d'ionisation dans les deux chambres ce qui se manifestait par l'immobilité de l'aiguille de l'électromètre. L'épaisseur de la couche de verre était alors  $\frac{l}{\cos \varphi}$ , où  $l$  désigne l'épaisseur de la lame  $s$  et  $\varphi$  l'angle formé par la normale à celle-ci avec la direction des rayons. Cet angle était évalué par deux lectures sur le cadran (à la loupe à 0,05 près) pour deux positions de la lame immobilisant l'aiguille de l'électromètre.

Afin de mesurer l'absorption d'une substance on lui donnait la forme d'un écran  $e$  dont la masse  $m^*$  par  $\text{cm}^2$  était bien connue; on le disposait entre la lame  $s$  et une des chambres et on l'orientait convenablement. L'égalité des deux courants d'ionisation se produisait alors pour une inclinaison différente de la lame. Soit  $\varphi'$  l'angle formé, dans ces conditions, par la normale à la lame et par le faisceau de rayons  $X$ .

La quantité  $\frac{\mu^*}{\rho} = \frac{I}{m^*} \left( \frac{I}{\cos \varphi} - \frac{I}{\cos \varphi'} \right)$  est proportionnelle au coefficient d'absorption massique de la substance formant l'écran, à condition d'effectuer toutes les mesures avec la même lame de verre.

Les mesures exécutées par la méthode que nous venons de décrire ne sont affectées ni par les légers défauts d'isolement, ni par les fluctuations d'intensité, ni enfin par les déplacements du foyer sur l'anode. La précision des mesures peut atteindre facilement 0,5% pourvu que les substances étudiées soient mises sous la forme d'écrans d'épaisseurs appropriées.

Notons toutefois qu'il y avait deux facteurs qui pouvaient fausser les résultats et dont il fallait tenir compte.

En premier lieu, citons le mouvement propre de l'aiguille de l'électromètre dû à un rayonnement pénétrant (rayons  $\gamma$  et rayons cosmiques) présent dans le laboratoire. On pouvait soit compenser cet effet en disposant au voisinage de la chambre  $C_1$  à une distance convenable un corps légèrement radioactif; soit faire les lectures des angles  $\varphi$  et  $\varphi'$  pour les inclinaisons de la lame  $s$  pour lesquelles la vitesse de déplacement de l'aiguille de l'électromètre était égale à celle qui avait lieu lorsque les chambres d'ionisation n'étaient pas traversées par les rayons  $X$ .

En second lieu, une légère source d'erreurs pouvait se présenter lorsque la tension appliquée au tube dépassait 35 kV. En effet, au-dessus de cette valeur la limite du fond continu descend au-dessus de 0,353 Å et le second ordre de celui-ci se trouve réfléchi par le cristal du monochromateur. On évitait ceci en travaillant avec des tensions ne dépassant pas 32,5 kV.

#### 4. Mesures d'absorption pour l'eau et l'oxygène gazeux.

Vu la faible absorption de l'oxygène gazeux la comparaison des absorptions de ces deux corps n'a pas pu être effectuée avec une grande précision, malgré l'emploi d'une couche d'oxygène de 50 cm d'épaisseur.

On faisait varier la valeur de  $m^*$  pour ce gaz en changeant sa pression. On employait de l'oxygène obtenu par électrolyse, les impuretés étant arrêtées par un piège à air liquide.

L'eau était contenue dans un vase de forme aplatie d'épaisseur constante et bien connue qui pouvait tourner autour d'un axe parallèle à l'axe de rotation de la lame s. A différentes orientations du vase correspondaient différentes épaisseurs de la couche d'eau traversée par les rayons  $X$ . Les angles de rotation du vase étaient déterminés à  $0^{\circ}05$  près. S'il était nécessaire de l'enlever, un dispositif particulier permettait de le fixer exactement dans la même position qu'auparavant. On tenait évidemment compte de la différente absorption des rayons  $X$  par les parois du vase à ses diverses orientations.

Le tableau I donne les résultats des mesures ainsi qu'une évaluation des erreurs.

Tableau I.

Corps	$m^*$	$\frac{1}{\cos \varphi}$	$\frac{1}{\cos \varphi'}$	$\frac{\mu^*}{\rho}$ v. formule (3)	Moyennes
Eau . . . . .	0,943 $\frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}$	1,019		1,080	
	958	036		081	
	976	054		079	
	1,004	091		085	
	041	126		081	$1,081 \pm 0,005$
Oxygène . . . . .	0,0337	0,039		1,16	
	0407	048		18	
	0465	056		20	
	0494	061		24	$1,195 \pm 0,050$
Hydrogène . . . . .	—	—	—	—	$0,30 \pm 0,09$ calculée, v. § 2.

Si on applique la formule (1) à  $m_1 = \frac{16}{18} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}$  d'oxygène et à  $m_2 = \frac{2}{18} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}$  d'hydrogène, on trouve, avec les nombres du tableau I, pour l'ensemble de ces corps

$$\frac{\mu^*}{\rho} = 1,097 \pm 0,060,$$

valeur sensiblement égale à celle mesurée pour l'eau:  $1,081 \pm 0,005$ .

Ces mesures préliminaires ont montré qu'une comparaison plus précise des absorptions des corps étudiés n'était possible qu'avec l'emploi de masses d'oxygène plus considérables.

## 5. Mesures d'absorption pour l'eau et l'oxygène liquide.

C'est dans ce but que nous avons effectué des mesures d'absorption sur l'oxygène liquide.

Il ne serait pas facile de confectionner un récipient à faces parallèles de distance connue et pouvant contenir ce corps à l'état liquide. Nous avons donc procédé de la manière suivante.

La fig. 2 représente la section d'un vase en quartz construit à cet effet. La partie *C* était vide d'air, *A* pouvait être soit connecté à un réservoir contenant de l'oxygène préparé et purifié comme dans nos recherches antérieures (v. § 4), soit rempli d'autres substances. Lorsque l'appareil était relié au réservoir d'oxygène et lorsqu'on introduisait de l'air liquide dans *B*, l'oxygène se condensait dans *A*.

Le tout était disposé entre la lame de verre *s* (v. fig. 1) et une des chambres d'ionisation. Des diaphragmes *D* limitaient le faisceau de rayons *X* de manière à ce qu'il passe à travers la partie *A*.

Le vase en quartz était solidaire d'une pièce métallique *M* assurant sa mise en place précise exactement dans la même position par rapport au reste d'appareillage.

Soit  $\psi_0$  l'angle entre la normale à la lame *s* et le faisceau de rayons *X* lorsque *A* était rempli d'oxygène liquide et lorsque s'établissait l'égalité des courants d'ionisation; et soient  $\psi$  les valeurs de cet angle lorsqu'on remplaçait l'oxygène par d'autres substances, dans notre cas par de l'eau et des solutions aqueuses de nitrate de cuivre de différentes concentrations.

Soient  $\varphi'$  les valeurs de cet angle lorsque ces substances étaient contenues dans le vase à faces parallèles employé précédemment pour l'eau (v. § 4) et lorsque celui-ci était placé entre la lame *s* et une des chambres. Soit enfin  $\varphi$  l'angle correspondant au même vase vide.

La valeur de  $\varphi'$  est fonction de  $\psi$  (en particulier, si les parois de *A* sont parallèles, ce qui était à peu près le cas, il y a dépendance linéaire entre  $\frac{I}{\cos \psi}$  et  $\frac{I}{\cos \varphi} - \frac{I}{\cos \psi}$ ).

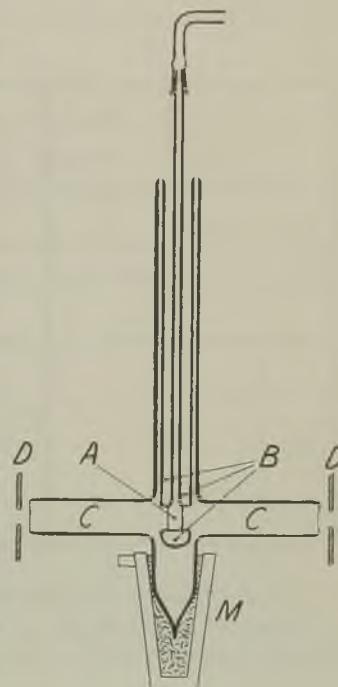


Fig. 2.

On pouvait par conséquent trouver par interpolation la valeur de  $\frac{I}{\cos \varphi} - \frac{I}{\cos \varphi'}$ , correspondant à  $\psi_0$ , c'est à dire l'absorption par l'oxygène liquide contenu dans le vase à faces parallèles.

Tableau II.

Corps	$\psi$	$\frac{I}{\cos \psi}$	$\psi'$	$\varphi$	$\frac{I}{\cos \varphi} - \frac{I}{\cos \varphi'}$
(Vase vide) . . . . .	—	—	—	66°,25	—
Eau . . . . .	46°,4	1,450	48°,07	—	0,986 ± 0,005
Solution 1 . . . . .	42,4	1,354	38,29	—	1,209 ± 0,005
Solution 2 . . . . .	39,8	1,302	30,2	—	1,326 ± 0,005
Solution 3 . . . . .	36,4	1,242	11,1	—	1,464 ± 0,005
Oxygène liquide . . .	41,25	1,330	—	—	1,264 ± 0,010 par interpolation

Les résultats des mesures données dans le tableau II, de même que le graphique de la fig. 3 conduisent par interpolation pour l'oxygène liquide remplissant ce vase à la valeur  $1,264 \pm 0,010$ .

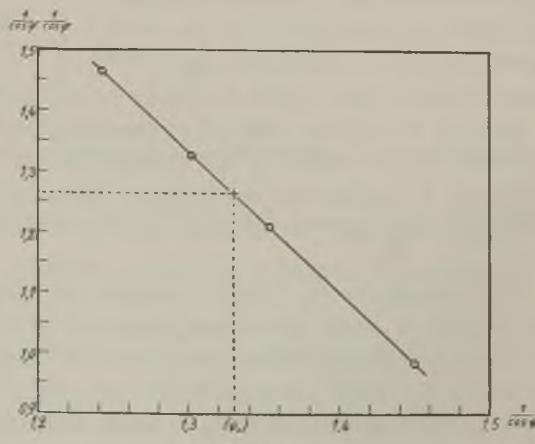


Fig. 3.

Pour l'eau la même valeur est  $0,986 \pm 0,005$ .

D'autre part on connaît l'épaisseur du vase (0,945 cm), la densité de l'oxygène ( $1,148 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ ), pression de la vapeur 57 cm, (température —  $184^\circ\text{C}$ ) et la densité de l'eau ( $0,997 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ ). Nous connaissons donc les masses  $m^*$  de ces corps par  $\text{cm}^2$  de l'écran. Finalement, en employant la formule (3), nous trouvons les valeurs suivantes de  $\frac{m^*}{\rho}$ :

$$\text{eau} \dots \dots \dots \quad 1,047 \pm 0,005,$$

$$\text{oxygène} \dots \dots \dots \quad 1,165 \pm 0,010,$$

$$\text{hydrogène (calculé, voir § 2)} \quad 0,29 \pm 0,080.$$

Ces valeurs sont différentes de celles données dans le § 4 à cause de l'emploi de deux différentes lames de verre pour effectuer ces deux séries de mesures.

Pour un mélange d'oxygène et d'hydrogène à la même concentration que dans l'eau nous trouvons

$$\frac{m^*}{\rho} = 1,072 \pm 0,020,$$

valeur égale à celle de l'eau

$$\frac{m^*}{\rho} = 1,047 \pm 0,005,$$

aux erreurs expérimentales près.

## 6. Conclusions.

On voit que ces résultats ne permettent pas de déterminer la variation du coefficient d'absorption lors de la formation d'une molécule. Cette variation est masquée par les erreurs expérimentales malgré tous les soins que nous avons mis pour obtenir une précision élevée.

Il nous semble assez difficile de pousser la précision au-delà de celle que nous avons atteint dans le présent travail. Un choix d'autres corps ne nous paraît pas pouvoir faciliter ces mesures: rares sont les substances qui satisfont aux conditions expérimentales requises.

Ce qui reste donc acquis c'est la validité de la formule (1) appliquée aux combinaisons chimiques dans les limites de précision actuellement accessibles.

Toutefois, l'évaluation des erreurs étant très stricte, les nombres du paragraphe précédent excluent, croyons-nous, la possibilité d'une augmentation de l'absorption lors du passage d'électrons de l'hydrogène à l'oxygène. On est tenté de supposer, du moins dans ce cas-là, que c'est dans le sens inverse que se produit la variation du coefficient.

Ce n'est donc pas la captation ou la perte d'électrons par différents atomes de la molécule qui serait le facteur déterminant les changements du coefficient d'absorption.

Ces changements ne seraient-ils pas dûs plutôt aux pertes ou aux gains d'énergie ayant lieu au moment de la formation de la molécule? On pourrait s'attendre à ce qu'une réaction exothermique s'accompagne d'un affaiblissement des forces agissant sur les électrons. Et, nous savons que ce sont les électrons les plus fortement liés qui absorbent le plus.

En terminant, nous tenons à remercier vivement M. le Professeur S. Pieńkowski pour les conseils éclairés qu'il a bien voulu nous donner au cours de cette recherche.

*Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.*

Manuscrit reçu le 25 septembre 1932.

---

*Leonard Sosnowski.*

## On the polarisation of the Cd-vapour fluorescence.<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>

*O polaryzacji fluorescencji pary kadmu.<sup>3)</sup>*

### Streszczenie.

W celu wyjaśnienia charakteru reemisji wykrytej przez K a p u-  
śc i n s k i e g o w parze *Cd*, badano polaryzację fluorescencji pary  
*Cd* wzbudzanej światłem linjowo spolaryzowanem oraz niespolaryzowa-  
nym, obserwując w kierunku prostopadłym do kierunku naświetlania.

Jako źródła światła służyły iskry: kadmowa, cynkowa i glinowa.  
Polaryzację wykrywano zapomocą płytka S a v a r t a połączonej z pryz-  
matem W o l l a s t o n a użytym jako analizator. Kompensująca  
płytką kwarcową pozwalała określić stopień polaryzacji z dokładnością  
do 1%. Stwierdzono, że pasma v a n d e r L i n g e n a są spolaryzo-  
wane częściowo, zarówno przy wzbudzeniu światłem linjowo spolaryzo-  
wanem, jak i niespolaryzowanem, przyczem płaszczyzna częściowej  
polaryzacji jest wyznaczona przez kierunek wiązki wzbudzającej i kierunek  
obserwacji.

Przy wzbudzeniu światłem niespolaryzowanem stopień polaryzacji  
 $P = 5\frac{1}{2}\%$ , przy wzbudzeniu światłem spolaryzowanem  $P = 11\%$ ,  
gdy obserwujemy w kierunku prostopadłym do wektora elektrycznego  
światła wzbudzającego i  $P = 0\%$  przy obserwacji w kierunku wektora.  
W granicach temperatur od  $560^{\circ}\text{C}$  do  $800^{\circ}\text{C}$ , co odpowiada zmianie  
ciśnienia nasycionej pary *Cd* od 40 do 1000 mm *Hg*, nie stwierdzono  
zmiany  $P$ .

<sup>1)</sup> L. S o s n o w s k i, C. R. 195, 224, 1932.

<sup>2)</sup> Read at the VIth Meeting of the Polish Physical Society in Warsaw, Sep-  
tember 1932.

<sup>3)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrze-  
śniu 1932.

Jest to pierwszy dotychczas zaobserwowany wypadek polaryzacji w pasmach fluktuacyjnych.

Prążki reemisji są spolaryzowane w tym samym stopniu co i otaczające je pasma, co świadczy o wspólnym z niemi charakterze emisji i wyklucza możliwość tłumaczenia reemisji R a y l e i g h'owskim rozproszeniem światła w parze *Cd*.

W pasmie fluorescencji widzialnej żadnych śladów polaryzacji nie wykryto.

Panu Profesorowi Dr. S. Pieńkowskemu pragnę złożyć serdeczne podziękowania za powierzenie mi tego zagadnienia i liczne cenne rady i wskazówki.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.*

Rękopis otrzymany dn. 28 września 1932.

In close connection with the *Cd*-vapour band fluorescence is the characteristic effect, first observed by K a p u ś c i ñ s k i, of „reemission”<sup>1)</sup>. If the exciting spark light has intense lines in the region of continuous *Cd*-vapour absorption, then the fluorescence spectrum shows these lines as quite broad (to 50 Å), intense maxima on a background formed of bands. These bands, discovered by v a n d e r L i n g e n cover the region from 2260 Å to 3050 Å, having characteristic intensity fluctuations between 2450 and 3050 Å. Similar bands were observed, and their structure examined, by J a b l o ñ s k i, in absorption<sup>2)</sup>.

One could suppose the lines of reemission are real maxima in bands, being the effect of intensity distribution in exciting light. The reemission can be treated also as a separate effect observed only together with band fluorescence. L a n d s b e r g and M a n d e l s t a m<sup>3)</sup> discovered similar phenomena in *Hg*-vapour and explained them as to be due to R a y l e i g h scattering in *Hg*-vapour. This could suggest such an explanation also for the effect of reemission. The authors explained its great intensity, considerably larger than scattering in gases, as the result of proximity of an absorption line. In order to investigate the

<sup>1)</sup> W. K a p u ś c i ñ s k i, C.R. de Soc. Pol. de Phys. fasc. VIII, 1927, and Nature, 116, 863, 1925.

<sup>2)</sup> A. J a b l o ñ s k i, C. R. de Soc. Pol. de Phys., III, 175, 1928.

<sup>3)</sup> L a n d s b e r g u. M a n d e l s t a m, ZS. f. Phys., 72, 130, 1931.

character of this „reemission“, I observed the polarisation of *Cd* band fluorescence, excited by polarised and unpolarised light. In case the opinion given above should be right, a strong polarisation of the lines would be expected when observed perpendicularly to the direction of the exciting beam.

The experimental method was changed during the work. The double refraction in Wollaston prism used in the beginning to detect the polarisation, was replaced by the interference method of Savart

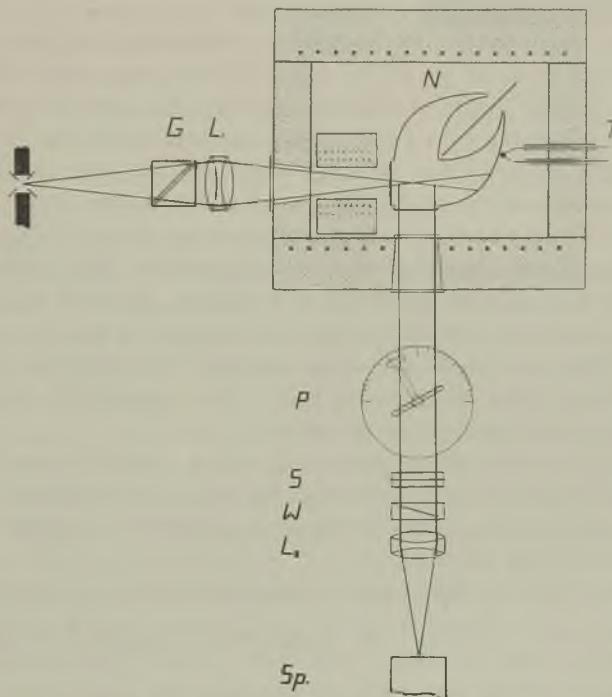


Fig. 1. Diagram of apparatus

$L_1$  and  $L_2$  are quartz-fluorite achromatic lenses;  $G$  — Glan prism;  
 $P$  — compensation plate mounted on a scaled disc;  
 $S$  — Savart plate;  $W$  — Wollaston prism;  $Sp.$  — Spectrograph.

plate. The sources of light were *Cd*, *Al*, *Zn* sparks, all having intense lines in the discussed region and producing a distinct reemission. A Glan prism was used as a polariser. A quartz lens focussed a narrow exciting beam in a quartz tube filled with saturated *Cd*-vapour. The tube had two flat windows and two Wood's horns situated opposite these windows in order to avoid diffusion of the light on the sides of the tube.

With a Wollaston prism I have got two images of the fluorescence beam polarised in perpendicular planes. The spectra of these beams were photographed with a quartz spectrograph of small dispersion (about 40 Å/mm); the intensity was compared on the plates introducing corrections due to different weakening of both beams by the optical system.

The results seemed to indicate a positive effect, but they were not distinct; therefore I used the Savart plate, together with Wollaston prism as an analyser. The interference pattern was projected on the spectrograph slit; the plates could be photometered or the pattern observed directly on the photograph.

For the quantitative evaluation a compensation plate was used; the polarisation as function of the angle between the plate and the direction of the incident beam was calculated by the method used by Gaviola und Pringsheim<sup>1)</sup>. This method gives the degree of polarisation with an accuracy of 1%, when spectra are photographed in different positions of the plate. It was possible to use only one plate instead of a whole system because the polarisation was not larger than 15%.

Fig. 1 represents the diagram of the apparatus. The tube *N* is placed in an electric furnace with two quartz windows. In front of the entrance window is a small furnace protecting the window from the condensation of metallic droplets. A black screen placed between the two Wood horns absorbs the rest of scattered light. The temperature was measured with a nickel-nichrome thermoelement.

The result was that the van der Lingen bands are partly polarised when the exciting light was polarised as well as unpolarised. The plane of partial polarisation is given by the direction of observation and that of the exciting beam.

With the exciting light unpolarised the degree of polarisation *P* is equal 5½%;  $P = \frac{J' - J''}{J' + J''}$ , *J'* being the intensity of the maximal component, *J''* — the intensity of the minimal component. With the exciting light polarised, *P* = 11% when observed in the direction perpendicular to the electric vector and *P* = 0% in the direction parallel to this vector.

In order to determine the probable influence of collisions on the degree of polarisation, the temperature was changed between 560° C and 800° C. This corresponds to a change of pressure of saturated Cd-vapour from 40 to 1000 mm Hg.<sup>2)</sup> No influence on *P* was observed.

<sup>1)</sup> Gaviola u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys., 24, 1924.

<sup>2)</sup> In the authors preliminary note in C. R. (loc cit.) a misprint is to be corrected. The pressure of saturated Cd-vapour at 800° C is 1000 mm Hg and not 100 mm Hg.

For control it was proved that no influence on  $P$  of the magnetic field of the electric furnace containing the tube with  $Cd$  could be observed. This magnetic field, of several gauss, was parallel to the exciting beam.

The lines of reemission show the same degree of polarisation (with accuracy of 2%) as the surrounding bands. This excludes the possibility of Rayleigh scattering explanation and is in accordance with Kapuscinski's point of view<sup>1)</sup> of treating reemission as fluorescence.

In the visible fluorescence band of  $Cd$ -vapour no traces of polarisation were found.

The most interesting is the fact of polarisation of van der Lin gen bands, because it seems that no polarisation was observed up to the present time in continuous or fluctuation bands. Polarisation of  $Cd$  band fluorescence was not expected because of the probably important rôle of collisions in the emission of these bands. According to Winans and Kuhn, the carriers are molecules of very small binding energy in normal state (van der Waals forces) and of quite great energy in the excited state. We have then an emission during a transition from a Frank curve with a deep minimum to a curve with a flat minimum corresponding to larger distances between the nuclei. The influence of collisions must be accepted to explain from this point of view the fact observed by Jabłonki and Kapuscinski of exciting the whole fluctuation band with monochromatic light. In all at present known observations of band spectra the collisions have a strong depolarising effect. Here they seem to have no appreciable influence on the degree of polarisation, the time between two collisions changing from  $9 \cdot 10^{-9}$  to  $3 \cdot 10^{-10}$  sec. at temperatures varying from  $560^\circ C$  to  $800^\circ C$ . This time is smaller than the usually observed time of life of a molecule in an excited state. We get this time values with diameters given by the kinetic theory. The depolarising influence does not allow to expect smaller diameters and in case of larger diameters the times given above would be still smaller. If the above mentioned point of view on the carriers of the  $Cd$ -band fluorescence is right, we must accept the partial conservation of the spacial orientation of a molecule in spite of several collisions.

—ca 2749

—ca 2573



Fig. 2.

One can see the interference pattern crossing van der Lin gen bands.  
The spectrum lines visible on the picture are the reemitted spark lines of  $Cd$ .

<sup>1)</sup> Kapuscinski, ZS. f. Phys., 73, 137, 1931

## S u m m a r y.

1. The partial polarisation of v a n d e r L i n g e n fluctuation bands in *Cd*-vapour was detected.
2. The degree of polarisation  $P$  is equal  $5\frac{1}{2}\%$  for the unpolarised exciting light and  $P = 11\%$  for polarised light.
3. Changes of pressure of saturated *Cd* vapour from 40 to 1000 mm *Hg* have no influence on the degree of polarisation (with an accuracy of 1%).
4. The reemission lines show the same degree of polarisation as the bands of the background.
5. In the visible fluorescence band no polarisation was detected.

The writer takes this opportunity to express his sincere appreciation of the valuable suggestions given to him by Professor S. Pieńkowski, under whose supervision this investigation has been conducted.

*Institute for Experimental Physics of the Warsaw University.*

Manuscript received September 28<sup>th</sup>, 1932.

---

*Jean Genard.*

## **Sur l'extinction magnétique de la fluorescence de la vapeur d'iode.<sup>1)</sup>**

*O wygaszaniu fluorescencji pary jodu przez pole magnetyczne.<sup>2)</sup>*

### **Streszczenie.**

Wygaszanie fluorescencji widzialnej pary jodu było obserwowane po raz pierwszy przez Steubinga w roku 1913. Z pośród prac następnych wyróżnia się praca Turnera z r. 1930, w której autor z jednej strony wysuwa ideję predysocjacji magnetycznej, z drugiej — przeprowadza systematyczne badania ilościowe. Badania te, wykonane metodą wizualną, można uważać jedynie za orientacyjne. W pracy niniejszej zajęto się badaniem wpływu pola magnetycznego na serię rezonansową pary jodu wzbudzaną przez zielony prążek rtęci  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ . Posługiwano się aparaturą przedstawioną na fig. 1. Naczynko z jodem było umieszczone pomiędzy biegunami wielkiego elektromagnesu, który dawał w tych warunkach pole do 32 000 gaussów. Niskoprężną lampę rtęciową, specjalnie w tym celu zbudowaną, umieszczano w takiej odległości od elektromagnesu, aby wpływ pola był niedostrzegalny. Światło tej lampy zbierano przy pomocy układu soczewek.

Widmo fluorescencji, otrzymane w ten sposób, sfotografowano najpierw wielkim spektrografem Gouy o  $11$  (efektywnych) pryzmatach, który dawał w tej dziedzinie dyspersję  $2 \frac{\text{\AA}}{\text{mm}}$ . Na kliszy, na której mieściły się pierwszy i trzeci wyrazy serii, fotografowano widmo bez pola, następnie z polem 32 000 gaussów, wreszcie widmo ciągłe fotografowane przez osłabiacz schodkowy Zeissa. Czas naświetlania wynosił dla widma fluorescencji w obu wypadkach po 30 godzin.

<sup>1)</sup> Travail présenté au VI Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie, en septembre 1932.

<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

Kliszę otrzymaną w ten sposób przefotometrowano; po przeliczeniu na natężenia okazało się, że stosunki natężeń w dubletach rotacyjnych były w polu te same, co i bez pola. Pole magnetyczne nie wywiera więc wpływu na prawdopodobieństwo zmiany stanu rotacyjnego cząsteczkii.

Następnie sfotografowano tę samą serię przy pomocy spektrografu o średniej dyspersji. Na jednej kliszy znajdował się szereg widm serii w polach rosnących od 0 do 28 000 gaussów. Kliszę tą również przefotometrowano i obliczono natężenia. Rachunki wykazały, że wszystkie wyrazy były osłabione w tym samym stosunku. Z tego wynika, że pole magnetyczne nie ma wpływu na prawdopodobieństwo zmiany liczby kwantowej oscylacyjnej.

Z tych faktów, jak również z faktu ustalonego przez Oldenberga, że natężenie pasm absorbcji pozostaje w polu magnetycznym bez zmiany, można wnioskować, że pole magnetyczne wywiera wpływ jedynie na gorny poziom cząsteczki wzbudzonej.

Zależność osłabienia fluorescencji od pola może być zobrazowana przez krzywą na fig. 2. Z wykresu widać, że krzywa posiada asymptotę w pobliżu 40%. Wydaje się to w niezgodzie ze wzorem van Vlecka, który, podejmując hipotezę predysocjacji, otrzymał wzór:  $Q = \frac{b H^2}{a + b H^2}$  przyczem  $Q$  oznacza osłabienie natężenia fluorescencji,  $\frac{a}{b}$  jest niezależne od  $H$ .

Panu Profesorowi Dr. S. Pieńskiemu składam serdeczne podziękowanie za udzielenie mi miejsca w Zakładzie oraz za życzliwe rady i wskazówki, których mi nie szczędził przy pracy.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.*

Rękopis otrzymany dn. 1 października 1932.

L'extinction de la fluorescence de l'iode sous l'effet du champ magnétique a été mise en évidence par Steubing<sup>1)</sup> en 1913. Parmi les travaux suivants, ceux de Turner<sup>2)</sup> sont surtout remarquables. Celui-ci a suggéré l'hypothèse de la prédissociation magnétique, c'est-à-dire de la suppression, sous l'effet du champ, d'un principe de sélection pour les passages sans émission. Il a aussi fait des mesures quantitatives de

<sup>1)</sup> Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 1181, 1913. — Ann. d. Phys. 58, 55, 1913 et 64, 673, 1921.

<sup>2)</sup> Turner, ZS. f. Phys. 65, 464, 1930.

l'affaiblissement qui ont montré que l'affaiblissement dépendait énormément de l'énergie d'oscillation de la molécule.

Dans le présent travail on a étudié l'extinction de la série de résonance de la vapeur d'iode excitée par la raie de  $HgI\lambda = 5461 \text{ \AA}$ . Cette résonance consistait en une série de 17 raies observables sur les plaques employées le plus usuellement (Ilford Soft Gradation).

Nous avons toujours travaillé avec une pression de vapeur correspondant à la température de la chambre et nous avons pu vérifier sur les clichés que, dans ces conditions, seule la série excitée était suffisamment intense pour être étudiée.

L'ampoule d'iode consistait en un cylindre en verre „Sibor“ de 1 cm de diamètre, terminé à une extrémité par une face planparallèle. La source excitatrice était un arc au  $Hg$  construit spécialement pour le but poursuivi. Cet arc brûlait dans un cylindre horizontal en quartz fondu de 15 cm de longueur. Les électrodes étaient constamment refroidies par un courant d'eau. Le débit de cette lampe variait entre 10 et 25 A.

Le champ magnétique produit par un fort électroaimant pouvait atteindre 32 000 gauss pour 1 cm de distance entre les pôles.

Afin d'éviter toute action du champ magnétique sur l'intensité de la lampe, cette dernière était placée à une distance suffisante des pièces polaires (80 cm).

Sur chaque cliché, il était nécessaire également d'imprimer des marques d'intensité pour toutes les longueurs d'onde. A cet effet on employait un écran en platine de Zeiss dont les différents degrés d'absorption étaient connus. Cet écran était illuminé par une lampe Philips à ruban de tungstène dont la brillance était uniforme sur toute la hauteur du filament.

Le dispositif expérimental est représenté sur la fig. 1.

Afin d'étudier l'influence du champ magnétique sur les composantes des doublets de rotation on a examiné à forte dispersion les premier et troisième termes de la série excitée par la raie  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ . Les clichés ont été pris à l'aide d'un spectrographe Gouy à 11 prismes, donnant une dispersion de  $2 \text{ \AA}$  par mm environ dans

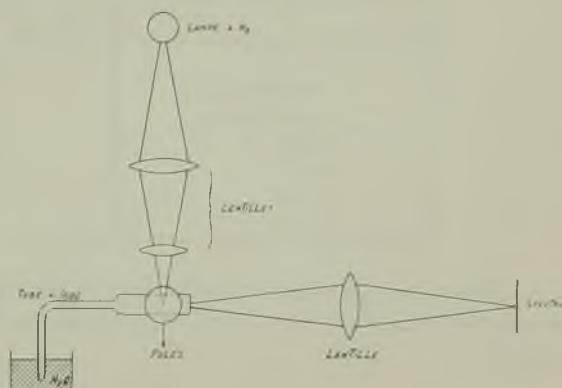


Fig. 1.

cette région. Sur la même photographie se trouvaient: les doublets sans champ, les doublets avec champ (environ 32 000 gauss) et les marques d'intensité. La plaque était photométrée à l'aide d'un micro-photomètre de Moll et les valeurs d'intensité calculées. Aucune variation relative d'intensité n'a pas pu être observée pour les composantes des doublets.

Il paraît certain alors que le champ magnétique ne produit aucune influence sur la probabilité de passage donnée par le nombre quantique de rotation.

La même série était étudiée à l'aide d'un spectrographe à dispersion moyenne. On a photographié sur la même plaque la série de résonance sous l'influence d'un champ croissant progressivement de 0 à 28 000 gauss. Cette plaque a également été photométrée et le calcul a montré que chaque terme de vibration était affaibli d'égale quantité.

Il paraît donc certain que le champ magnétique n'a aucune influence sur le niveau inférieur de vibration.

Au contraire, ces résultats peuvent être expliqués par l'hypothèse que le champ magnétique exerce une influence destructive sur l'état excité des molécules, résultats d'ailleurs en accord avec ceux d'Oldenberg<sup>1)</sup> qui a constaté que le champ magnétique n'exerce aucune influence sur le spectre d'absorption.

Dans le tableau suivant, nous donnons les intensités du champ ainsi que les affaiblissements observés. Notons que les pourcentages d'affaiblissement indiqués ont été calculés comme moyenne d'affaiblissement de chacun des termes de la série de résonance.

T a b l e a u

Intensités du champ	Affaiblissement
Champ nul	—
4 400 gauss	25 %
12 800 ,,	48 %
19 100 ,,	53 %
23 600 ,,	56 %
28 000 ,,	57 %

Dans le diagramme donné ci-après (fig. 2) nous avons tracé la courbe de pourcentage de l'intensité restante de la fluorescence en fonction du champ.

<sup>1)</sup> Oldenberg, ZS. f. Phys. 57, 186, 1929.

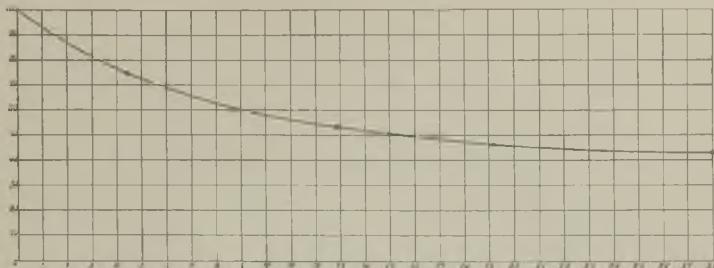


Fig. 2.

Comme on peut se rendre compte immédiatement, l'intensité de la fluorescence paraît tendre vers une asymptote voisine de 40%.

Dans un travail récent, van Vleck<sup>1)</sup>, se basant sur l'hypothèse de prédissolement de Turner, a pu calculer l'affaiblissement  $Q$  de la fluorescence de l'iode en fonction du champ  $H$ .

Sa formule s'écrit:  $Q = \frac{b H^2}{a + b H^2}$ , dans laquelle  $\frac{a}{b}$  est une constante par rapport à  $H$ .

Nos résultats ne semblent pas confirmer cette formule.

Il m'est un agréable devoir d'exprimer ici à M. le Professeur S. Pieńkowski ma vive reconnaissance pour l'accueil cordial qu'il a bien voulu m'accorder dans son Institut et pour ses bienveillants conseils.

*Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.*

Manuscrit reçu le 1 octobre 1932.

<sup>1)</sup> Van Vleck, Phys. Rev., 40, 544, 1932.



Hurwicz Bela.

# Über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Naphtalinderivate.<sup>1)</sup>

Z badań nad widmami pochłaniania i fluorescencji pochodnych naftalenu.<sup>2)</sup>

## Streszczenie.

Zarówno widma pochłaniania, jak i fluorescencji roztworów rozcieńczonych wykazują strukturę pasmową. Powstaje zagadnienie, czy i w jakim stopniu istnieje odpowiedniość między poszczególnymi pasmami absorbcji i fluorescencji, czyli w jaki sposób energia pochłonięta zostaje dzielona i przetwarzana przez cząsteczki.

W związku z tem zagadnieniem zbadano widma roztworów benzenowych szeregu węglowodorów należących do jednej grupy, mianowicie: naftalen, acenaften, biacenaftylen i fluorocyklen. Dają one widma złożone z licznych i dobrze zróżniczkowanych pasm.

W ich widmach pochłaniania zauważono wspólne pasma, które wobec tego należy przypisać wspólnej dla wszystkich tych związków grupie naftalenowej. Stwierdzono ponadto, że roztwory benzenowe naftalenu i acenaftenu nie dają fluorescencji, biacen i fluorocyklen zaś dają silną fluorescencję fioletowo-niebieską. Przy naświetlaniu jednak roztworów benzenowych tych związków światłem o długościach fali odpowiadających pasmom naftalenowym, fluorescencja nie daje się wzbudzić.

Na tej podstawie można było wywnioskować, że w wymienionych związkach grupy chemiczne, wchodzące w skład cząsteczki, pochłaniają światło o właściwych im częstościach oraz przetwarzają otrzymaną energię do pewnego stopnia samodzielnie.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.*

Rękopis otrzymany dn. 10 października 1932.

<sup>1)</sup> Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, im September 1932.

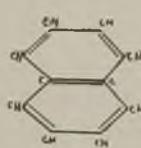
<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

### Einleitung.

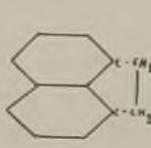
Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren verdünnter Lösungen weisen eine für die untersuchte Substanz charakteristische Bandenstruktur auf. Es entsteht die Frage, welcher Art der Zusammenhang zwischen beiden Spektren ist, d. h. auf welche Weise die absorbierte Energie unter die Moleküle verteilt und wie sie umgebildet wird.

Um diese Frage zu beantworten, wurden die Substanzen untersucht, deren Molekülspektrum aus zahlreichen, leicht trennbaren Banden besteht. Zu diesem Zweck eignet sich eine Gruppe der neuen Kohlenwasserstoffverbindungen, die im chemischen Institut der Universität Krakau von Prof. D z i e w o n s k i<sup>1)</sup> hergestellt wurden. Bei Zimmertemperatur sind diese Substanzen feste Körper, die in Form von glänzenden, stark doppelbrechenden Blättchen kristallisieren. Diese Substanzen sind schwer im Alkohol, leichter im Xylol, Benzol und Nitrobenzol löslich.

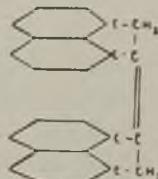
Es wurden Naphtalin, Acenaphthen, Biacenaphtyldien und Fluorocyklen<sup>2)</sup> untersucht. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind folgende:



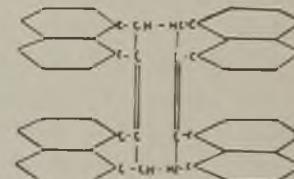
Naphtalin



Acenaphthen



Biacenaphtyldien



Fluorocycles

### Methode und Ergebnisse der Untersuchungen.

I. *Absorption*. Die im Brennpunkt der Quarzlinse *L* sich befindende Lichtquelle *O* gibt ein paralleles Strahlenbündel, das durch das Absorptionsgefäß *K* auf den Spalt des Spektrographen fällt (Fig. 1). Als Lichtquellen dienten: eine Quarzlampe mit Wolframband oder das Licht eines in Luft brennenden Magnesiumbandes. Beide Lichtquellen geben ein zum Zweck dieser Arbeit hinreichend weit ins Ultraviolett reichendes kontinuierliches Spektrum.

<sup>1)</sup> Doliński i Dziewonski, Bull. Acad. Crac. 1914, S. 389—398; 1915, S. 44—57. Dziewonski Litiński, Bull. Acad. Crac. 1925, S. 197—205.

<sup>2)</sup> Die das Fluorocycles betreffenden, in dieser Arbeit angeführten Ergebnisse, sind von Fr. F r a c z e k erhalten worden. Die Arbeit wird demnächst im Druck erscheinen.

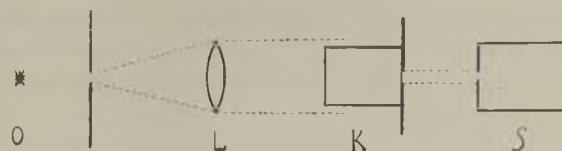


Fig. I.

Die zu den Untersuchungen dienenden Substanzen wurden in Benzollösung verwandt, deshalb konnten die Absorptionsmessungen nur bis 2850 Å nach kurzen Wellenlängen hin reichen, da das kurzwelligere Gebiet bei den angewendeten Schichtdicken (1 mm—10 cm) vom Benzol absorbiert wird.

Das Auftreten der Naphtalingruppe  $C_{10}H_8$  machte eine Untersuchung des Absorptions- und Fluoresenzspektrums dieser Gruppe nötig. Sie tritt selbstständig in der Substanz Naphtalin  $C_{10}H_8$  auf. Es wurde chemisch reines Naphtalin von Merck verwendet.

a) Das Absorptionsgebiet von Naphtalin umfasst die Wellenlängen von 3250—2850 Å. Die Aufnahmen haben ausser dem nicht in Banden aufgelösten Bereich von 2930—2850 Å das Auftreten von 7 Banden erwiesen. Die Wellenlängen der Bandenmaxima sind in Tabelle I enthalten.

Diese Banden treten nur bei speziellen, von der Konzentration, Schichtdicke, Expositionsdauer u. s. w. abhängigen Versuchsbedingungen auf. Sie sind schwach und diffus, so dass die Bestimmung der Lage der Maxima mit ziemlich grossen Fehlern (bis 10 Å) behaftet sein kann.

b) Das Absorptionsspektrum des Acenaphtens  $C_{12}H_{10}$  reicht von 3400 bis 2850 Å und besteht aus 9 Banden (Tab. I).

c) Das Biacen,  $C_{24}H_{16}$ , dessen Molekül aus zwei Acenaphtengruppen besteht, in denen je ein  $H_2$ -Teilchen ausfällt und durch doppelte Bindung der C-Atome ersetzt ist, weist ein Absorptionsspektrum auf, das im Wellenlängenbereich von 4100—2850 Å liegt und aus 9 Banden besteht. Die Lage der Maxima (Tab. I), die aus den Mikrophotometerkurven bestimmt wurde, ist konstant und von der Konzentration unabhängig. (Die Konzentrationen wurden von  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  gr/cm<sup>3</sup> variiert). Die erhaltenen Banden können in zwei deutlich verschiedene Gruppen zusammengefasst werden. Zur ersten Gruppe (A) gehören die vier ersten Banden, von langen Wellenlängen an gerechnet; sie treten stark und deutlich auf. Zur zweiten Gruppe (B) — die fünf übrigen Banden, die schwach und infolgedessen schwerer ausmessbar sind.

d) Das Absorptionsspektrum des Fluorocyclens  $C_{48}H_{28}$ , dessen Molekül, wie man aus der Strukturformel ersieht, aus 2 verbundenen Biacenegruppen besteht, setzt sich an 7 Banden (Tab. I) zusammen, in

denen man ebenfalls, ähnlich wie im Biacen, 2 Bandengruppen (A) und (B) unterscheiden kann.

Die Maxima der Absorptionsbanden sind:

Tabelle I.

Gruppe	Naphthalin	Acenaphten	Biacen	Fluorocyclen
A		3380 Å	4035 Å 3805	4110 Å 3842
		3332	3607	3612
		3280	3418	3370
B	3235 Å 3180	3235 3185	3240 (3185) s. schwach	3230 3185
	3130	3135	3132	3132
	3080	3085	3075	(3078)
	3030	3028	2982	s. schwach
	2982	2980		
	2930		2875	

II. Fluoreszenz. Das durch die Quarzlinse  $L_1$  kondensierte Licht eines Kohlenbogens fiel auf ein quaderförmiges Fluoreszenzgefäß aus Quarz (Fig. 2). Das Fluoreszenzspektrum wurde mittels eines Spektrographen, dessen Dispersion 30 Å pro mm betrug, photographiert.

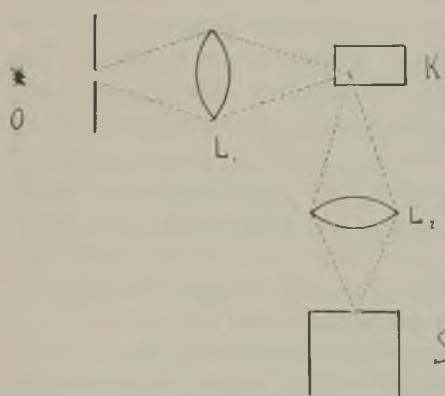


Fig. 2.

a) In den Benzollösungen des Naphthalins und Acenaphtens konnte keine Emission festgestellt werden.

b) Wie aus den Untersuchungen von Frau Bieneck hervorgeht, besteht das Fluoreszenzspektrum des Biacens aus 3 starken deutlichen Banden. Weitere Untersuchungen, die auf Kodaks panchromatischen Platten durchgeführt wurden, haben die Existenz einer vierten, schwächeren Bande und eines nicht in Banden

aufgelösten, bis 6500 Å nach langen Wellenlängen reichenden Fluoreszenzgebietes festgestellt. Die Wellenlängen der Maxima der Fluoreszenzbanden betragen:

I. 4158 Å	III. 4628 Å
II. 4343 Å	IV. 5034 Å

c) Das Fluoreszenzspektrum des Fluorocyklens besteht ebenfalls aus 3 starken und deutlichen Banden und aus einer vierten schwächeren langwelligeren Bande, die Frl. Makowiecka erhalten hat.

Die Maxima liegen bei folgenden Wellenlängen:

I. 4060 Å	III. 4685 Å
II. 4390 Å	IV. 5030 Å

Diese Fluoreszenzspektren wurden weiter bei Erregung mit gefilterter Strahlung untersucht. Als Filter dienten: gewöhnliches Glas, das das kurzwellige Gebiet bis 3400 Å absorbiert und Wood'sches Glas. Es konnten keine Unterschiede in der Intensitätsverteilung der Fluoreszenz festgestellt werden. Es wurde auch monochromatische Erregung versucht. Zu diesem Zweck wurde mittels des sehr lichtstarken Doppelmonochromators von van Cittert ein schmaler, die Breite der betreffenden Absorptionsbande nicht überschreitender Wellenlängenbereich ausgesondert. Es zeigte sich, dass die den Absorptionsbanden der Gruppe A entsprechenden Wellenlängen das ganze Fluoreszenzspektrum erregen, während die übrigen unwirksam sind.

Wie die durch die Gruppe B absorbierte Energie umgebildet wird, konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Es wurde keine durch die absorbierte Energie bedingte Fluoreszenz festgestellt. Es entstand die Frage, ob nicht eine deutliche photochemische Reaktion durch den Absorptionsprozess hervorgerufen wird. Zu diesem Zweck wurden die Benzollösungen von Biazen in Glas- und Quarzgefassen einer mehrtägigen Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt. Weder Veränderung der Fluoreszenzfähigkeit noch Farbenänderung der Substanz wurden jedoch festgestellt. Selbst nach mehrstündiger Belichtung sehr dünner Schichten (1—1,5 mm Dicke) durch eine starke Lichtquelle machte sich keine Veränderung der Substanz bemerkbar.

#### Z u s a m m e n s t e l l u n g u n d S c h l u s s f o l g e r u n g e n .

Die hier untersuchten Substanzen weisen, wie man aus den oben angegebenen Zahlenwerten ersieht, teilweise gemeinsame Banden auf, die ihrer Lage, Breite und Schärfe nach den Naphtalinbanden entsprechen. Die Naphtalingruppe absorbiert also Licht von den ihr entsprechenden Frequenzen im gewissen Grade unabhängig von den übrigen, das Molekülkomplex bildenden Atomgruppen.

Noch deutlicher äussert sich die Unabhängigkeit der Naphtalingruppe in der Fluoreszenz. Naphtalin und Acenaphthen weisen keine Fluoreszenz auf. Auch im Biacen tritt bei monochromatischer Erregung mit den, den Naphtalinbanden entsprechenden Frequenzen keine Fluoreszenz auf. Wenn man dazu die Strukturformeln der Verbindungen beachtet und bemerkt, dass das Acenaphthen, das die Gruppe  $CH_2 - CH_2$  besitzt, keine Fluoreszenz aufweist und dass im Biacen die Gruppe  $\begin{array}{c} CH_2 & CH_2 \\ | & | \\ C = C \end{array}$  die Fluoreszenz bedingt, so scheint der Schluss berechtigt, dass für die Fluoreszenzerscheinungen der einzig verschiedene Faktor beider Verbindungen,  $C = C$ , verantwortlich sein muss. Daraus könnte man folgern, dass Benzollösungen derjenigen Kohlenwasserstoffverbindungen, die doppelt gebundene  $C$ -Atome haben, Fluoreszenzstrahlung aufweisen sollten. Dieser Schluss muss jedoch eine Einschränkung erleiden: Die Fluoreszenz der Lösungen ist nämlich ein sehr empfindliches Phänomen, dass von der Konzentration, Temperatur, Viskosität und hauptsächlich vom Lösungsmittel abhängt. Deshalb muss man anderseits beachten, dass die nächsten Nachbargruppen der in der Fluoreszenz aktiven Atomgruppe des selben Moleküls dennoch einen Einfluss auf diese Fluoreszenz ausüben können.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g d e r E r g e b n i s s e .

- Es wurden:
- 1) 7 Absorptionsbanden des Naphtalins,
  - 2) 9 „ des Acenaphthens,
  - 3) 9 „ und eine neue Fluoreszenz-
- bande des Biacens aufgefunden.
- 4) Die entsprechenden Absorptionsbanden wurden bestimmten Atomgruppen zugeordnet.
  - 5) Es wurde festgestellt, dass in den oben erwähnten Substanzen die im Bereich der Naphtalinbanden liegenden Wellenlängen keine Fluoreszenz erregen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für seine wertvollen Ratschläge und sein stetes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Herrn Prof. D z i e w o n s k i bin ich für die Überlassung der notwendigen Substanzen zum besten Dank verpflichtet.

*Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.*

Eingegangen am 10. Oktober 1932.

F. Śpiewankiewicz.

# Über die Fluoreszenz der Mischung der Cd- und Zn-Dämpfe.<sup>1)</sup>

O fluorescencji mieszaniny par kadmu i cynku.<sup>2)</sup>

## Streszczenie.

Schemat aparatury, którą posługiwałem się przy badaniu fluorescencji mieszaniny par  $Cd$  i  $Zn$ , przedstawia rys. 1. Opis jej podany jest w tekście niemieckim. Fluorescencja mieszaniny par  $Cd$  i  $Zn$ , wzbudzona silnemi źródłami światła, jak iskry pomiędzy różnymi metalami, jest barwy zielono-zółtej: występuje ona już przy temperaturze  $450^{\circ}C$ , potem natężenie jej wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze około  $900^{\circ}C$  staje się słabiej widoczna wskutek silnego promieniowania pieca.

Na rys. 2 (b) jest fotografią fluorescencji par mieszaniny  $Cd$  i  $Zn$ , (a) jest to fluorescencja czystej pary  $Cd$ , występująca w tych samych warunkach. Porównując te dwa zdjęcia, widzimy, że we fluorescencji par mieszaniny  $Cd-Zn$  występuje w dziedzinie długofalowej pasmo ciągłe, o maximum natężenia przypadającym około  $5200 \text{ \AA}$ . Sam wygląd widma oraz krzywe otrzymane zapomocą mikrofotometru samozapisującego wskazują, że widmo to posiada charakter szerokiego pasma ciągłego, rozciągającego się od  $4850-6400 \text{ \AA}$ , w temperaturze  $780^{\circ}C$ . W czystej parze  $Cd$  lub  $Zn$  przy najwyższych nawet gęstościach pasmo to nie występuje. Istnienie jego jest zatem wynikiem łącznej obecności par  $Cd$  i  $Zn$ . Obszar wzbudzenia fluorescencji w mieszaninie  $Cd-Zn$  jest dość szeroki i leży w nadfiolecie.

<sup>1)</sup> Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, September 1932.

<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

W dalszym ciągu pracy zbadano rozkład natężeń w pasmach fluorescencji pary *Cd* i mieszaniny *Cd-Zn*. Pomiary te oparto na widmie lampy wolframowej taśmowej jako porównawczej. Przy pomocy otrzymanych wielkości liczbowych wykreślono krzywe, wyrażające zależność natężenia od długości fali w poszczególnych pasmach (rys. 3).

Kierownikowi Zakładu, Panu Prof. St. Pieńkowskemu, składam prawdziwie serdeczne podziękowanie, za wybór tematu, cenne wskaźówki udzielane mi w czasie tej pracy i okazywaną mi zawsze życzliwość.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.*

Rękopis otrzymany dnia 15 października 1932.

Waring<sup>1)</sup> untersuchte das Spektrum einer Mischung von *Hg*- und *Tl*-Dampf und erhielt Banden von nicht deutlich erkennbarer Feinstruktur, die im Spektrum der einzelnen Metalldämpfe nicht vorkommen. Auf ähnliche Weise erhielt Winars<sup>2)</sup> bei seinen Untersuchungen der Absorptionslinie 2282 Å in einer Mischung von *Cd*- und *Hg*-Dampf ausser der kontinuierlichen *Cd*-Bande noch eine Anzahl verwaschener

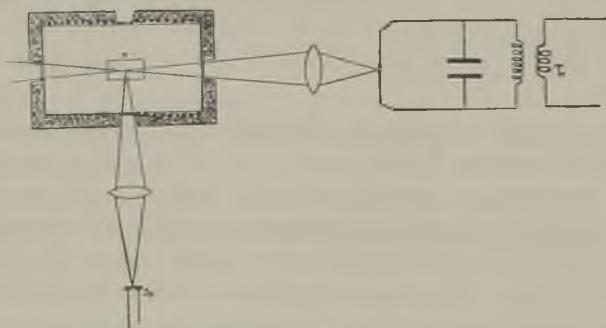


Fig. I.

Linien, die im reinen *Hg*- und *Cd*-Dampf nicht beobachtet wurden. Beide Autoren nehmen an, dass diese Bande dem Molekül *HgTl* bzw. *CdHg* zuzuschreiben sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Fluoreszenz einer Mischung von *Cd*- und *Zn*-Dampf. Zu diesem Zwecke wurde auf

<sup>1)</sup> Phys. Rev. (2) 31, 1109, 1928, Nr. 6.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (7) 7, 565, 1929, Nr. 43.

die in unserem Institut übliche Weise ein zylinderförmiges Quarzgefäß von ca. 6 cm Länge und einem Durchmesser von 3 cm hergestellt, dessen Enden mit planparallelen Quarzfenstern geschlossen waren. In dieses Gefäß wurde vorher dreifach im Vakuum destilliertes Cd und Zn hineindestilliert. Während der Untersuchung blieben die Metalldämpfe stets gesättigt. Die benutzte Apparatur ist in Figur 1 schematisch dargestellt.

Zur Erregung der Fluoreszenz diente das Licht eines kondensierten Funkens zwischen Metallektroden; die Funkenstrecke war an den Sekundärkreis eines Transformators angeschlossen und parallel zur Funkenstrecke war eine Kapazität von über 1000 cm geschaltet. Die mit einer Quarzlinse gesammelte Strahlung wurde durch das Quarzgefäß hindurchgeschickt, das sich in einem elektrischen Ofen befand. Die auf diese Weise erregte Cd-Zn-Dampfmischung wies eine grünlich-gelbe Fluoreszenz auf. Bei Temperatur von  $450^{\circ} C$  ist sie schwach sichtbar (der Dampfdruck bei dieser Temperatur beträgt für Cd 4,6 mm und für Zn 0,9 mm).

Die Intensität der Fluoreszenz wächst mit zunehmender Temperatur und bei  $800^{\circ} C$  ist sie sehr stark. Auch bei noch höheren Temperaturen ist sie deutlich sichtbar trotz der störenden Strahlung des Ofens. Bei höheren Temperaturen, ca.  $900^{\circ} C$ , verkürzt sich das Fluoreszenzbündel bis auf ungefähr 1 cm.

Senkrecht zur Richtung des erregenden Lichtes wurde ein Spektrograph von Leiss mit Glasoptik aufgestellt, dessen Dispersion im Spektralgebiet von  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  20 Å/mm und bei  $\lambda = 5780 \text{ \AA}$  55 Å/mm betrug. Vermittels eines entsprechenden Linsenaggregats wurde das Fluoreszenzbündel auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Die Expositionszeit betrug 3—5 Stunden.

Abb. 2 (b) stellt das Fluoreszenzspektrum der Dampfmischung von Cd und Zn dar, 2 (a) das Spektrum des reinen Cd-Dampfes unter gleichen Bedingungen, 2 (c) die Strahlung des Ofens. Aus dem Vergleich der Aufnahmen (a) und (b) ersieht man, dass im Fluoreszenzspektrum der Cd-Zn-Mischung ausser der von 3800 bis 5100 Å reichenden kontinuierlichen Bande und dem sichtbaren Tripletts 5086, 4800, 4677 Å ( $2^3P_{0,1,2} - 2^3S_1$ )

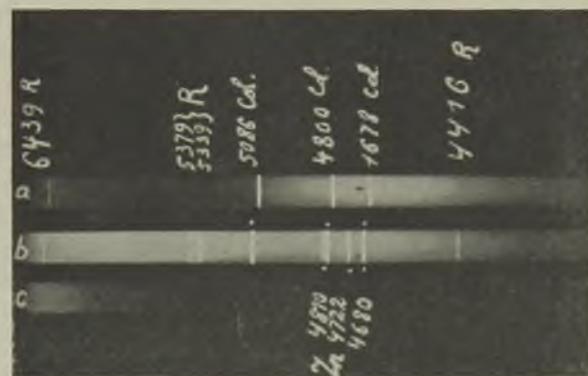


Fig. 2.

des reinen *Cd*-Dampfes, noch eine neue kontinuierliche Bande auftritt. Diese Bande beginnt bei  $4850 \text{ \AA}$  und reicht bis Rot. Am kurzwelligen Ende überdeckt sie sich teilweise mit der *Cd*-Bande. Ausserdem ist das Zinktriplett  $4680, 4722, 4810 \text{ \AA}$  ( $2^3P_{0,1,2} - 2^3S_1$ ) deutlich sichtbar. In reinem *Zn*-Dampf tritt nur eine äusserst schwache Bandenfluoreszenz von etwa  $4000$  bis  $4900 \text{ \AA}$  auf. Daraus folgt, dass die neue Bande durch die gleichzeitige Anwesenheit von Cadmium und Zink im Dampf bedingt ist. Das Erregungsgebiet der *Cd-Zn*-Fluoreszenz ist ziemlich umfangreich, denn sie konnte durch Erregung mit den Funken verschiedener Metalle, wie *Cd*, *Zn*, *Cu*, *Ni*, *Al*, *Bi*, erhalten werden, und zwar für *Cd*-Funken stark, *Cu*- und *Ni*-Funken schwächer, *Zn*-Funken schwach und für *Al*-Funken sehr schwach. Eine ungefähr  $1 \text{ mm}$  dicke Glasplatte, die für Strahlen bis zu  $3200 \text{ \AA}$  durchlässig ist, brachte die Fluoreszenz zum Verschwinden, wenn sie in den Strahlengang des erregenden Lichtes eingesetzt wurde. Eine Benzolschicht, die von  $2800 \text{ \AA}$  an absorbiert, verursachte ebenfalls das Erlöschen der Fluoreszenz. Ein Bromfilter bewirkt eine starke Schwächung der Fluoreszenz, weil er die Intensität der Strahlung unterhalb  $3125 \text{ \AA}$  auf die Hälfte reduziert. In Anbetracht dieser Versuche muss man annehmen, dass das Erregungsgebiet der Fluoreszenz etwa zwischen  $2300$  und  $2150 \text{ \AA}$  liegt.

Mit demselben Quarzgefäß wurde das Absorptionsspektrum der *Cd-Zn*-Mischung untersucht. Zu diesem Zwecke wurde Magnesiumlicht verwendet, dessen kontinuierliches Ultraviolett bis  $2270 \text{ \AA}$  reicht. Das Absorptionsspektrum wurde mit einem Quarzspektrographen von bedeutender Dispersion photographiert. Die Temperatur der Dampfmischung betrug  $900^\circ C$  (der Druck des *Cd*-Dampfes  $2840 \text{ mm}$ , des *Zn*-Dampfes —  $670 \text{ mm}$ ). In der Nähe der *Mg*-Linie  $2852 \text{ \AA}$ , deren Mitte absorbiert war, trat eine Reihe unaufgelöster Banden auf und ausserdem einige sehr schwache, sich von  $\lambda = 3057 \text{ \AA}$  nach Rot erstreckenden Banden.

Ähnliche Banden erhielt J a b l o n s k i für reinen *Cd*-Dampf. Unter den gegebenen Bedingungen sind keine Banden beobachtet worden, die man der *Cd-Zn*-Mischung zuschreiben müsste.

Weiterhin wurde die Intensitätsverteilung innerhalb der einzelnen Banden sowohl der *Cd-Zn*-Mischung, als auch des *Cd*-Dampfes untersucht. Als Vergleichsspektrum diente das Spektrum einer Wolframbandlampe. Die Temperatur des leuchtenden Bandes wurde für verschiedene Stromstärken mit Hilfe eines Pyrometers (nach H o l b o r n - K u r l b a u m, von Siemens) bestimmt. Während der Expositionen betrug die Temperatur  $2100^\circ C$ , die ihr entsprechende Farbtemperatur  $2683^\circ \text{abs}$ . Das Licht dieser Lampe wurde durch ein Stufenfilter von bekannter Durchlässigkeit geschickt und photographiert. Auf Grund der mit Hilfe eines M o l l s c h e n Mikrophotometers erhaltenen Schwärzungskurven des

Spektrums der Wolframlampe wurde die Empfindlichkeit der photographischen Platte für die entsprechenden Wellenlängen bestimmt. Mit Hilfe der Empfindlichkeitskurven und der auf dieselbe Weise erhaltenen Schwärzungskurven der Banden konnte die Intensität für die entsprechenden Wellenlängen der Banden im Verhältnis zum Spektrum der Wolframlampe bestimmt werden. Die endgültigen Zahlenwerte wurden durch Multiplikation der erhaltenen Werte mit den relativen Intensitäten der Wolframlampe für die entsprechenden Wellenlängen erhalten. Auf Grund dieser Zahlenwerte konnten die das Verhältnis zwischen der Intensität und der Wellenlänge der einzelnen Banden darstellenden Kurven gezeichnet werden.

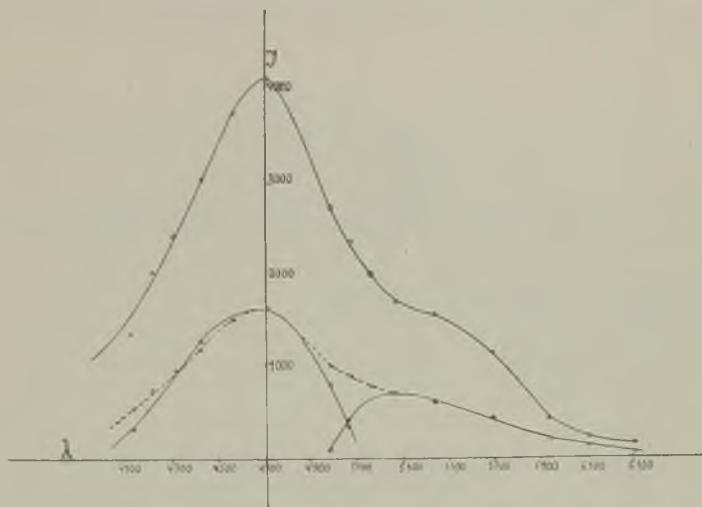


Fig. 3.

Obere Kurve: Fluoreszenz der Mischung der Cd- und Zn-Dämpfe; gestrichelte Kurve: obere Kurve so reduziert, dass ihr Maximum mit dem Maximum der unteren Kurve links (Fluoreszenz des reinen Cd-Dampfes) zusammenfällt; untere Kurve rechts: die neue Fluoreszenzbande.

Die Versuchsbedingungen waren hier folgende: für reinen Cd-Dampf betrug die Temperatur  $780^{\circ} C$  (der ihr entsprechende Dampfdruck ungefähr 830 mm). Für Cd-Zn-Dampfmischung war die Temperatur dieselbe; der Zn-Dampfdruck beträgt 190 mm).

Aus den Intensitätsverteilungskurven ist ersichtlich, dass die Fluoreszenz des Cd-Dampfes durch die Anwesenheit der Zn-Moleküle nicht merklich beeinflusst wird, denn durch Reduzierung der Intensitätskurve (im Gebiete der Cd-Fluoreszenz) für die Cd-Zn-Mischung lässt sie sich mit der reinem Cd entsprechenden Verteilungskurve fast zur Deckung bringen und ihre Maxima sind gegeneinander nicht verschoben.

### Z u s a m m e n f a s s u n g.

Bei Anwendung verschiedener Lichtquellen (*Cd*-, *Zn*-, *Bi*-, *Mg*-, *Al*-, *Fe*-Funken) wurde eine Fluoreszenz der *Cd-Zn*-Dampfmischung festgestellt. Das Spektrum dieser Fluoreszenz besteht aus einer Bande, die sich bei der Temperatur von  $780^{\circ} C$  ungefähr von  $4850 - 6400 \text{ \AA}$  erstreckt.

Es wurde festgestellt, dass das Haupterregungsgebiet der Fluoreszenz zwischen  $2300 - 2150 \text{ \AA}$  liegt.

Auf Grund von mikrophotometrischen Messungen wurde die Intensitätsverteilung in der *Cd-Zn*-Mischung und im reinen *Cd*-Dampf untersucht und festgestellt, dass die Anwesenheit des *Zn*-Dampfes keinen merklichen Einfluss auf den dem reinen *Cd*-Dampf entsprechenden Teil des Spektrums hat.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski möchte ich meinen herzlichsten Dank für die Überlassung dieses Themas und zahlreiche wertvolle Ratschläge aussprechen.

*Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.*

Eingegangen am 15. Oktober 1932.

---

T. Tucholski.

## Analiza termiczna związków wybuchowych<sup>1)</sup>.

*Sur l'analyse thermique des matériaux explosifs<sup>2)</sup>.*

### Résumé.

On a construit un appareil pour effectuer l'analyse thermique des matériaux explosifs. Au moyen de cet appareil on a examiné les températures des transformations et les températures initiales des explosions de quelques picrates métalliques.

Il a été constaté que:

1-o. Les picrates examinés chauffés à une certaine vitesse appropriée, présentent deux phases: dans l'une s'effectue leurs déshydratation et dans la deuxième leur décomposition exothermique qui se termine par l'explosion.

2-o. Les picrates des métaux alcalins, de même que des terres alcalines présentent une certaine dépendance du poids atomique, relativement au nombre atomique de leurs cations dans le tableau périodique des éléments, et la température initiale d'explosion du picrate.

3-o. Les températures des picrates au moment préexplosif sont plus élevées que les températures initiales de leurs explosions.

*Institut de physique médicale de l'Université de Poznań.*

Manuscrit reçu le 31 octobre 1932.

---

W czasie badań nad widmami eksplozji i detonacji pikrynatów<sup>3)</sup> powstało pytanie, jak zachowują się te sole podczas ogrzewania do tempe-

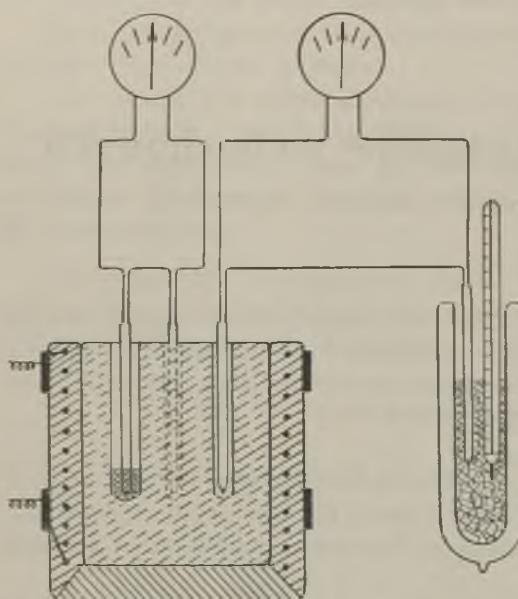
<sup>1)</sup> Travail présenté au VI Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie, en septembre 1932.

<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

<sup>3)</sup> T. Tucholski, Bull. d'Acad. Pol. de Sc. et de L. (A.), 76, 1931.

ratury inicjującej ich wybuch. Wyłoniła się kwestja opracowania aparatury, wytrzymałej na wstrząsy wybuchów i pozwalającej na bezpieczne badanie pikrynanów.

Nie jednokrotnie podczas ogrzewania zachodzą zmiany stanu ciał podgrzewanych, w miarę podnoszenia ich temperatur. Zmiany te, np. topnienie, odwodnienie, przemiany alotropowe, odbywają się w pewnej stałej temperaturze. Temperatury zmian stanu wyznaczamy najczęściej różnymi termometrami rtęciowymi i oporowymi. Przy związkach wybuchowych użycie takich przyrządów nie jest wskazanem z powodu ich inercji, konieczności używania do badań dużej ilości substancji oraz zniszczenia i strat powodowanych wybuchem. Wręcz niemożliwem jest ich stosowanie przy pikrynianach metalicznych, które niekiedy, podgrzewane do temperatury inicjującej, już w ilości 0,1 gr, jak na wa-



Rys. I.

runki laboratoryjne, dają wcale potężne detonacje.

Opracowałem więc metodę, zbliżoną do podanej przez R. Austena<sup>1)</sup> dla badania przemian metali i stopów metalicznych. Polega ona na tem, że pomiary temperatur przemian wykonuje się w elektrycznym piecyku (rys. I), zbudowanym z pełnego bloku miedzianego, w którym są wywiercone trzy wgłębienia.

Wgłębienia te są rozmieszczone symetrycznie względem środka pieca. W szerszym wgłębieniu umieszcza się związek wybuchowy razem z zanurzonem w nim spojeniem termopary, mierzącej temperaturę związku względem grzejącego pieca. Temperaturę pieca mierzy się drugą termoparą względem topniejącego lodu. Momenty odwodnienia pikrynatu, jego topnienia, przebieg rozkładu egzotermicznego, w takim układzie zaznaczają się mniej lub więcej silnemi prądami termoelektrycznymi termopary, umieszczonej w badanym związku. Do moich badań używałem termopary Cu-konstantan. Prądy termoelektryczne mierzyłem galwano-

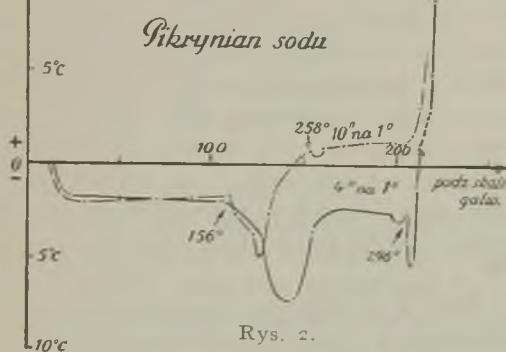
<sup>1)</sup> R. Austen, Proc. Inst. of mech. Engin. 35, 1899.

metrami lusterkowemi. Czułość pomiaru w granicy  $0^{\circ}$ – $350^{\circ} C$  wynosiła  $0,1^{\circ} C$  przy użyciu do 0,02 gr substancji. Piec był grzany prądem elektrycznym.

Oznaczmy teraz przez  $t_p^o$  temperaturę pieca, przez  $t_{zw}^o$  temperaturę ogrzewanego związku, wtedy:

$$\Delta t^o = t_{zw}^o - t_p^o$$

będzie oznaczało temperaturę związku względem pieca. Odcinajmy teraz na osiach rzędnych wartości  $\Delta t^o$ , a na osi odciętych  $t_p^o$ :



Rys. 2.

w pewnych miejscach utworzonej w ten sposób krzywej otrzymamy załamania, wskazujące na zachodzącą przemianę. Wystąpią więc załamania, odpowiadające temperaturze oddzielenia się wody krystalizacyjnej, temperaturze topnienia, temperaturze przejścia, od której

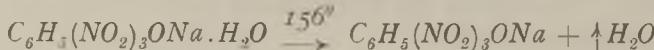
rozpoczyna się egzotermiczny rozkład pikrynu i, wreszcie, krzywa zakończy się w miejscu, odpowiadającym temperaturze wybuchu.

Konkretnym przykładem, ilustrującym powiedziane, posłużą wyniki otrzymane tymczasowo dla pikrynu sodu (rys. 2) i pikrynu baru (rys. 3). Na rysunkach tych na osi odciętych oznaczam temperaturę  $t_p^o$  w podziałkach skali galwanometru, a na osi rzędnych  $\Delta t^o$  w stopniach  $C$ . Przyglądając się długokreskowanej krzywej ogrzewania pikrynu sodu widzimy, że z chwilą rozpoczęcia ogrzewania temperatura pikrynu jest nieco niższą od temperatury pieca. Przyczyną tego jest opóźnienie w ogrzewaniu spojenia termopary, zanurzonego w pikry-



Rys. 3.

nianie, na skutek słabego przewodnictwa cieplnego pikrynanu. W temperaturze  $156^{\circ}C$  występuje załamanie, spowodowane zachodzącym odwodnieniem pikrynanu: pikrynan sodu jednowodny przechodzi w bezwodny:



Po wyparowaniu oddzielonej wody krystalizacyjnej temperatura pikrynanu zbliża się do temperatury pieca, by w  $296^{\circ}C$  znów zaznaczyć zachodzące topnienie pikrynanu. Obok omówionej krzywej na tymże rysunku znajduje się druga, drobnokreskowana. Krzywa ta ujmuje wyniki, jakie otrzymałem przy wolniejszym ogrzewaniu pikrynanu. Gdy szybkość grzania w pierwszym przypadku wynosiła 4 sek/stopień, to w drugim 10 sek/stopień. Ogólny charakter tej krzywej niewiele odbiega od pierwszej, lecz od temperatury, wynoszącej około  $200^{\circ}C$ , urodził się egzotermiczny rozkład pikrynanu. Na skutek wydzielanego przezeń ciepła a wolniejszego ogrzewania pikrynanu, temperatura pikrynanu była wyższą od temperatury pieca. Rozkład taki napewno zachodzi i przy dużych szybkościach grzania pikrynanów, lecz wówczas zostaje przez nie maskowany.

Krzywa grzania pikrynanu baru w porównaniu z pikrynanem sodu ma jeszcze więcej załamań, mianowicie w temperaturach  $53^{\circ}, 63^{\circ}, 100,2^{\circ}$  i  $196,5^{\circ}C$ . Ponieważ pikrynan baru posiada aż 5 krystalizacyjnych cząsteczek wody, widocznie oddziela się ona kilku etapami.

Opisany sposobem zbadałem dotychczas pikryniany metali alkalicznych, a więc litu, sodu, potasu, rubidu i cezu, wapniowców — wapnia, strontu i baru, pikryniany ołowiu, miedzi i srebra. Otrzymałem dla nich wyniki jakościowo nie różniące się od opisanych.

Przechodząc do omówienia temperatury inicjującej wybuch stwierdziłem, że nie jest ona wielkością stałą, lecz, podobnie jak to zaznaczają G. Tammanni i C. Kröger<sup>1)</sup>, zależy od szybkości grzania, stopnia rozdrobnienia, wielkości badanej próbki, wielkości kryształów itp. czynników, mogących obniżyć lub podwyższyć jej wielkość nawet o kilkadziesiąt stopni.

Zależność między wielkością temperatury inicjującej wybuch pikrynanu a ciężarem atomowym metalu, będącego katjonem pikrynanu, zbadana w możliwie identycznych warunkach doświadczalnych, wyrażają wykresy na rys. 4., w których temperatura ta jest funkcją liczby porządkowej pierwiastków z tablicy układu Mendelewa-Moseleya. Widzimy, że wielkość temperatury inicjującej maleje od litu do sodu, następnie rośnie przez potas do rubidu, by dalej opaść gwał-

<sup>1)</sup> G. Tammanni C. Kröger ZS. f. ang. und anorg. Chemie 169, 1, 1928.

townie dla cezu. W układzie perjodycznym potasowi, rubidowi i cezowi odpowiada szereg: wapń, stront i bar. W tej grupie zachodzi podobnie wzrost temperatury inicjującej od wapnia do strontu i następnie jej obniżenie u baru. Z wykresów widać, że temperatura samych pikrynanów (krzywe ciągłe) w momencie przedwybuchowym jest wyższą od temperatury inicjującej (krzywe kreskowane). Zachodzi zjawisko podobne do obserwowanego u nitrogliceryny przez W. O. Snellinga i C. S. Storna<sup>1)</sup> oraz u tetranitroaniliny przez S. Micewicza i K. Majkowskiego<sup>2)</sup>.

Streszczając wyniki, widzimy, że:

1, używając odpowiednio skonstruowanej aparatury można zapomocą analizy termicznej badać temperatury przemian związków wybuchowych, przy użyciu ich w minimalnej ilości;

2, badane pikrynany, ogrzewane z pewną dobraną szybkością, wykazują dwie fazy — w jednej zachodzi ich odwadnianie, a w drugiej egzotermiczny rozkład kończący się wybuchem;

3, pikrynany metali alkalicznych oraz wapniowców wykazują pewną zależność między ciężarem atomowym, względnie liczbą porządkową, ich katjonu w układzie perjodycznym pierwiastków a temperaturą inicjującą wybuch pikrynanu;

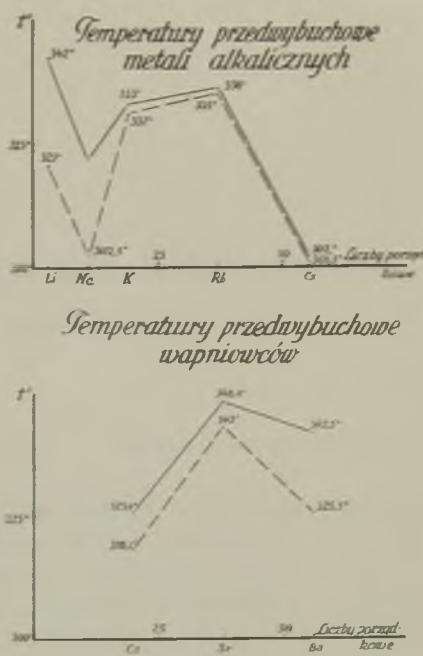
4, temperatury pikrynanów w momencie przedwybuchowym są wyższe od temperatury inicjującej ich wybuch.

*Zakład Fizyki Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Poznańskiego.*

Rękopis otrzymany dn. 31 października 1932.

<sup>1)</sup> W. O. Snelling i C. Storn, ZS. f. ges. Schiess- und Sprengstoffw. S. 1, 1913.

<sup>2)</sup> S. Micewicz i K. Majkowski, ZS. f. ges. Schiess- und Sprengstoffw. S. 432, 1928.



Rys. 4.



*Marja Domaniewska-Kriiger.*

## **Über die Resonanzserien des Bleidampfes.<sup>1)</sup>**

*Serje rezonansowe pary ołówia. <sup>2)</sup>*

### **Streszczenie.**

Tematem tej pracy było otrzymanie i zbadanie cząsteczkowego widma rezonansowego pary ołówia.

Lampę rtęciową, która była źródłem światła wzbudzającego, oraz kwarcowe naczynko, zawierające badany ołów, umieszczono w pięciu elektrycznym równolegle do jego ścianek. Spektrograf szklany, użyty do badania wzbudzonej fluorescencji, posiadał w dziedzinie długości fali 4358 Å dyspersję 20 Å/mm, zaś w dziedzinie 5461 Å — 50 Å/mm.

Na kliszach widoczne są dwie serje prążków: jedna, wzbudzona przez prążek *Hg* o długości fali 4358,3 Å; druga, słabsza, wzbudzona przez prążek *Hg* 5461,0 Å.

Długości fal prążków, występujących w serjach, oraz częstotliwości są podane w tablicach I i II (str. 359 i 361).

W serjach tych stwierdzono występowanie dwójk rotacyjnych oraz licznych prążków dodatkowych; wzory seryjne podano na str. 360.

Na podstawie różnic częstotliwości w dwójkach obliczono wartości liczb kwantowych rotacyjnych, odpowiadających serjom badanym.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.*

Rękopis otrzymany dn. 5 listopada 1932.

---

<sup>1)</sup> Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, im September 1932.

<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

Das Thema der Resonanzfluoreszenz des *Pb*-Dampfes wurde bisher nicht viel behandelt. Die Atomresonanz einiger Elemente, u. a. auch die des Bleis hat Terenin untersucht. Die Bleimolekülresonanz ist bisher nicht untersucht worden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erhaltung und Untersuchung des *Pb*-Molekülresonanzspektrums.

#### Apparatur und Versuchsmethode.

Die Ausführung der Arbeit bedingte gewisse Schwierigkeiten. Der kleine Druck des Bleidampfes (bei der Temperatur von  $900^{\circ} C$  — ca.

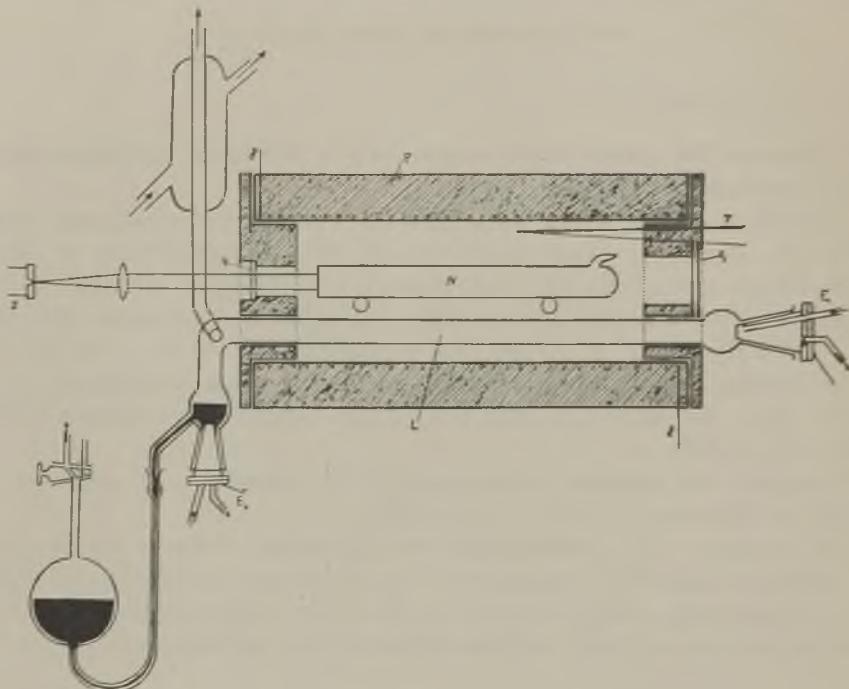


Fig. 1.

0,4 mm) erforderte die Anwendung hoher Temperaturen, auch war eine starke Lichtquelle erforderlich. Deshalb musste die Quecksilberlampe, die zur Erregung der Resonanzfluoreszenz diente, möglichst nahe des Gefäßes angebracht werden. Die in dieser Arbeit benutzte Apparatur stellt Fig. 1. dar.

Das zylindrische Quarzglasgefäß *N* (von 26 cm Länge und 3 cm Durchmesser) war an einem Ende mit einem planparallelen Fenster versehen. Nach entsprechender Vorbereitung des Gefäßes wurde das

zu untersuchende Blei aus einem Seitenbehälter hineindestilliert. Nachher wurde das Gefäß abgeschmolzen, wobei ein Kältebad aus flüssiger Luft angewandt wurde, um das Eindringen des Quecksilberdampfes aus den Pumpen ins Gefäß zu verhindern. Als Lichtquelle diente eine horizontale Quecksilberlampe  $L$  von grosser Leistung (10—12 Amp., 120 Volt). Die Lampe sowie das Quarzglasgefäß wurden in einem elektrischen Ofen  $P$  untergebracht, parallel zueinander und zu der Längsrichtung des Ofens. Die Entfernung zwischen der Lampe und dem Gefäß war nicht viel grösser, als der Durchmesser der Quarzrippen, auf welchen das Gefäß sich im Innern des Ofens stützte (ca. 1 cm). Die Temperatur innerhalb des Ofens wurde mit Hilfe eines Thermoelementes  $T$  gemessen. Der benutzte Glasspektrograph hatte eine Dispersion von 20 Å/mm bei der Wellenlänge 4358 Å und 50 Å/mm bei 5461 Å. Die Intensität der Resonanzstrahlung bei der Temperatur von ca. 900° C war so bedeutend, dass eine Expositionszeit von 3—4 Stunden vollkommen ausreichte; bei Temperaturerniedrigung nahm die Intensität ab.

Tabelle I.

Die durch die  $Hg$ -Linie 4358,3 Å erregte Resonanzserie.

Ord-nungs-zahl	$\lambda$ Luft	$\nu_{vac}$ beob.	$\Delta \nu$	$\nu_{vac}$ ber.
—3	4 131,0 Å	24 200,2 $\text{cm}^{-1}$		24 201 $\text{cm}^{-1}$
—2	4 204,2	23 778,3		23 778
—1	4 279,7	23 359,4		23 356
0	4 358,6	22 936,5		22 935
1	4 434,9	22 541,9	25,9 $\text{cm}^{-1}$	22 516
	4 440,0	22 516,0		
2	4 518,7	22 123,8	25,4	22 098
	4 523,9	22 098,4		
3	4 610,8	21 681,9		21 682
4	4 696,0	21 288,5	23,1	21 263
	4 701,1	21 265,4		
5	4 788,3	20 878,2	24,4	20 853
	4 793,9	20 853,8		
6	4 884,5	20 467,0	23,9	20 441
	4 890,2	20 443,1		

### E r g e b n i s s e .

In den Aufnahmen tritt die durch die Linie 4358 Å erregte Resonanzserie deutlich auf; eine andere dagegen, die durch die Linie 5461 Å erregt wird, ist viel schwächer sichtbar.

Das Auftreten dieser Serien beweist, dass im Dampf stabile *Pb*-Moleküle anwesend sind. Beide Serien sind Dublettserien. Die Intensität der einzelnen Serienglieder vermindert sich bedeutend, je mehr die Entfernung von der erregenden Linie wächst. In der ersten Serie wurden 6 positive und 3 negative Glieder, in der zweiten 5 und 2 Glieder ausgemessen.

Ausser Rotationsdubletten treten noch mehrere Zusatzlinien von geringerer Intensität, als die der Dublettserien, auf.

Eine visuelle Abschätzung der Intensitätsverhältnisse in den Dubletten dieser Serie zeigt, dass im allgemeinen die langwelligen Komponenten stärker sind, als die kurzwelligen. In den einzelnen Gliedern dieser Serie, wie auch in der Serie 5461 Å, entspricht in den Dubletten die langwelligere Linie der erregenden.

Die Serienformel für die durch  $\lambda$  4358,3 Å erregte Serie ist:

$$\nu = 23145,6 - 420,6 \left( p + \frac{I}{2} \right) + 0,7 \left( p + \frac{I}{2} \right)^2 ; \\ p = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \dots$$

Die nach dieser Formel berechneten Wellenzahlen sind in der fünften Vertikalreihe der Tabelle I angegeben.

Die Serienformel für die durch  $\lambda$  5461 Å angeregte Serie ist:

$$\nu = 18523,9 - 420,5 \left( p + \frac{I}{2} \right) + 1,15 \left( p + \frac{I}{2} \right)^2 ; \\ p = -2, -1, 0, 1, 2 \dots$$

Die Dublettlinien dieser Serie weisen keine merkbaren Differenzen der Intensität auf. Die angegebenen Wellenlängen der Linien sind nach der Hartmannschen Formel, die Koeffizienten in den Serienformeln nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die obigen Angaben ermöglichen die Bestimmung der den untersuchten Serien entsprechenden Rotationsquantenzahlen.

Wie bekannt, beträgt der Dublettabstand  $\Delta \nu = \frac{\hbar}{2\pi^2 I} \left( m' + \frac{I}{2} \right)$

wobei  $\hbar$  die Plancksche Konstante,  $I$  — das Trägheitsmoment des *Pb*-Moleküls und  $m'$  — die Rotationsquantenzahl des erregten Moleküls bedeutet.

Tabelle II.

Die durch die  $Hg$ -Linie  $5461 \text{ \AA}$  erregte Resonanzserie.

Ordnungszahl	$\lambda$ Luft	$\nu_{\text{vac}}$ beob.	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{vac}}$ ber.
-2	5 209,1 $\text{\AA}$	19 191,6 $\text{cm}^{-1}$	33,8 $\text{cm}^{-1}$	19 157 $\text{cm}^{-1}$
	5 218,3	19 157,8		
-1	5 325,7	18 771,4	34,1	18 734
	5 335,4	18 737,3		
0	—	—	—	—
+1	5 459,8	18 310,3	—	18 314
+2	5 575,1	17 931,7	32,7	17 896
	5 585,3	17 899,0		
+3	5 707,6	17 515,4	34,3	17 480
	5 718,8	17 481,1		
+4	—	—	—	—
+5	5 989,8	16 690,2	36,7	16 655
	6 003,0	16 653,5		
+6	6 139,6	16 283,0	38,4	16 246
	6 154,1	16 244,6		
+7	6 296,9	15 876,2	35,4	15 839
	6 311,0	15 840,8		

Das Trägheitsmoment des Moleküls lässt sich auf Grund der Ergebnisse der optischen und röntgenographischen Messungen für andere Moleküle ungefähr berechnen. Aus den erwähnten Messungen geht hervor, dass der Abstand zwischen den Molekülatomen im Gaszustand im allgemeinen etwas kleiner, als der der Kristallatome ist.

Für Blei beträgt der kleinste Abstand der Kristallatome  $3,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Daraus folgt  $I = 1,71 \cdot 10^{-37} \text{ gr cm}^2$ .

Die durchschnittlichen  $J$ -Werte in den untersuchten Serien sind:

$$\lambda = 4358,3 \text{ \AA}, \quad \Delta\nu = 24,4 \text{ cm}^{-1}, \quad (1)$$

$$\lambda = 5461,0 \text{ \AA}, \quad \Delta\nu = 35,0 \text{ cm}^{-1}. \quad (2)$$

Das Einsetzen obiger Werte ergibt

für die Serie (1)  $m' = 377$ .

„ „ „ „ (2)  $m' = 541$ .

Aus dem Äquipartitionsgesetz der Energie folgt für  $900^\circ C$  die Rotationsquantenzahl  $m = 225$ .

Man sieht also, dass man die hier erhaltenen Serien nicht den im Normalzustand, sondern den in höheren Rotationszuständen befindlichen Molekülen zuschreiben müsste. In Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Zuordnung der einzelnen Linien den entsprechenden Seriengliedern und des Auftretens einer ganzen Reihe von Zusatzlinien, ist es schwer, weiter gehende Schlüsse zu ziehen.

Die möglichen Messfehler bei der Ausmessung der Wellenlängen betragen ca. 1 Å für die Serie 4358,3, etwa 2 Å für die Serie 5461 Å.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde die Resonanzstrahlung des  $Pb_2$ -Dampfes erhalten.
2. Es wurde festgestellt, dass neben den Rotationsdubletten, die verschiedene Frequenzdifferenzen besitzen, noch zahlreiche Zusatzlinien auftreten.
3. Es wurden Formeln für die auftretenden Serien angegeben.
4. Auf Grund der Frequenzdifferenzen in den Dubletten wurden die den untersuchten Serien entsprechenden Werte der Rotationsquantenzahlen berechnet.

Es sei mir erlaubt, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für die Überlassung des Themas und für die wertvollen Ratschläge und Weisungen während der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

*Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.*

Eingegangen am 5. November 1932.

---

S. Szczeniowski.

## Zur Frage des Übergangs der Elektronen in das Gebiet der negativen Energiewerte.<sup>1)</sup>

Prawdopodobieństwo przejścia elektronu do obszaru ujemnej energii.<sup>2)</sup>

### Streszczenie.

Celem pracy niniejszej jest efektywne obliczenie dla jednowymiarowego ruchu elektronu prawdopodobieństwa przejścia do obszaru ujemnej energii całkowitej, przy założeniu, że zmiana energii potencjalnej w obszarze przejściowym odbywa się w sposób ciągły.

W pierwszej części pracy zostają znalezione przybliżone asymptotyczne wyrażenia na Diracowskie funkcje falowe dla problemów jednowymiarowych, w których potencjał elektrostatyczny dany jest przez dowolną funkcję ciągłą. Wyrażenia te otrzymuje się przez zastosowanie do równań falowych D i r a c a metody W e n t z l a - B r i l l o u i n a, stosowanej dotychczas tylko do równania S c h r ö d i n g e r a. Zostaje przytem wykazane, w jaki sposób należy łączyć ze sobą przybliżone wyrażenia, ważne w różnych obszarach, tak, aby odpowiadały one jednemu i temu samemu ścisłemu rozwiązyaniu równania D i r a c a. Używa się w tym celu metody, wzorowanej na analogicznej pracy K r a m e r s a, odnoszącej się do równania falowego S c h r ö d i n g e r a.

Otrzymane wzory ogólne zostają w drugiej części pracy zastosowane do interesującego nas tutaj zagadnienia przejścia elektronu do obszaru ujemnej energii całkowitej, przy założeniu, że w obszarze przejściowym energia potencjalna dana jest przez dowolną niemalejącą funkcję ciągłą. Aby uzyskać przejście elektronu do obszaru energii ujemnej, musimy w obszarze przejściowym zwiększyć jego energię potencjalną przynajmniej o  $zmc^2$ . Rachunek, przeprowadzony przy pomocy przybliżonych asymptotycznych wyrażeń na funkcje falowe, uzyskanych w pierwszej części pracy, prowadzi do wzoru, z którego wynika, że szukane prawdo-

<sup>1)</sup> Vorgetragen bei der VI. Tagung der Poln. Physiker in Warschau, Sept. 1932.

<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

podobieństwo przejścia osiąga tylko wówczas wartości nie znikomo małe, gdy energia potencjalna elektronu wzrasta w obszarze przejściowym o  $2mc^2$  na odcinku, porównywalnym z  $\hbar/mc$ . Wynik ten potwierdza przypuszczenie, wypowiedziane przez Bohra i zgadza się z rezultatami, otrzymanymi przez Solomoną.

*Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu J. Kaz. we Lwowie.*

Rękopis otrzymany dn. 7 listopada 1932.

Wie bekannt, wurde zuerst von O. Klein gezeigt,<sup>1)</sup> dass die Schwierigkeiten, die mit der Existenz der negativen Energiezustände in der relativistischen Wellenmechanik zusammenhängen, schon im einfachen Falle des Elektronendurchgangs durch einen Potentialsprung deutlich zutage treten. Bei genügend hohem Potentialsprung erhält man eine unerwartet hohe Wahrscheinlichkeit für den Übergang der Elektronen in das Gebiet der negativen Energiewerte.

Der Umstand, dass der Durchlasskoeffizient einer Potentialschwelle in diesem Falle so hohe Werte annehmen kann, hat Bohr zu der Vermutung veranlasst, dass solche Werte nur durch die Annahme eines unstetigen Potentialsprungs, d. h. einer unendlich hohen Feldstärke, bedingt sind. Man sollte, nach Bohr, im allgemeinen nur dann nicht verschwindend kleine Übergangswahrscheinlichkeiten erwarten, wenn der Potentialanstieg so steil ist, dass die Potentialenergie des Elektrons auf einer Strecke von der Größenordnung  $\hbar/mc$  um Beträge ansteigt, die mit seiner Ruhenergie  $mc^2$  vergleichbar sind.

Die genaue Durchrechnung des Falles, wo die Potentialenergie des Elektrons in dem Schwellengebiet linear ansteigt, d. h. das elektrische Feld homogen ist, wurde von F. Sauter<sup>2)</sup> sowie von dem Verfasser<sup>3)</sup> gegeben. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind mit der Vermutung Bohrs im Einklang. Der Durchlasskoeffizient ergibt sich gleich  $e^{-\frac{4}{3}\pi} = D$ , wo  $k = \sqrt{\frac{2mc}{\hbar eF}}$  ( $F$  – die elektrische Feldstärke), oder, wenn  $F$  in Volt/cm angegeben wird,  $k = \frac{1,15 \cdot 10^8}{\sqrt{F}}$  ist. Man sieht, dass man merkliche Werte von  $D$  nur für Feldstärken, die mindestens von der Größenordnung  $10^{15} \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  sind, bekommt, da für solche Feldstärken

<sup>1)</sup> O. Klein, ZS. f. Phys. 53, 157, 1929.

<sup>2)</sup> F. Sauter, ZS. f. Phys. 69, 742, 1931.

<sup>3)</sup> S. Szczeniowski, C. R. Soc. Pol. de Phys. V, 215, 1931; ZS. f. Phys. 73, 553, 1931.

$k^2$  mit  $\tau$  vergleichbar wird. Dann ist wirklich  $\frac{heF}{mc}$  vergleichbar mit  $4\pi^2 mc^2$ , d. h. der Potentialenergieanstieg wird auf einer Strecke von der Comptonwellenlänge mit  $mc^2$  vergleichbar. Ein analoges Resultat erhielt F. Sauter<sup>1)</sup> auch für den Fall, wo die Potentialenergie gemäss der Formel  $P = \frac{P_0}{2} \operatorname{tgh} \frac{ax}{2}$  ansteigt.

Man kann die Frage der Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen in das Gebiet der negativen Energiewerte noch von einem anderen Standpunkt aus betrachten. Schrödinger<sup>2)</sup> hat gezeigt, dass jeder der Operatoren, die in den Gleichungen der relativistischen Wellenmechanik auftreten, in zwei Teile zerspalten werden kann, die er „gerade“ und „ungerade“ nennt. Die Anwendung der geraden Operatoren führt nur zu Übergängen von positiven zu positiven, oder von negativen zu negativen Energiezuständen. Die ungeraden Operatoren dagegen, und nur diese, vermitteln Übergänge von positiven zu negativen Energiezuständen oder umgekehrt. Die oben zitierten Ergebnisse der Rechnungen für  $P = eFx$  und  $P = \frac{P_0}{2} \operatorname{tgh} \frac{ax}{2}$  zeigen, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten für ungerade Teile der entsprechenden Operatoren nur bei sehr starken Feldintensitäten nicht verschwindend kleine Werte erreichen. Der Bohrschen Vermutung nach sollte dasselbe für alle Operatoren gelten. J. Solomon<sup>3)</sup> hat unlängst den Beweis dieser Behauptung erbracht. Er gibt aber den Gang der Beweisführung nicht an.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die angenäherte Brillouin-Wentzsche Methode der Berechnung der Wellenfunktion im eindimensionalen Falle auf die Diracsche Wellengleichung angewandt. Mittels der erhaltenen Formeln wird dann der Durchlasskoeffizient der beliebig gestalteten Potentialenergieschwelle für den Übergang der Elektronen in das Gebiet der negativen Energiezustände berechnet. Das Ergebnis der Rechnung weist volle Übereinstimmung mit der Bohrschen Vermutung und dem Resultat von Solomon auf. Übrigens kann man mit Hilfe dieser angenäherten Ausdrücke die Durchlasskoeffizienten der beliebig gestalteten und beliebig hohen Potentialschwellen bei Anwendung der Diracschen Wellengleichung berechnen, in der Weise, wie es N. H. Frank und L. A. Young<sup>4)</sup> mit Hilfe der Schrödingerschen Wellengleichung getan haben.

<sup>1)</sup> F. Sauter, ZS. f. Phys. 73, 547, 1931.

<sup>2)</sup> E. Schrödinger, Berl. Ber. 1931, 63.

<sup>3)</sup> J. Solomon, J. de Phys. 2, 321, 1931, (VII S.).

<sup>4)</sup> N. H. Frank und L. A. Young, Phys. Rev. 38, 80, 1931.

Es soll also die Dirac'sche Wellengleichung im eindimensionalen Falle betrachtet werden. Das Elektron befindet sich im elektrischen Felde, seine Potentialenergie sei gleich  $P(x)$ , wobei  $P(x)$  eine stetige Funktion von  $x$  sein soll. Die Dirac'sche Gleichung hat in diesem Falle folgende Form:

$$\left[ \frac{W - P(x)}{c} + \alpha_1 \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dx} + \alpha_4 mc \right] \psi(x) = 0. \quad (1)$$

Es genügt hier für  $\alpha_1$  und  $\alpha_4$  zweireihige Matrizen einzusetzen, die die Beziehung  $\alpha_1 \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_1 = o$  erfüllen. Man kann dann

$$\alpha_1 = \begin{vmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{vmatrix}, \quad \alpha_4 = \begin{vmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{vmatrix} \quad (2)$$

setzen. Es sind also zwei Differentialgleichungen erster Ordnung zu lösen:

$$\begin{aligned} \frac{W - P(x)}{c} \psi_1 + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d\psi_1}{dx} + mc\psi_2 &= 0, \\ \frac{W - P(x)}{c} \psi_2 - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d\psi_2}{dx} + mc\psi_1 &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Durch Elimination von  $\psi_1$  bzw.  $\psi_2$  bekommt man daraus:

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \left\{ \left[ \frac{W - P(x)}{c} \right]^2 - m^2 c^2 + \frac{\hbar}{2\pi i c} \frac{dP(x)}{dx} \right\} \psi_1 = 0, \quad (4')$$

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \left\{ \left[ \frac{W - P(x)}{c} \right]^2 - m^2 c^2 - \frac{\hbar}{2\pi i c} \frac{dP(x)}{dx} \right\} \psi_2 = 0. \quad (4'')$$

Man kann leicht angeneherte asymptotische Lösungen dieser Gleichungen mittels der Brillouin-Wentzel'schen Methode erhalten. Man setzt nämlich:

$$\psi_1 = e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \left( S_0 + \frac{\hbar}{2\pi i} S_1 + \dots \right)}. \quad (5)$$

Die Gleichung (4') ergibt dann, indem man die Koeffizienten gleicher Potenzen von  $\frac{h}{2\pi i}$  in Betracht zieht:

$$\begin{aligned} \frac{dS_0}{dx} &= \pm \sqrt{\left[ \frac{W - P(x)}{c} \right]^2 - m^2 c^2}; \\ S_1 &= -\frac{i}{2} \ln \frac{dS_0}{dx} \pm \int \frac{P'(x) dx}{\sqrt{\left[ \frac{W - P(x)}{c} \right]^2 - m^2 c^2}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Dieselben Formeln gelten auch für  $\psi_2$ , man muss nur im Ausdruck für  $S_1$  die Vorzeichen  $\mp$  anstatt  $\pm$  vor dem Integralzeichen setzen. Dabei ist zu beachten, dass der Ausdruck (5) sowie der entsprechende Ausdruck für  $\psi_2$  von asymptotischem Charakter sind, genau so, wie die analogen Ausdrücke im Schrödingerischen Falle<sup>1)</sup>.

Das hier gebrauchte Näherungsverfahren gilt nur dann, wenn  $\frac{h}{2\pi c} \frac{dP(x)}{dx}$  klein gegen  $m^2c^2$  ist. Da

$$\frac{dP(x)}{dx} = eF(x)$$

ist, wobei  $F(x)$  die elektrische Feldstärke im Punkte  $x$  bedeutet, so sieht man, dass das benutzte Näherungsverfahren nur dann gilt, wenn

$$\frac{eF(x) \cdot h}{2\pi mc} \ll mc^2$$

ist, m. a. W., wenn der Anstieg der Potentialenergie auf einer Strecke von der Comptonwellenlänge klein gegen die Ruhenergie des Elektrons ist.

Man ersieht auch leicht, dass für die unmittelbaren Umgebungen derjenigen Punkte, welche die Gleichungen

$$(7) \quad \left[ \frac{W - P(x)}{c} \right]^2 = m^2c^2 \quad \text{und} \quad \frac{W - P(x)}{c} = o \quad (8)$$

erfüllen, die Formel (5) ihre Bedeutung verliert. Für die Punkte, welche der Gleichung (7) entsprechen, werden  $\psi_1$  und  $\psi_2$  unendlich. In der unmittelbaren Umgebung der Punkte, welche die Gleichung (8) erfüllen, kann man  $\psi_1$  und  $\psi_2$  von diesen Punkten aus in Potenzreihen entwickeln, unter der Voraussetzung, dass auch  $P(x)$  in der Umgebung dieser Punkte sich durch eine Taylorsche Reihe darstellen lässt. Man sieht dann gleich, dass die asymptotischen Formeln an diesen Stellen nicht gelten.

Es sollen nun die zwei folgenden Fälle unterschieden werden:

$$(a) \quad \left[ \frac{W - P(x)}{c} \right] > m^2c^2 \quad \text{und} \quad (b) \quad \left[ \frac{W - P(x)}{c} \right] < m^2c^2.$$

Fall (a). Aus den Formeln (6) erhält man:

$$\psi_1 = \frac{e}{V\chi^{2-\frac{1}{2}}} \frac{\pm \frac{2\pi imc}{\hbar} \int \sqrt{\chi^2 - 1} dx}{(\chi + \sqrt{\chi^2 - 1})^{\frac{1}{2}}}, \quad (9)$$

<sup>1)</sup> A. Zwaan, Intensitäten im Ca-Funkenspektrum, Diss. Utrecht, 1929, S. 33.

$$\psi_2 = \frac{e^{\pm \frac{2\pi imc}{\hbar} \int \sqrt{\chi^2 - 1} dx}}{\sqrt{\chi^2 - 1}} (\chi + \sqrt{\chi^2 - 1})^{\pm \frac{i}{2}}, \quad (9')$$

wo

$$\frac{W - P(x)}{mc^2} = \chi$$

gesetzt ist. Da dann, wie aus den Gleichungen (3) folgt,

$$\begin{aligned}\psi_2 &= -(\chi \pm \sqrt{\chi^2 - 1}) \psi_1, \\ \psi_1 &= -(\chi \mp \sqrt{\chi^2 - 1}) \psi_2\end{aligned} \quad (10)$$

ist, findet man leicht als erstes angenähertes Lösungspaar:

$$\begin{aligned}\psi_1^{(I)} &= C_1 \frac{e^{\frac{2\pi imc}{\hbar} \int \sqrt{\chi^2 - 1} dx}}{\sqrt{\chi^2 - 1}} (\chi + \sqrt{\chi^2 - 1})^{\frac{i}{2}}, \\ \psi_2^{(I)} &= -C_1 \frac{e^{\frac{2\pi imc}{\hbar} \int \sqrt{\chi^2 - 1} dx}}{\sqrt{\chi^2 - 1}} (\chi + \sqrt{\chi^2 - 1})^{-\frac{i}{2}},\end{aligned} \quad (11)$$

während das zweite, wie unmittelbar aus den Gleichungen (3) gefolgert werden kann, durch

$$\psi_1^{(2)} = \psi_2^{(I)*}, \quad \psi_2^{(2)} = \psi_1^{(I)*} \quad (12)$$

gegeben ist.

Fall (b). Da dann  $\chi^2 < 1$  ist, findet man:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{e^{\pm \frac{2\pi imc}{\hbar} \int \sqrt{1-\chi^2} dx}}{\sqrt{1-\chi^2}} e^{\pm \frac{i}{2} \arcsin \chi}, \\ \psi_2 &= \frac{e^{\pm \frac{2\pi imc}{\hbar} \int \sqrt{1-\chi^2} dx}}{\sqrt{1-\chi^2}} e^{\pm \frac{i}{2} \arcsin \chi}.\end{aligned} \quad (13)$$

Indem man beachtet, dass

$$i \arcsin \chi = \ln(i\chi + \sqrt{1-\chi^2}) \quad (14)$$

ist, findet man leicht mit Hilfe der Gleichungen (3) zwei folgende Lösungspaare:

$$\begin{aligned}\psi_1^{(1)} &= C_2 \frac{\frac{2\pi mc}{\hbar} \int \sqrt{r - \chi^2} dx - \frac{i}{2} \arcsin \chi}{\sqrt{r - \chi^2}} e, \\ \psi_2^{(1)} &= C_2 \frac{\frac{2\pi mc}{\hbar} \int \sqrt{r - \chi^2} dx - \frac{i}{2} \arcsin \chi}{\sqrt{r - \chi^2}} e\end{aligned}\quad (15)$$

und

$$\begin{aligned}\psi_1^{(2)} &= C'_2 \frac{-\frac{2\pi mc}{\hbar} \int \sqrt{r - \chi^2} dx - \frac{i}{2} \arcsin \chi}{\sqrt{r - \chi^2}} e, \\ \psi_2^{(2)} &= C'_2 \frac{-\frac{2\pi mc}{\hbar} \int \sqrt{r - \chi^2} dx - \frac{i}{2} \arcsin \chi}{\sqrt{r - \chi^2}} e.\end{aligned}\quad (16)$$

(Die Ausdrücke (11), (12), (15), (16) gelten nicht in der unmittelbaren Umgebung der Punkte  $\chi = \pm r$  oder  $\chi = 0$ <sup>1)</sup>).

Um die weiteren Rechnungen nicht zu komplizieren, wird im folgenden, dem Zweck dieser Arbeit entsprechend, vorausgesetzt, dass  $P(x)$  eine nicht abnehmende Funktion von  $x$  ist. Man kann leicht die erhaltenen Resultate auch für den Fall, wo  $P(x)$  nicht monoton ist, verallgemeinern.

Die Gleichungen

$$\chi = r, \chi = 0, \chi = -r \quad (17)$$

seien entsprechend durch  $x_1, x_2, x_3$  erfüllt. Aus den hier formulierten Voraussetzungen folgt

$$x_1 < x_2 < x_3.$$

Für  $x < x_1$  und  $x > x_3$  (Fall a) sind die angenäherten Lösungssysteme (11) und (12), für  $x_1 < x < x_3$  (Fall b) — die Lösungssysteme (15) und (16) zu benutzen.

Es ist bekannt, dass die Konstanten, die zur Darstellung derselben analytischen Funktion mittels asymptotischer Reihen benutzt werden,

<sup>1)</sup> H. A. Kramers, ZS. f. Phys. 39, 828, 1926.

in verschiedenen Teilen der komplexen Ebene verschiedene Werte annehmen können; das ist das sogenannte Stokesche Phänomen. Es taucht also das Problem auf, die Werte der in den Formeln (11), (12), (15) und (16) auftretenden Konstanten so zu bestimmen, dass die in verschiedenen Bereichen zu benutzenden asymptotischen Formeln der selben exakten Lösung des ursprünglichen Gleichungssystems (3) entsprechen. Die dazu benutzte Methode ist derjenigen von Kramers<sup>1)</sup> nachgebildet.

Es sei  $\alpha$  der Wert von  $\frac{dP(x)}{dx}$  im Punkte  $x_1$ , d. h.

$$W - P(x_1) = mc^2 \cdot \left[ \frac{dP(x)}{dx} \right]_{x=x_1} = \alpha$$

In der nächsten Umgebung von  $x_1$  hat man angenähert:

$$P(x) = P(x_1) + \alpha(x - x_1) + \dots \quad (18)$$

In der Nähe von  $x_1$  kann man also anstatt der Gleichungen (3) die angenäherten Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{mc^2 - \alpha(x - x_1)}{c} \psi_1 + \frac{h}{2\pi i} \frac{d\psi_1}{dx} + mc\psi_2 &= 0, \\ \frac{mc^2 - \alpha(x - x_1)}{c} \psi_2 - \frac{h}{2\pi i} \frac{d\psi_2}{dx} + mc\psi_1 &= 0 \end{aligned} \quad (19)$$

anzusetzen. Werden die Bezeichnungen

$$\frac{mc^2 - \alpha(x - x_1)}{c} \sqrt{\frac{2\pi c}{ha}} = \zeta, \quad mc \sqrt{\frac{2\pi c}{ha}} = j \quad (20)$$

eingeführt, dann nehmen die Gleichungen (19) die Gestalt

$$\zeta \psi_1 + i \frac{d\psi_1}{d\zeta} + j \psi_2 = 0, \quad \psi_2 - i \frac{d\psi_2}{d\zeta} + j \psi_1 = 0 \quad (21)$$

an.

Die in der oben zitierten Arbeit des Verfassers gegebenen Lösungssysteme dieser Gleichungen sind:

$$\psi_1^{(1)} = D \frac{i^2}{2} \left( \zeta \left| \frac{2}{i} \right. \right), \quad (22)$$

<sup>1)</sup> In allen in dieser Arbeit gegebenen Formeln soll  $\text{arc sin}$  den Hauptwert der zyklometrischen Funktion (zwischen  $0$  und  $\frac{\pi}{2}$ ) bezeichnen.

$$\psi_2^{(I)} = -\sqrt{\frac{j^2}{2i}} D_{-\frac{j^2+i}{2}-1} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right)$$

und  $\psi_I^{(2)} = \psi_2^{(I)*}, \quad \psi_2^{(2)} = \psi_I^{(I)*}.$  (23)

Die Ausdrücke  $D_n(z)$  bedeuten hier die sogenannten Funktionen des parabolischen Zylinders<sup>1)</sup>. Man bekommt zwei neue Lösungspaare des Gleichungssystems (21), wenn man in diesen Gleichungen

$$\zeta = -\eta, \quad \psi_2 = -\varphi_2, \quad \psi_I = \varphi_I$$

setzt. Man sieht dann leicht, dass diese neuen Lösungspaare durch:

$$\psi_I^{(3)} = D_{-\frac{j^2+i}{2}} \left( -\zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right), \quad (24)$$

$$\psi_2^{(4)} = \sqrt{\frac{j^2}{2i}} D_{-\frac{j^2+i}{2}-1} \left( -\zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right)$$

und:  $\psi_I^{(4)} = \psi_2^{(3)*}, \quad \psi_2^{(4)} = \psi_I^{(3)*}$  (25)

gegeben sind.

In analoger Weise kann man angenäherte Lösungssysteme der Gleichungen (3) für die Umgebungen der Punkte  $x_2$  bzw.  $x_3$  aufschreiben. An Stelle von  $j$  tritt dann

$$k = mc \sqrt{\frac{2\pi c}{h\beta}}, \quad \beta = P'(x_2), \quad (26)$$

bzw.

$$l = mc \sqrt{\frac{2\pi c}{h\gamma}}, \quad \gamma = P'(x_3) \quad (27)$$

auf.

Es sollen die im folgenden benutzten asymptotischen Ausdrücke für die hier gebrauchten Funktionen des parabolischen Zylinders angegeben werden. Es ist bekannt, dass diese Funktionen in zweifacher Weise definiert werden können. Für beliebige Werte von  $\zeta$  hat man<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Whittaker and Watson, A Course of Modern Analysis, p. 347, Cambridge, 1920.

<sup>2)</sup> Whittaker and Watson, l.c. S. 339 u. 347.

$$D_{-\frac{k^2 i}{2}} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = \frac{\Gamma\left(\frac{I}{2}\right) 2^{\frac{k^2}{4i}} e^{\frac{i \zeta^2}{2}}}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{I}{2}\right)} \left| {}_1F_I\left(-\frac{k^2}{4i}, \frac{I}{2}, -i \frac{\zeta^2}{2}\right) + \right. \\ \left. + \frac{\Gamma\left(-\frac{I}{2}\right) \Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{I}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{I}{2}\right) \Gamma\left(\frac{k^2 i}{4}\right)} \frac{\zeta}{\sqrt{i}} {}_1F_I\left(-\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}, \frac{3}{2}, -i \frac{\zeta^2}{2}\right) \right|, \quad (28)$$

$$-\sqrt{\frac{k^2}{2i}} D_{-\frac{k^2 i}{2}} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = -\frac{k \Gamma\left(\frac{I}{2}\right) 2^{\frac{k^2}{4i} - I} e^{\frac{i \zeta^2}{2}}}{\sqrt{i} \Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{I}{2}\right)} \left| {}_1F_I\left(-\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}, \frac{I}{2}, -i \frac{\zeta^2}{2}\right) + \right. \\ \left. + \frac{\Gamma\left(-\frac{I}{2}\right) \Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + I\right)}{\Gamma\left(\frac{I}{2}\right) \Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{I}{2}\right)} \frac{\zeta}{\sqrt{i}} {}_1F_I\left(\frac{k^2}{4i} + I, \frac{3}{2}, -i \frac{\zeta^2}{2}\right) \right|, \quad (29)$$

für

$$-\frac{\pi}{4} < \arg \zeta < \frac{3\pi}{4}$$

dagegen gilt auch die Darstellung<sup>1)</sup>:

$$D_{-\frac{k^2 i}{2}} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = -\frac{\pi k^2}{2\pi} \frac{e^{-\frac{4}{4i}}}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4i} + \frac{I}{2}\right)} 2^{\frac{k^2}{4i}} \zeta \int_{\infty}^{-\frac{i}{2} +} \left( s + \frac{i}{2} \right)^{-\frac{k^2}{4i} - \frac{I}{2}} \left( s - \frac{i}{2} \right)^{\frac{k^2}{4i} - I} e^{-\zeta^2 s} ds, \quad (30)$$

$$-\sqrt{\frac{k^2}{2i}} D_{-\frac{k^2 i}{2}} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = -\frac{\pi k^2}{4\pi} i \frac{e^{-\frac{4}{4i}}}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4i} + \frac{I}{2}\right)} 2^{\frac{k^2}{4i}} \int_{\infty}^{-\frac{i}{2} +} \left( s + \frac{i}{2} \right)^{-\frac{k^2}{4i} - \frac{I}{2}} \left( s - \frac{i}{2} \right)^{\frac{k^2}{4i} - I} e^{-\zeta^2 s} ds. \quad (31)$$

Die Formeln (30), (31) werden im Folgenden für positive, dagegen die Formeln (28), (29) für negative  $\zeta$ -Werte benutzt werden. Für grosse  $k$ -Werte nehmen die Formeln (28), (29) die Gestalt:

<sup>1)</sup> S. Szczeniowski, Zs. f. Phys. 73, 553, 1931.

$$D - \frac{k^2 i}{2} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = \frac{V \pi^{2 \frac{k^2}{4i}}}{\Gamma \left( \frac{k^2 i}{4} + \frac{I}{2} \right)} \left| e^{\frac{i \zeta^2}{2}} {}_1F_1 \left( -\frac{k^2}{4i}, \frac{I}{2}, -i \zeta^2 \right) - k \zeta e^{\frac{i \zeta^2}{2}} {}_1F_1 \left( -\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}, \frac{3}{2}, -i \zeta^2 \right) \right|, \quad (32)$$

$$- \sqrt{\frac{k^2}{2i}} D - \frac{k^2 i}{2} - \tau \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = \frac{i V \pi^{2 \frac{k^2}{4i}}}{\Gamma \left( \frac{k^2 i}{4} + \frac{I}{2} \right)} \times \quad (33)$$

$$\times \left| e^{\frac{i \zeta^2}{2}} {}_1F_1 \left( -\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}, \frac{I}{2}, -i \zeta^2 \right) - k \zeta e^{\frac{i \zeta^2}{2}} {}_1F_1 \left( -\frac{k^2}{4i} + I, \frac{3}{2}, -i \zeta^2 \right) \right|$$

an, da dann, nach den Stirling schen Formeln

$$\Gamma \left( \frac{k^2 i}{4} + \frac{I}{2} \right) = \frac{k V^2}{2} \Gamma \left( \frac{k^2 i}{4} \right); \Gamma \left( \frac{k^2 i}{4} + I \right) = \frac{k V^2}{2} \Gamma \left( \frac{k^2 i}{4} + \frac{I}{2} \right) \quad (34)$$

und ausserdem

$$\Gamma \left( -\frac{I}{2} \right) = -2 \Gamma \left( \frac{I}{2} \right) \quad (35)$$

ist.

Mit Hilfe der Formeln (30), (31) und (32), (33) kann man die asymptotischen Ausdrücke für die hier gebrauchten Funktionen des parabolischen Zylinders angeben.

Für positive  $\zeta$ -Werte geht man von den Formeln (30), (31) aus.

I. Für  $\zeta > k$  findet man mit Hilfe der von Sauter<sup>1)</sup> gegebenen Ausdrücke:

$$D - \frac{k^2 i}{2} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = \frac{\Gamma \left( \frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2} \right) 2^{\frac{k^2}{4i}}}{2 \sqrt{\pi}} \frac{k}{\zeta \sqrt{w}} \frac{e^{\frac{i \zeta^2 w}{2}} - \frac{k^2 i}{4} \ln \frac{I+w}{I-w}}{\sqrt{I-w}}, \quad (36)$$

$$- \sqrt{\frac{k^2}{2i}} D - \frac{k^2 i}{2} - \tau \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = - \frac{\Gamma \left( \frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2} \right) 2^{\frac{k^2}{4i}}}{2 \sqrt{\pi}} \frac{k}{\zeta \sqrt{w}} \frac{e^{\frac{i \zeta^2 w}{2}} - \frac{k^2 i}{4} \ln \frac{I+w}{I-w}}{\sqrt{I+w}} \quad (36')$$

<sup>1)</sup> F. Sauter, ZS. f. Phys. 69, 742, 1931.

$$w = \sqrt{i - \frac{k^2}{\zeta^2}}$$

2. Für  $0 < \zeta < k$  kann man die asymptotischen Ausdrücke für die in (30) und (31) auftretenden Integrale mittels der Sattelpunktmethode berechnen. Die Rechnungen sind denen von Sexl<sup>1)</sup> analog. Man findet:

$$D_{\frac{k^2 i}{2}} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = - \frac{e^{\frac{\pi k^2}{4}} \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{1}{2}\right) 2^{\frac{k^2}{4i}} e^{-\frac{\zeta \sqrt{k^2 - \zeta^2}}{2}} - \frac{k^2 + i}{2} \operatorname{arc sin} \frac{\zeta}{k} }{2\sqrt{\pi} \sqrt[4]{1 - \frac{\zeta^2}{k^2}}} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} - \sqrt{\frac{k^2}{2i}} D_{-\frac{k^2 i}{2} - i} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = & - \frac{i e^{\frac{\pi k^2}{4}} \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{1}{2}\right) 2^{\frac{k^2}{4i}}}{2\sqrt{\pi} \sqrt[4]{1 - \frac{\zeta^2}{k^2}}} \times \\ & \times e^{-\frac{\zeta \sqrt{k^2 - \zeta^2}}{2} - \frac{k^2 - i}{2} \operatorname{arc sin} \frac{\zeta}{k}}. \end{aligned} \quad (37')$$

3. Für  $\zeta \gg k$  ist auch die der von Sexl nachgebildete Sattelpunktmethode anzuwenden. Es ist bequem, das Integrand in eine Taylor-sche Reihe nach den Potenzen von  $\zeta^2 - k^2$  vom Punkte  $k$  aus zu entwickeln. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} D_{\frac{k^2 i}{2}} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = & - \frac{\Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{1}{2}\right) 2^{\frac{k^2}{4i}} k e^{\frac{3\pi i}{4}} \left( 1 + e^{\frac{\pi i}{3}} \right)}{\pi \sqrt[2]{(6k)^{2/3}}} \\ & \times \left\{ \Gamma\left(\frac{i}{3}\right) - e^{-\frac{\pi i}{3}} \frac{\Gamma\left(-\frac{i}{3}\right)}{(6k)^{2/3}} (k^2 - \zeta^2 + i) \right\}, \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} - \sqrt{\frac{k^2}{2i}} D_{-\frac{k^2 i}{2} - i} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = & - \frac{\Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{1}{2}\right) 2^{\frac{k^2}{4i}} k e^{\frac{3\pi i}{4}}}{\pi \sqrt[2]{(6k)^{2/3}}} \\ & \times \left( 1 + e^{\frac{\pi i}{3}} \right) \left\{ \Gamma\left(\frac{i}{3}\right) - e^{-\frac{\pi i}{3}} \frac{\Gamma\left(-\frac{i}{3}\right)}{(6k)^{2/3}} (k^2 - \zeta^2 - i) \right\}. \end{aligned} \quad (38')$$

Für negative  $\zeta$ -Werte wendet man die Formeln (32) und (33) an. Die asymptotischen Ausdrücke für die in diesen Formeln auftretenden ent-

<sup>1)</sup> T. Sexl, ZS. f. Phys. 56, 72, 1929.

arteten hypergeometrischen Funktionen wurden von Sauter angegeben. Mit Hilfe seiner Formeln findet man leicht:

4. für  $\zeta > -k$ :

$$D - \frac{k^2 i}{2} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = \frac{\sqrt{\pi} 2^{4i}}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{i}{2}\right)} \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{\zeta^2}{k^2}}} e^{\frac{\zeta^2}{2}} \sqrt{\frac{k^2}{\zeta^2} - 1 - \frac{k^2 + i}{2}} \operatorname{arc} \sin \frac{\zeta}{k}, \quad (39)$$

$$\begin{aligned} -\sqrt{\frac{k^2}{2i}} D - \frac{k^2 i}{2} - i \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = \\ = \frac{i \sqrt{\pi} 2^{4i}}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{i}{2}\right)} \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{\zeta^2}{k^2}}} e^{\frac{\zeta^2}{2}} \sqrt{\frac{k^2}{\zeta^2} - 1 - \frac{k^2 - i}{2}} \operatorname{arc} \sin \frac{\zeta}{k}; \end{aligned} \quad (39')$$

5) für  $\zeta < -k$ :

$$D - \frac{k^2 i}{2} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = -\frac{k \sqrt{\pi} e^{\frac{\pi k^2}{4}} 2^{4i}}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{i}{2}\right) \zeta \sqrt{w}} \left\{ \frac{i e^{-\frac{i \zeta^2 w}{2}} + \frac{k^2 i}{4} \ln \frac{x+w}{x-w}}{\sqrt{i+w}} + \right. \\ \left. + \frac{e^{\frac{i \zeta^2 w}{2}} - \frac{k^2 i}{4} \ln \frac{x+w}{x-w}}{\sqrt{i-w}} \right\} \quad (40)$$

$$-\sqrt{\frac{k^2}{2i}} D - \frac{k^2 i}{2} - i \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = -\frac{k \sqrt{\pi} e^{\frac{\pi k^2}{4}} 2^{4i}}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{i}{2}\right) \zeta \sqrt{w}} \left\{ \frac{i e^{-\frac{i \zeta^2 w}{2}} + \frac{k^2 i}{4} \ln \frac{x+w}{x-w}}{\sqrt{i-w}} + \right. \\ \left. + \frac{e^{\frac{i \zeta^2 w}{2}} - \frac{k^2 i}{4} \ln \frac{x+w}{x-w}}{\sqrt{i+w}} \right\}; \quad (40')$$

6) für  $\zeta \approx -k$  endlich:

$$D - \frac{k^2 i}{2} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = \frac{e^{\frac{\pi k^2}{4}} 2^{4i}}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{i}{2}\right)} \frac{\pi i}{2 (6k)^{2/3}} \left\{ \Gamma\left(\frac{i}{3}\right) + \right. \\ \left. + \frac{\Gamma\left(-\frac{i}{3}\right)}{(6k)^{2/3}} (k^2 - \zeta^2 + i) \right\}, \quad (41)$$

$$\begin{aligned}
 -\sqrt{\frac{k^2}{2i}}D - \frac{k^2 i}{2} - \text{r} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = & \frac{e^{\frac{\pi k^2}{4} - \frac{k^2}{2} + \frac{i}{4}}}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{1}{2}\right)} \frac{\pi i}{2(6k)^{2/3}} \left\{ \Gamma\left(\frac{i}{3}\right) + \right. \\
 & \left. + \frac{\Gamma\left(-\frac{i}{3}\right)}{(6k)^{2/3}} (k^2 - \zeta^2 - i) \right\}. \quad (41')
 \end{aligned}$$

Die asymptotischen Ausdrücke für die Lösungssysteme (24) und (25) folgen

$$\text{unmittelbar aus denen für } D = -\frac{k^2 i}{2} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right), \quad -\sqrt{\frac{k^2}{2i}}D - \frac{k^2 i}{2} - \text{r} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right)$$

indem zu beachten ist, dass die Rollen der Gebiete  $\zeta > 0$  und  $\zeta < 0$  miteinander vertauscht werden müssen<sup>1)</sup>.

Um nun die gesuchten Anschlussformeln für die asymptotischen Ausdrücke (11) — (12) und (15) — (16) zu erhalten, muss man die oben gefundenen asymptotischen Formeln für die Funktionen des parabolischen Zylinders mit den Ausdrücken vergleichen, in welche die Formeln (11) — (12) und (15) — (16) in der Nähe der kritischen Punkte  $x_1, x_3, x_5$  übergehen. Man muss also in den letztgenannten Formeln

$$P(x) = P(x_1) + \alpha(x - x_1) + \dots$$

u. s. w. ansetzen und dann die Bezeichnungen (20), (26) und (27) einführen. Um die Werte der zu findenden Konstanten zu fixieren, wird man dabei statt der unbestimmten Integrale

$$\int \sqrt{x^2 - 1} dx; \int \sqrt{1 - x^2} dx,$$

entsprechende bestimmte Integrale

$$\int_{x_1}^x \sqrt{x^2 - 1} dx; \int_{x_1}^1 \sqrt{1 - x^2} dx,$$

u. s. w., deren untere Grenze jeweils durch einen der kritischen Punkte gegeben ist, benutzen. Mit Hilfe der in dieser Weise erhaltenen Formeln, die hier der Kürze halber nicht angeführt sind, sowie der asymptotischen Formeln für die Funktionen des parabolischen Zylinders, kann man einen stetigen Anschluss der angenäherten Lösungen (11) — (12) und (15) — (16), die für verschiedene Gebiete gelten, aneinander erzielen. Wenn man nämlich von der angenäherten Lösung:

<sup>1)</sup> Die Formel (36) war auch in der schon zitierten Note des Verf. in Z.S. f. Ph. angegeben. Der Faktor  $\sqrt{1-w}$  im Nenner wurde dort aber versehentlich nicht hingeschrieben, was hiermit berichtigt sei.

$$\psi_1 = -\frac{e}{\frac{\sqrt{\frac{2\pi mc}{h}} \int_{x_1}^x V \sqrt{x^2 - I} dx}{\sqrt{x^2 - I}}} (\chi + \sqrt{\chi^2 - I})^{1/2}, \quad (42)$$

$$\psi_2 = \frac{e}{\frac{\sqrt{\frac{2\pi imc}{h}} \int_{x_1}^x V \sqrt{x^2 - I} dx}{\sqrt{x^2 - I}}} (\chi + \sqrt{\chi^2 - I})^{-1/2}, \quad (42')$$

die für das Gebiet  $\frac{W - P(x)}{mc^2} = \chi > I$  gilt, ausgeht, so hat man für  $0 < \chi < I$ :

$$\psi_1 = \frac{e}{\frac{\sqrt{\frac{2\pi mc}{h}} \int_{x_1}^x V \sqrt{I - \chi^2} dx}{\sqrt{I - \chi^2}}} e^{-\frac{i}{2} \operatorname{arc sin} \chi} \quad (43)$$

$$\psi_2 = i \frac{e}{\frac{\sqrt{\frac{2\pi mc}{h}} \int_{x_1}^x V \sqrt{I - \chi^2} dx}{\sqrt{I - \chi^2}}} e^{\frac{i}{2} \operatorname{arc sin} \chi} \quad (43')$$

Für  $-I < \chi < 0$  ist dann das Lösungspaar:

$$\psi_1 = -\frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_2} V \sqrt{x - \chi^2} dx}{e^{\frac{2\pi e}{\pi k^2} \left| \Gamma \left( \frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2} \right) \right|^2}} \frac{e^{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_2}^x V \sqrt{x - \chi^2} dx}}{\sqrt{x - \chi^2}} e^{-\frac{i}{2} \operatorname{arc sin} \chi} \quad (44)$$

$$\psi_2 = -\frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_2} V \sqrt{x - \chi^2} dx}{e^{\frac{2\pi ie}{\pi k^2} \left| \Gamma \left( \frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2} \right) \right|^2}} \frac{e^{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_2}^x V \sqrt{x - \chi^2} dx}}{\sqrt{x - \chi^2}} e^{\frac{i}{2} \operatorname{arc sin} \chi} \quad (44')$$

zu gebrauchen und für  $\chi < -I$  endlich bilden:

$$\psi_1 = \frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_3} V \sqrt{x - \chi^2} dx}{e^{\frac{2\pi e}{\pi k^2} \left| \Gamma \left( \frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2} \right) \right|^2}} \frac{e^{\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_3}^x V \sqrt{\chi^2 - I} dx}}{\sqrt{\chi^2 - I}} (\chi + \sqrt{\chi^2 - I})^{1/2} \quad -$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_3} V^{\sqrt{i-\chi^2}} dx - \frac{2\pi imc}{h} \int_x^x V^{\sqrt{\chi^2-i}} dx}{e^{\frac{i}{4} \left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2} \frac{4}{V^{\sqrt{\chi^2-i}}}} (\chi + V^{\sqrt{\chi^2-i}})^{-\frac{i}{4}}, \quad (45) \\ & \psi_2 = -\frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_3} V^{\sqrt{i-\chi^2}} dx - \frac{2\pi imc}{h} \int_{x_3}^x V^{\sqrt{\chi^2-i}} dx}{e^{\frac{i}{4} \left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2} \frac{4}{V^{\sqrt{\chi^2-i}}}} (\chi + V^{\sqrt{\chi^2-i}})^{-\frac{i}{4}} + \\ & + \frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_3} V^{\sqrt{i-\chi^2}} dx - \frac{2\pi imc}{h} \int_{x_3}^x V^{\sqrt{\chi^2-i}} dx}{e^{\frac{i}{4} \left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2} \frac{4}{V^{\sqrt{\chi^2-i}}}} (\chi + V^{\sqrt{\chi^2-i}})^{\frac{i}{4}}, \quad (45') \end{aligned}$$

das richtige Lösungspaar.

Analog, wenn man von dem Lösungspaar

$$\psi_1 = \frac{e^{\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_3}^x V^{\sqrt{\chi^2-i}} dx}}{\frac{4}{V^{\sqrt{\chi^2-i}}}} (\chi + V^{\sqrt{\chi^2-i}})^{-\frac{i}{4}}, \quad (46)$$

$$\psi_2 = -\frac{e^{\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_3}^x V^{\sqrt{\chi^2-i}} dx}}{\frac{4}{V^{\sqrt{\chi^2-i}}}} (\chi + V^{\sqrt{\chi^2-i}})^{\frac{i}{4}}, \quad (46')$$

das im Gebiet  $\chi < -i$  gilt, ausgeht, so hat man für  $0 > \chi > -i$ :

$$\psi_1 = \frac{i e^{\frac{-2\pi mc}{h} \int_{x_3}^x V^{\sqrt{i-\chi^2}} dx - \frac{i}{2} \arcsin \chi}}{\frac{4}{V^{\sqrt{i-\chi^2}}}}, \quad (47)$$

$$\psi_2 = \frac{e^{\frac{-2\pi mc}{h} \int_{x_3}^x V^{\sqrt{i-\chi^2}} dx - \frac{i}{2} \arcsin \chi}}{\frac{4}{V^{\sqrt{i-\chi^2}}}}; \quad (47')$$

weiter gilt für  $0 < \chi < i$

$$\psi_1 = -\frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_2}^{x_3} V^{\sqrt{i-\chi^2}} dx - \frac{2\pi mc}{h} \int_{x_2}^x V^{\sqrt{i-\chi^2}} dx}{e^{\frac{i}{4} \left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2} \frac{4}{V^{\sqrt{i-\chi^2}}}} e^{\frac{i}{2} \arcsin \chi}, \quad (48)$$

$$\psi_2 = -\frac{2\pi e}{\frac{\pi k^2}{4} \left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2} \frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_3} \sqrt{1-\chi^2} dx}{e^{-\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^x \sqrt{\chi^2-1} dx}} e^{-\frac{i}{\pi} \arcsin \chi} \quad (48')$$

und endlich ist für  $\chi > 1$

$$\psi_1 = -\frac{2\pi ie}{\frac{\pi k^2}{4} \left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2} \frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_3} \sqrt{1-\chi^2} dx}{e^{-\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_1}^x \sqrt{\chi^2-1} dx}} (\chi + \sqrt{\chi^2-1})^{\frac{1}{2}} +$$

$$+ \frac{2\pi e}{\frac{\pi k^2}{4} \left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2} \frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_3} \sqrt{1-\chi^2} dx}{e^{-\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_1}^x \sqrt{\chi^2-1} dx}} (\chi + \sqrt{\chi^2-1})^{-\frac{1}{2}}, \quad (49)$$

$$\psi_2 = \frac{2\pi ie}{\frac{\pi k^2}{4} \left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2} \frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_3} \sqrt{1-\chi^2} dx}{e^{-\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_1}^x \sqrt{\chi^2-1} dx}} (\chi + \sqrt{\chi^2-1})^{-\frac{1}{2}} -$$

$$- \frac{2\pi e}{\frac{\pi k^2}{4} \left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2} \frac{\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_1}^{x_3} \sqrt{1-\chi^2} dx}{e^{-\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_1}^x \sqrt{\chi^2-1} dx}} (\chi + \sqrt{\chi^2-1})^{\frac{1}{2}} \quad (49')$$

zu gebrauchen. Man erhält zwei neue Gruppen der Anschlussformeln, wenn man in den oben gefundenen Formeln die Funktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  miteinander vertauscht und zu konjugiert komplexen Ausdrücken übergeht.

Nach der Stirling'schen Formel ist für grosse Werte von  $k$ :

$$\Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) = \sqrt{2\pi} e^{-\frac{\pi k^2}{8}} \cdot \frac{ik^2}{2} \cdot \frac{ik^2}{k} \cdot \frac{ik^2}{e} \cdot \frac{ik^2}{4} \quad (50)$$

und weiter

$$\left| \Gamma\left(\frac{k^2}{4i} + \frac{I}{2}\right) \right|^2 = 2\pi e^{-\frac{\pi k^2}{4}} \quad (51)$$

Es folgt also aus den oben gefundenen Anschlussformeln, dass einer im Gebiete  $\chi > 1$  fortschreitenden Welle im Gebiete  $\chi < -1$  zwei in entgegengesetzten Richtungen fortschreitende Wellen als Fortsetzung

entsprechen. Die Amplituden dieser Wellen sind in der hier benutzten Näherung einander gleich und um den Faktor

$$e^{\frac{2\pi mc}{\hbar} \int_{x_1}^{x_3} \sqrt{I - \chi^2} dx}$$

grösser als die Amplitude der Welle im Gebiet  $\chi > 1$ . Umgekehrt, einer im Gebiete  $\chi < 1$  fortschreitenden Elektronenwelle entsprechen als Fortsetzung im Gebiete  $\chi > 1$  zwei in entgegengesetzten Richtungen fortschreitende Wellen, deren Amplituden näherungsweise einander gleich und im Verhältnis

$$e^{\frac{2\pi mc}{\hbar} \int_{x_1}^{x_3} \sqrt{I - \chi^2} dx}$$

grösser als die Amplitude der Welle im Gebiete  $\chi < 1$  sind.

Mit Hilfe der oben gegebenen Anschlussformeln kann man das Problem des Durchgangs von Elektronen durch eine Potentialenergieschwelle in das Gebiet der negativen Energiewerte in allgemeiner Weise lösen.

Es seien drei Gebiete unterschieden

- I,  $x < x_0$ ,  $P(x) = P(x_0) = P_1$ ;
- II,  $x_0 < x < x_0'$ ;
- III,  $x > x_0'$ ,  $P(x) = P(x_0') = P_2$ .

Im Gebiete II sei  $P(x)$  eine nichtabnehmende, stetige, sonst beliebige, Funktion von  $x$ . Ausserdem sei

$$\frac{W - P_1}{mc^2} > I : \quad \frac{W - P_2}{mc^2} < -I :$$

Im Gebiete I können die Gleichungen (3) mittels des Ansatzes

$$\psi_1 = r e^{\pm \frac{2\pi i p_1 x}{\hbar}} \quad \psi_2 = s e^{\pm \frac{2\pi i p_1 x}{\hbar}} \quad (52)$$

gelöst werden. Es gilt:

$$\left( \frac{W - P_1}{c} \right)^2 = m^2 c^2 + p_1^2, \quad r = - \frac{mc s}{\frac{W - P_1}{c} \pm p_1} \quad (53) \quad (54)$$

Analoge Gleichungen gelten im Gebiet III.

Die Dichte des Elektronenstromes ist durch

$$S = e c \varphi \alpha_1 \psi = e c (\psi_1 \psi_1^* - \psi_2 \psi_2^*) \quad (55)$$

gegeben. Man findet, dass im Gebiete I positive  $p_1$ -Werte einem Strom von Elektronen in positiver  $x$ -Richtung, negative dagegen — einem Strom in negativer  $x$ -Richtung entsprechen. Im Gebiete III besteht ein gerade umgekehrtes Verhältnis zwischen dem Zeichen von  $p$  und der Richtung des Stromes der Elektronen.

An den Grenzen der Gebiete I und II, sowie von II und III, muss man die Wellenfunktionen stetig aneinander anschliessen. Aus den Gleichungen (3) folgt dann aber unmittelbar, dass auch die ersten Ableitungen der Wellenfunktionen sich stetig an den Grenzen aneinanderschliessen. Es folgt auch, dass die Stromdichte  $S$  einen konstanten und überall gleichen Wert hat.

Um den Durchlasskoeffizienten der Potentialenergieschwelle zu berechnen, muss man im Gebiete III nur die durchgehende, in der positiven  $x$ -Richtung fortschreitende Elektronenwelle ansetzen. In den Gebieten II und I muss man dann aber allgemein die entsprechenden Lösungen der Wellengleichungen, die die Grenzbedingungen erfüllen sollen, als Summen von je zwei in entgegengesetzten Richtungen laufenden Wellen ansetzen.

Man findet leicht, wenn man im Gebiete II für  $\chi > 1$  die Lösung (42), (42') in Betracht nimmt, dass dann

$$S = 2ec$$

ist. Diese Lösung entspricht also einem Strom von Elektronen in der negativen  $x$ -Richtung. Sie wird im folgenden der Kürze halber mit

$$\psi_1 = f, \quad \psi_2 = g$$

bezeichnet. Ein Strom der Elektronen in der positiven  $x$ -Richtung ist dann durch

$$\psi_1 = g^*, \quad \psi_2 = f^*$$

gegeben. Die Werte von  $f$  und  $g$  in den Punkten  $x_0$  und  $x_0'$  werden als  $f_1, g_1$  bzw.  $f_2, g_2$  bezeichnet.

Bei der Lösung des vorliegenden Problems müssen also infolge der Stetigkeit der Wellenfunktionen an den Grenzen der betrachteten Gebiete die Beziehungen:

$$\frac{2\pi i p_1 x_0}{\hbar} + b_1 e^{-\frac{2\pi i p_1 x_0}{\hbar}} = \alpha f_1 + \beta g_1^*, \quad (56)$$

$$-\frac{a_1}{mc} \left( \frac{W-P_1}{c} + p_1 \right) e^{\frac{2\pi i p_1 x_0}{\hbar}} - \frac{b_1}{mc} \left( \frac{W-P_1}{c} - p_1 \right) e^{-\frac{2\pi i p_1 x_0}{\hbar}} = \alpha g_1 + \beta f_1^* \quad (56)$$

$$\text{und } \alpha f_2 + \beta g_2^* = b_2 e^{-\frac{2\pi i p_2 x_0}{\hbar}}, \quad (57)$$

$$\alpha g_2 + \beta f_2^* = -\frac{b_2}{mc} \left( \frac{W-P_2}{c} - p_2 \right) e^{-\frac{2\pi i p_2 x_0}{h}} \quad (57)$$

erfüllt werden, in welchen  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $b_2$  die zu bestimmenden Konstanten bedeuten.

Der einfallende und der reflektierte Elektronenstrom sind entsprechend durch die Formeln:

$$S_i = -ec a_1 a_1^* p_1 \left( p_1 + \frac{W-P_1}{c} \right), \quad (58)$$

$$S_r = -ec b_1 b_1^* p_1 \left( p_1 - \frac{W-P_1}{c} \right), \quad (59)$$

der durchgehende Elektronenstrom dagegen durch:

$$S_d = -ec b_2 b_2^* p_2 \left( p_2 - \frac{W-P_2}{c} \right) \quad (60)$$

dargestellt. Der Durchlasskoeffizient ist also gleich:

$$D = \frac{S_d}{S_i} = \frac{b_2 b_2^* p_2}{a_1 a_1^* p_1} \left( \frac{p_2 c - W + P_2}{p_1 c + W - P_1} \right). \quad (61)$$

Die Ausdrücke für  $f_1$ ,  $g_1$ ,  $f_2$ ,  $g_2$  sind durch die Formeln (42), (42') und (45), (45') gegeben. Um die Rechnungen zu vereinfachen wird man

$$W - P_1 = -(W - P_2); \quad P_1 + P_2 = 2W$$

ansetzen, es folgt dann  $p_1 = p_2$ . Man kann auch der Kürze halber die Bezeichnungen

$$\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{x^2 - 1} dx = \lambda_1, \quad \int_{x_3}^{x_0'} \sqrt{x^2 - 1} dx = \lambda_2,$$

einführen. Wenn man beachtet, dass wegen der räumlichen Konstanz des Elektronenstromes

$$f_2 f_2^* - g_2 g_2^* = f_1 f_1^* - g_1 g_1^* = 2$$

ist, so geben die Relationen (56) und (57), (57') nach einigen Rechnungen, die den von Sauter<sup>1)</sup> angegebenen ganz analog sind,

$$a_1 = -b_2 e^{-\frac{2\pi i}{h} p_1 (x_0 + x_0')} + \frac{2\pi i m c}{h} (\lambda_1 + \lambda_2) e^{\frac{2\pi m c}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1-x^2} dx}, \quad (62)$$

woraus nach (61)

<sup>1)</sup> F. Sauter, ZS. f. Phys. 69, 742, 1931.

$$D = e - \frac{4\pi m c}{\hbar} \int_{x_1}^{x_3} V(x) - \chi^2 dx \quad (63)$$

folgt.

Man sieht, dass merkliche Werte von  $D$  nur dann erwartet werden können, wenn die Länge der Strecke  $x_3 - x_1$  mit  $\frac{\hbar}{mc}$  vergleichbar ist, d. h., wenn der Potentialenergieanstieg um  $2 mc^2$  genügend steil erfolgt, im Einklang mit der anfangs zitierten Vermutung Bohrs und den Resultaten von Solomon. Übrigens gelten dann die hier benutzten angenäherten Formeln nicht mehr, wie schon früher (S. 367) bemerkt worden ist. Für  $P(x) = eFx$  und  $P(x) = \frac{P_0}{2} \operatorname{tgh} \frac{ax}{2}$  gibt die Formel (63), wie man leicht nachrechnen kann, die Sauterschen Resultate wieder.

Mit Hilfe der in vorliegenden Arbeit gegebenen angenäherten Formeln kann man nicht nur das Problem des Durchgangs von Elektronen in das Gebiet der negativen Energiewerte, sondern auch das allgemeine Problem des Durchgangs durch beliebig gestaltete Potentialenergieschwellen bei Anwendung der relativistischen Diracschen Wellengleichung auf angenäherte Weise lösen.

Die in dieser Arbeit hilfsweise gebrauchten Funktionen des parabolischen Zylinders, die der relativistischen Bewegung der Elektronen in einem homogenen elektrischen Felde entsprechen, können leicht an Besselsche Funktionen, die zur unrelativistischen Beschreibung derselben Bewegung benutzt werden, angeschlossen werden. Die Funktionen

$$D = \frac{k^2 i}{x} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right); \quad D = \frac{k^2 i}{2} - x \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right)$$

erfüllen die Gleichung

$$\frac{d^2 \psi}{d\zeta^2} + (\zeta^2 - k^2 + i) \psi = 0, \quad (64)$$

in welcher das obere Zeichen der ersten, das untere der zweiten Funktion entspricht. Man kann die relativistischen Korrekturen vernachlässigen und zu einer unrelativistischen Betrachtungsweise, d. h. zur Schrödingerischen Wellengleichung des Problems, übergehen, wenn  $\zeta = k$  klein gegen  $k$  ist. Man hat dann

$$\zeta^2 - k^2 \cong 2k(\zeta - k),$$

oder, wenn man  $\zeta - k = \eta$  setzt und  $i$  gegen  $\eta$  vernachlässigt:

$$\frac{d^2 \psi}{d \eta^2} + 2k\eta\psi = 0. \quad (65)$$

Dies ist die Schrödinger-Gleichung, die den Dirac'schen Gleichungen (21) entspricht und die bekanntlich mittels Bessel'scher Funktionen integriert werden kann. Es ist nämlich:

$$\psi = \eta^{1/2} Z_{1/3} \left( \frac{2}{3} \sqrt{2k} \eta^{3/2} \right), \quad (66)$$

wo  $Z_{1/3}$  eine beliebige Zylinderfunktion der Ordnung  $1/3$  bezeichnet. Wenn man speziell als  $Z_{1/3}$  die erste Hankel'sche Funktion der Ordnung  $1/3$ , d. h.  $H_{1/3}^{(1)}$  wählt so findet man in der Nähe von  $\eta = 0$ :

$$\eta^{1/2} H_{1/3}^{(1)} \left( \frac{2}{3} \sqrt{2k} \eta^{3/2} \right) = - \frac{i}{\pi \sqrt{\frac{2k}{9}}} \left\{ \Gamma \left( \frac{1}{3} \right) - e^{-\frac{\pi i}{3}} \sqrt[3]{6k} \Gamma \left( \frac{2}{3} \right) \eta + \dots \right\} \quad (67)$$

Die Formeln (38) und (38') ergeben aber für die nächste Umgebung von  $\zeta = k$ , d. h.  $\eta = 0$ , unter den oben gemachten Vernachlässigungen:

$$\begin{aligned} D_{-\frac{k^2 i}{2}} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) &= -\sqrt{\frac{k^2}{2i}} D_{-\frac{k^2 i}{2}-1} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = \\ &= -\frac{\Gamma \left( \frac{k^2}{4i} + \frac{1}{2} \right) \cdot 2^{\frac{k^2}{4i}}}{\pi \sqrt{2} (6k)^{2/3}} k e^{\frac{3\pi i}{4}} \left( 1+e^{\frac{\pi i}{3}} \right) \left\{ \Gamma \left( \frac{1}{3} \right) - e^{-\frac{\pi i}{3}} \sqrt[3]{6k} \Gamma \left( \frac{2}{3} \right) \eta + \dots \right\} \end{aligned} \quad (68)$$

Man sieht daraus, dass für  $\zeta \rightarrow k$ ,  $D_{-\frac{k^2 i}{2}} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right)$  und  $-\sqrt{\frac{k^2}{2i}} D_{-\frac{k^2 i}{2}-1} \left( \zeta \sqrt{\frac{2}{i}} \right)$

beide in:

$$-\frac{\Gamma \left( \frac{k^2}{4i} + \frac{1}{2} \right) 2^{\frac{k^2}{4i}}}{6} \sqrt{k} e^{\frac{\pi i}{4}} \left( 1+e^{\frac{\pi i}{3}} \right) \eta^{1/2} H_{1/3}^{(1)} \left( \frac{2}{3} \sqrt{2k} \eta^{3/2} \right) \quad (69)$$

übergehen.

In analoger Weise erhält man in der Umgebung von  $\zeta = -k$ , indem man  $\zeta + k = \xi$  einsetzt:

$$\frac{d^2 \psi}{d \xi^2} - 2k\xi\psi = 0, \quad (70)$$

woraus

$$\psi = (-\xi)^{1/2} Z_{1/3} \left[ \frac{2}{3} \sqrt{2k} (-\xi)^{3/2} \right] \quad (71)$$

folgt.

Die Formeln (41) und (41') ergeben unter denselben Vernachlässigungen für  $\xi \rightarrow -k$ :

$$\begin{aligned} D - \frac{k^2 i}{2} \left( \xi \sqrt{\frac{2}{i}} \right) &= - \sqrt{\frac{k^2}{2i}} D - \frac{k^2 i}{2} - i \left( \xi \sqrt{\frac{2}{i}} \right) = \\ &= \frac{e^{-\frac{\pi k^2}{4}} 2^{\frac{k^2}{4}} e^{\frac{\pi i}{4}} \sqrt{6} \cdot 2k}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{1}{2}\right) \cdot (6k)^{2/3}} \left\{ \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) + \sqrt[3]{6k} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \xi + \dots \right\} \end{aligned} \quad (72)$$

Nun findet man:

$$\begin{aligned} (-\xi)^{1/2} \left\{ J_{-1/3} \left[ \frac{2}{3} \sqrt{2k} (-\xi)^{3/2} \right] - J_{1/3} \left[ \frac{2}{3} \sqrt{2k} (-\xi)^{3/2} \right] \right\} &= \frac{\sin \frac{\pi}{3}}{\pi \sqrt{\frac{6k}{9}}} \times \\ &\times \left\{ \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) + \sqrt[3]{6k} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \xi + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (73)$$

woraus folgt, dass für  $\xi \rightarrow -k$ ,  $D - \frac{k^2 i}{2} \left( \xi \sqrt{\frac{2}{i}} \right)$  und

$-\sqrt{\frac{k^2}{2i}} D - \frac{k^2 i}{2} - i \left( \xi \sqrt{\frac{2}{i}} \right)$  beide in:

$$\begin{aligned} \frac{\pi e^{-\frac{\pi k^2}{4}} 2^{\frac{k^2}{4}} e^{\frac{\pi i}{4}} \sqrt{6k}}{9 \Gamma\left(\frac{k^2 i}{4} + \frac{1}{2}\right)} (-\xi)^{1/2} \left\{ J_{-1/3} \left[ \frac{2}{3} \sqrt{2k} (-\xi)^{3/2} \right] - \right. \\ \left. - J_{1/3} \left[ \frac{2}{3} \sqrt{2k} (-\xi)^{3/2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (74)$$

übergehen. In den Formeln (73) und (74) bezeichnen  $J_{1/3}$  und  $J_{-1/3}$  gewöhnliche Besselche Funktionen von der Ordnung  $\frac{1}{3}$ .

*Institut für theoretische Physik der Universität Lwów.*

Anmerkung. Diese Arbeit wurde der polnischen Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 11. Juni d. J. vorgelegt. Unmittelbar vor der Drucklegung der Abhandlung erhielt der Verfasser von der Arbeit des Herrn W. Pauli, welche inzwischen in „Helvetica Physica Acta“ erschienen ist (W. Pauli, Diracs Wellengleichung des Elektrons und geometrische Optik, Helv. Phys. Acta 5, 179—199, 1932.) und welche dieselben Themata behandelt, Kenntnis. Von Herrn W. Pauli wurde auch die Wentzel-Brillouin sche Methode bei der Diracschen Gleichung im eindimensionalen Falle angewandt. Die entsprechenden asymptotischen Lösungen, die in verschiedenen Gebieten gelten, werden mittels einer der von A. Zwaan (loc. cit.) gebrauchten analogen Methode aneinander gepaart. Die erhaltenen Resultate werden von Herrn Pauli zur Behandlung des Übergangs von Elektronen durch eine Potentialschwelle in das Gebiet negativer Energie benutzt, wobei er identische Resultate mit denjenigen des Verfassers bekommt.

---

A. Piekara.

# Die Dielektrizitätskonstante und die elektrische Polarisation der Lösungen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur.

*Stała dielektryczna i polaryzacja elektryczna mieszanin w okolicy krytycznej temperatury rozpuszczania.*

## S t r e s z c z e n i e.

Zjawiska krytyczne rozpuszczania występują w mieszaninach wielu cieczy o rozpuszczalności ograniczonej, np. w mieszaninach: alkoholu metylowego i dwusiarczku węgla, alkoholu metylowego i hexanu, nitrobenzenu i hexanu i t. d. Po wielu próbach okazało się, że z wymienionych mieszanin jedynie mieszanina nitrobenzenu i hexanu nadaje się do badań zależność stałej dielektrycznej od temperatury, a to ze względu na niski punkt krytyczny, wynoszący  $16,9^{\circ}$ . Celem tej pracy było zbadanie przebiegu stałej dielektrycznej  $\epsilon$ , gęstości  $d$ , polaryzacji gramowej  $P_{gr}$  mieszaniny, oraz polaryzacji molekularnej  $P$  rozpuszczonego nitrobenzenu w zależności od temperatury, szczególnie w pobliżu punktu krytycznego, gdzie, jak wiadomo, opalescencja krytyczna zdradza istnienie tluktuacyjnej gęstości.

Pomiary wykonywane były, jak dawniej, metodą rezonansową. Kondensator mierniczy wyobraża rys. 1. Elektrodami są dwa spłosiowe walce platynowe, wtopione w rurki ze szkła termometrycznego. Jest on zanurzony w specjalnym termostacie (rys. 2), pozwalającym na stałe utrzymywanie dowolnej temperatury między  $-4^{\circ}$  a  $+60^{\circ}$ . Przed każdym pomiarem mierzy się temperaturę zarówno zewnętrz, jak i wewnętrz kondensatora (termoogniwo  $g_1 g_2$ ). Do mierzenia gęstości służyły piknometr i odpowiednio skonstruowany dilatometr (rys. 2). Zostały one przez wielokrotne ogrzewanie „wyhodowane“, a następnie wycechowane. Nitrobenzen, hexan i benzen (służący do cechowania kondensa-

tora) zostały przez wielokrotną destylację i inne zabiegi chemiczne starnie oczyszczone i osuszone.

Wyniki pomiarów dla mieszaniny o stężeniu krytycznym przedstawia rys. 3. W miarę obniżania temperatury polaryzacja molekularna nitrobenzenu początkowo rośnie, lecz począwszy od  $22^{\circ}$  maleje coraz gwałtowniej. Przejawia się w tem niezwodnie wpływ fluktuacji gęstości, choć są one niedościly silne, aby wywołać widoczną opalescencję; pojawia się ona dopiero w temperaturze  $18,7^{\circ}$ . W  $16,9^{\circ}$  następuje rozdział faz; stała dielektryczna nagle wzrasta na skutek utworzenia się emulsji fazy hexanowej w fazie nitrobenzenowej ( $h/n$ ).

Wyniki dla mieszanin o stężeniu mniejszym i większym od krytycznego przedstawiają rys. 4 i 5. Stała dielektryczna i polaryzacja mają tu przebieg normalny niemal aż do temperatury, w której rozdzielają się fazy (w obu wypadkach około  $+0,2^{\circ}$ ). W pierwszym wypadku jednak przebieg krzywych zapowiada niejako wydzielenie się fazy nitrobenzenowej, poczem następuje utworzenie się emulsji  $n/h$  i zrozumiałym spadek stałej dielektrycznej. W wypadku drugim natomiast „zapowiedzi” owej niema, jedynie gwałtowny wzrost stałej dielektrycznej towarzyszy utworzeniu się emulsji  $h/n$ .

*Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sulkowskich w Rydzynie.*

Rękopis otrzymany dn. 7 listopada 1932.

---

Es gibt viele Flüssigkeitspaare, die bei gewissen Temperaturen begrenzte, bei anderen aber unbegrenzte Löslichkeit aufweisen. Solche Flüssigkeitsmischungen haben in entsprechender (kritischer) Konzentration eine sog. kritische Lösungstemperatur, bei welcher die Trennung der beiden Phasen, vorangezeigt durch die bekannte kritische Opaleszenz, stattfindet. Hier gehören u. a.: Methylalkohol — Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol — Hexan und Nitrobenzol — Hexan. Mehrere Vorversuche zeigen, dass nur das Nitrobenzol-Hexan-Gemisch, dank seiner niedrigen kritischen Lösungstemperatur ( $16,9^{\circ}$ ), zu den Polarisationsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur geeignet ist. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die  $DK \epsilon$ , die Dichte  $d$ , die Grammpolarisation  $P_{gr}$  des Gemisches und die Molekularpolarisation  $P$  des gelösten Nitrobenzols in ihrem Verlauf mit der Temperatur zwischen  $25^{\circ}$  und  $16,9^{\circ}$  zu untersuchen, insbesondere in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur, wo ausserordentlich starke Dichteschwankungen auftreten und sich durch die kritische Opaleszenz äussern.

Zur Bestimmung der  $DK$  wurde eine schon früher von mir angewandte Resonanzmethode benutzt<sup>1)</sup>. Die spezielle Bauart des Flüssigkeitskondensators stellt die Fig. 1 dar.

Den eigentlichen Kondensator bilden hier zwei koaxiale Platinzyylinder, die in zwei Röhren aus Jenaer Thermometerglas eingeschmolzen waren. Die innere, nicht geerdete, Belegung des Kondensators kann bei  $D$  ein- oder ausgeschaltet werden. Die Flüssigkeit kann mit Hilfe einer bei  $a$  angeschlossenen Wasserstrahlpumpe aus dem Kondensator in die Flasche  $E$  entfernt werden; ähnlich kann man den Kondensator mit dem Petroleumäther leicht ausspülen, ohne das Ganze zu berühren. Der Flüssigkeitskondensator war in ein mit Paraffinöl gefülltes

Thermostat eingetaucht (Fig. 2). Die Heizspirale  $hh$  gestattet es, die Flüssigkeitstemperatur bis auf  $60^{\circ}$  zu erhöhen. Die spezielle Kühlvorrichtung dagegen, die aus den Messingröhren  $e_1$   $e_2$ , aus einem Kühler  $K$  und aus der Pumpe  $P$  besteht, erlaubt es, die Temperatur des Bades bis  $-4^{\circ}$  herabzusetzen. Vor jeder Messung wurde die Temperatur außer- und innerhalb des Flüssigkeitskondensators mit Hilfe des Thermoelementes  $g_1$   $g_2$  gemessen.

Die Dichte der Flüssigkeiten wurde in einem Pyknometer für Konstante und in einem Dilatometer  $D$  (Fig. 2) für variable Temperaturen gemessen. Beide sind durch vielfaches Erhitzen bis auf etwa  $150^{\circ}$  und nachfolgendes Abkühlen gealtert und sehr sorgfältig kalibriert worden. Der Versuchskon-

densator ist mit Benzol in verschiedenen Temperaturen geeicht worden. Alle Flüssigkeiten (Benzol, Hexan, Nitrobenzol) wurden aufs sorgfältigste durch vielfache Destillation, Kristallisation usw. gereinigt und getrocknet.

<sup>1)</sup> A. Piekar a, Sprawozd. i Prace Pols. Tow. Fiz. III, 313, 1928; Bull. de l'Ac. Pol. des Sc. A, 201, 1928.

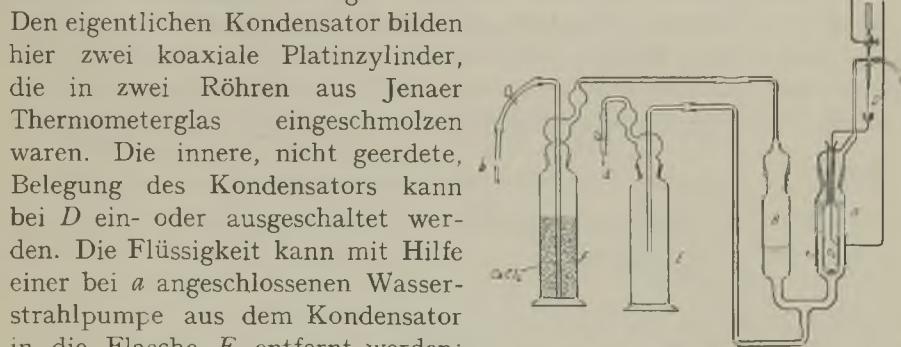


Fig. 1.

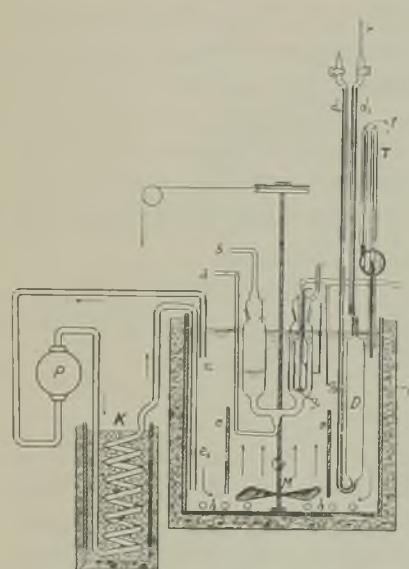


Fig. 2.

Die Messergebnisse für eine Lösung von kritischer Konzentration  $c = 0,51389$  sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Beim Übergang vom  $25^{\circ}$  zur kritischen Temperatur steigt die  $DK$  wie auch die Dichte der Lösung. Die Gramm- wie auch die Molekularpolarisation zeigen aber einen ganz anderen Verlauf. Sie wachsen anfangs bis zu einem Maximum bei  $22^{\circ}$  und fallen danach immer mehr. Es ist ersichtlich, dass hier die Dichteschwankungen in Erscheinung treten, obwohl sie anfangs zu

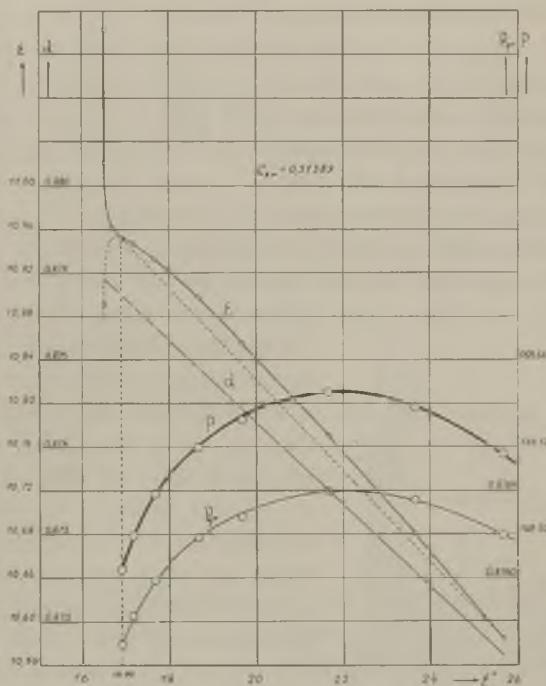


Fig. 3.

schwach sind, um eine sichtbare Opaleszenz hervorzurufen. Diese Opaleszenz zeigt sich erst bei  $18,7^{\circ}$ . Bei der kritischen Temperatur  $16,9^{\circ}$  tritt die Trennung der beiden Phasen auf. Die  $DK$  steigt sehr rasch, was der Bildung einer Emulsion von Hexanphase in Nitrobenzolphase ( $H/N$ -Emulsion) zuzuschreiben ist. Während der zahlreichen Messungen bei  $16,5^{\circ}$  (bei ständigem Mischen der Flüssigkeit) bekam ich ausnahmsweise für die  $DK$  einen ungewöhnlich niedrigen Wert (s. Fig. 3), was vermutlich als Folge einer momentanen Phasenumkehr anzusehen ist.

Die Messresultate für die Lösung von kleinerer Grammkonzentration:  $c = 0,18012$  sind in Fig. 4 graphisch wiedergegeben. Die Dichte, die  $DK$  und die Polarisation haben hier einen ganz normalen Verlauf. Zwi-

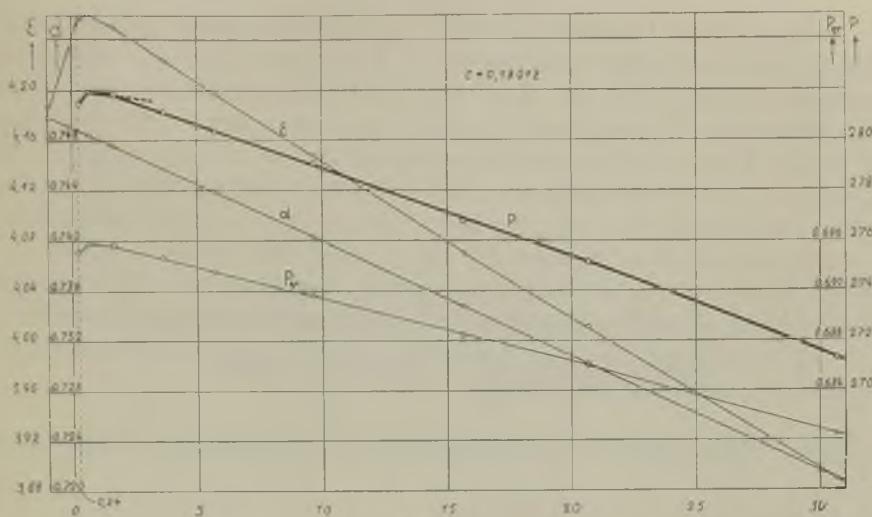


Fig. 4.

schen  $1,65^{\circ}$  und  $0,24^{\circ}$ , d. h. unmittelbar vor der Phasentrennung, sehen wir jedoch eine — übrigens unbedeutende — Verkleinerung von  $\epsilon$ ,  $P_{gr}$  und  $P$ . Von  $0,24^{\circ}$  beginnend ist unsere Lösung nicht mehr homogen: es entsteht eine N/H-Emulsion, was ein starkes Fallen der  $DK$  verursacht. Die oben erwähnte Verkleinerung von  $P$  lässt sich leicht erklären, wenn man beachtet, dass die Nitrobenzolmoleküle einer stärkeren Assoziation unterliegen, wenn die Lösung sich dem Sättigungszustand nähert.

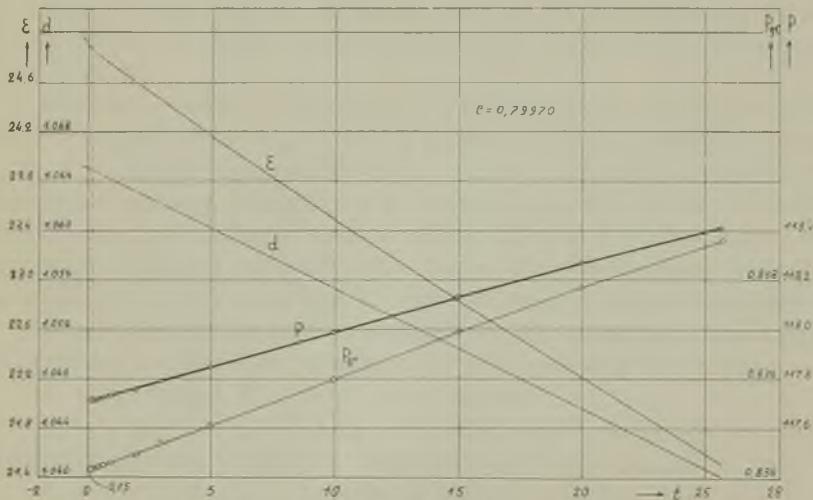


Fig. 5.

Ausser diesen Lösungen wurde u. a. auch eine stark konzentrierte Lösung von  $c = 0,79970$  untersucht.  $\epsilon$ ,  $d$ ,  $P_{gr}$  und  $P$  zeigen hier einen normalen Verlauf (Fig. 5). Erst bei  $0,15^\circ$  erfolgt, begleitet von einer sehr schwachen Trübung (welche schon bei  $0,4^\circ$  ansetzt), die Trennung der beiden Phasen und es entsteht eine milchtrübe, unbeständige H/N-Emulsion. Die Nitrobenzolphase bildet hier die äussere Phase, was ein rasches Ansteigen der  $DK$  zwischen  $+0,15^\circ$  und  $-0,25^\circ$  rechtfertigt.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die Lösung von der kritischen Konzentration in Beziehung auf die dielektrischen Eigenschaften eine besondere Stellung einnimmt. Die Dichteschwankungen rufen hier eine „schwankende“ Assoziation hervor, die zu einer verhältnismässig bedeutenden Polarisation führt.

*Rydzyna, Physikalisches Laboratorium am Gymnasium im. Sulkowskich.*

Eingegangen am 7. November 1932.

---

A. Piekara.

## Die Assoziation des Nitrobenzols in Lösungen und dessen Dipolmoment.

Asocjacja w roztworach nitrobenzenu i jego moment elektryczny.

### Streszczenie.

Celem tej pracy było zbadanie polaryzacji molekularnej nitrobenzenu w zależności od jego stężenia w mieszaninie z hexanem oraz w zależności od temperatury. Dane te pozwalają obliczyć stopień asocjacji i moment dipolowy nitrobenzenu.

Polaryzację molekularną  $P$  oblicza się z danych doświadczalnych przy pomocy wzorów (1) i (1a). W przypadku braku asocjacji wyraża ją, według teorii Debeye'a, równanie (2a). Jeżeli natomiast asocjacja występuje, to, przy pewnych upraszczających założeniach, stosuje się wzór (3). Stąd wynika wzór (4), pozwalający obliczyć stopień asocjacji  $\eta$ . Z drugiej strony, jeśli do obliczenia stopnia asocjacji zastosować metodę statystyczną, to prosty rachunek daje nam wzór (5), wyrażający zależność  $\eta$  od  $T$ .

Zbadane zostały mieszaniny o następujących stężeniach ciężarowych (okrągły): 0, 4, 10, 18, 80, 82 i 100 %. Wyniki pomiarów zależności  $\epsilon$ ,  $d$ ,  $P_{gr}$  i  $P$  od temperatury dla stężenia 4,034 % przedstawia rys. 1. Natomiast te same wielkości przy stałej temperaturze, lecz w zależności od stężenia, przedstawia rys. 2. Wreszcie rys. 4 pokazuje, że stopień asocjacji, obliczony na podstawie wzoru (4) przy pomocy zmierzonych polaryzacji (rys. 3), ma zupełnie inny przebieg, niż tego wymaga wzór (5).

Z powyższych danych doświadczalnych obliczony został moment elektryczny  $\mu$  molekuły nitrobenzenu przy pomocy 3 metod:

1. z zależności  $P_\infty$  od  $T$ :  $\mu_T = 3,7 \cdot 10^{-18}$ ,
2. z wartości  $P_\infty$  i  $T$ , przy założeniu, że  $P_d$  równe jest polaryzacji molekularnej fazy stałej (dla której zmierzono  $\epsilon$  i  $d$ ):  $\mu_{st} = 3,99 \cdot 10^{-18}$ ,
3. z wartości  $P_\infty$  i  $T$ , przy założeniu, że  $P_d$  równa się refrakcji molekularnej, ekstrapolowanej do  $\lambda = \infty$ :  $\mu_{opt.} = 4,04 \cdot 10^{-18}$ .

Metody 2 i 3 prowadzą do wartości:  $\mu = 4,0 \cdot 10^{-18}$ . Natomiast metoda 1 daje wartość nieco mniejszą (fakt taki zachodzi również dla innych substancji). Będzie to wkrótce omówione bliżej w specjalnej publikacji.

Warto wreszcie zaznaczyć, że  $P = \frac{I}{T} \left( \frac{I}{T} \right)$  dla rozcieńczonego roztworu jest funkcją liniową (rys. 1), w szczególności nie wykazuje żadnej anomalii w temperaturze 9,6°. Zatem ani moment elektryczny molekuły nitrobenzenu, ani jej zdolność polaryzacyjna nie ulegają żadnej zmianie. Allotropia nitrobenzenu nie mogłaby więc polegać za zmianie struktury molekuły.

*Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.*

Rękopis otrzymany dn. 7 listopada 1932.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Temperaturabhängigkeit der DK, der Dichte und der Grammpolarisation der Hexanlösungen des Nitrobenzols in verschiedenen Konzentrationen von 0 bis 100 Proz. Aus diesen Daten ermittelt man die Molekularpolarisation des Nitrobenzols und daraus den von der Temperatur und Konzentration abhängigen Assoziationsgrad, wie auch das Dipolmoment des Nitrobenzolmoleküls.

Die Grammpolarisation  $P_{gr}$  des gelösten Stoffes berechnet man mit Hilfe der bekannten Additivitätsformel

$$P_{gr} = \frac{I}{c} \left[ \frac{\epsilon - I}{\epsilon + 2} \frac{I}{d} - (I - c) \frac{\epsilon_0 - I}{\epsilon_0 + 2} \frac{I}{d_0} \right], \quad (1)$$

wo  $\epsilon$  und  $d$  die DK bzw. die Dichte der Lösung,  $\epsilon_0$  und  $d_0$  die des reinen Lösungsmittels und  $c$  die Gewichtskonzentration der Lösung bezeichnen. Multipliziert man  $P_{gr}$  mit dem Molekulargewicht  $M$ , so erhält man die Molekularpolarisation

$$P = M \cdot P_{gr}. \quad (1a)$$

Hach der Debye'schen Dipoltheorie setzt sich die Molekularpolarisation  $P_\infty$  im Falle der nichtauftretenden Assoziation (unendliche Verdünnung) aus zwei Anteilen: einem „dielektrischen“  $P_d$  und einem „paraelektrischen“  $P_p$  zusammen. Es sind:

$$P_d = \frac{4\pi}{3} N \gamma, \quad P_p = \frac{4\pi N \mu^2}{9 k T}, \quad (2)$$

also  $P_\infty = P_d + P_p = \frac{4\pi}{3} N \gamma + \frac{4\pi N \mu^2}{9 k T} = A + B \cdot \frac{I}{T}, \quad (2a)$

wobei  $\gamma$  die Polarisierbarkeit und  $\mu$  das elektrische Moment des Moleküls bedeuten. Wenn die sog. „einfache“ Assoziation<sup>1)</sup> auftritt, können wir die Fundamentalgleichung (2a) der Debye'schen Theorie in einer etwas veränderten Form schreiben:

$$P = \frac{4\pi}{3} N \gamma + \frac{4\pi (N - N_a) \mu^2}{9kT} \quad (3)$$

wobei  $N_a$  die Anzahl der paarweise assoziierten Moleküle bedeutet. In dieser Gleichung ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die Konstante des inneren Feldes  $\frac{4\pi}{3}$  für höhere Konzentrationen, wie auch die Polarisierbarkeit der assoziierten Moleküle unverändert bleiben. Aus (2a) und (3) kann man den Assoziationsgrad  $\eta$ , d. h. das Verhältnis der assoziierten zur gesamten Zahl der Moleküle, ermitteln:

$$\eta = \frac{N_a}{N} = \frac{P_x - P}{P_x - P_d} \quad (4)$$

Ein solches Verfahren wurde von vielen Autoren vorgeschlagen<sup>2)</sup>. Anderseits lässt sich die Assoziation auf Grund der klassischen Statistik auffassen<sup>3)</sup>. Nach dem Boltzmann'schen Gesetz kann man die Zahl der nicht assoziierten Moleküle folgenderweise ausdrücken:

$$N - N_a = N e^{-\frac{E}{kT}},$$

wo  $E$  die Assoziationsenergie bedeutet. Daraus ergibt sich für  $\eta$ :

$$\eta = \frac{1 - e^{-\frac{E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E}{kT}}} \quad (5)$$

Nach der Wolfke'schen<sup>4)</sup> Theorie der in den Lösungen auftretenden Assoziation muss man, um  $\eta$  genauer zu berechnen, den Ausdruck (5) noch mit einem von der Temperatur unabhängigen Faktor multiplizieren:

$$\eta = K \left( \frac{1 - e^{-\frac{E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E}{kT}}} \right), \quad (6)$$

wobei  $K$  nur von dem Molenbruch und von einer jeder Molekülsorte zugehörigen Konstante abhängt.

Die von mir angewandte experimentelle Messmethode ist schon im vorhergehenden Artikel kurz besprochen worden<sup>5)</sup>. Hier soll nur eine

<sup>1)</sup> M. Wolfke, Phys. ZS. 29, 713, 1928.

<sup>2)</sup> J. Errera, Phys. ZS. 29, 426, 1928; „Polarisation Dielectrique“, Presses Univ. Paris, 1928; J. Rolinski, Phys. ZS. 29, 658, 1928; M. Wolfke und J. Mazur, Sprawozd. i Prace Polsk. Tow. Fiz., V, 357, 1921.

<sup>3)</sup> M. Wolfke, und J. Mazur, l. c.

<sup>4)</sup> M. Wolfke, l. c.

<sup>5)</sup> A. Piekarra, diese Zeitschr. I, 387, 1932.

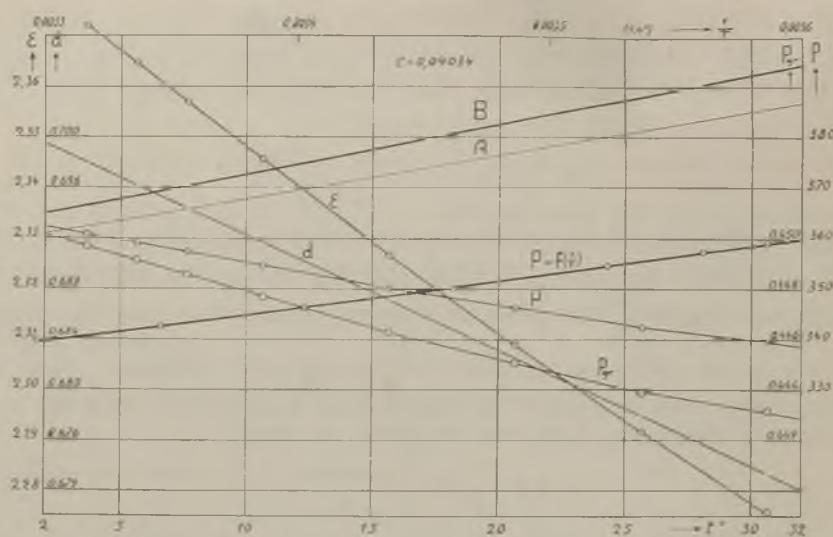


Fig. 1.

kurze Übersicht einiger Ergebnisse dargestellt werden, eine ausführliche Bechreibung dagegen ist zur speziellen Publikation bestimmt.

Es sind Nitrobenzol-Hexangemische von folgenden Grammkonzentrationen des Nitrobenzols (rund): 0, 4, 10, 18, 80, 82, und 100 Proz. in Abhängigkeit von der Temperatur experimentell untersucht worden. In der Fig. 1 sind die  $D\kappa$ , die Dichte  $d$  und die Grammpolarisation  $P_{gr}$  der Lösung von der Konzentration 4,034 Proz., wie auch die Molekularpolarisation  $P$  des gelösten Nitrobenzols in ihrem Temperaturverlauf graphisch dargestellt. Dieselben Größen sind bei konstanter Temperatur als Funktion der Konzentration in Fig. 2 wiedergegeben. Die  $P$ -Isothermen sind graphisch auf die Konzentration Null mit Beibehaltung der Debye'schen Bedingung ( $P_\infty - A$ )  $T = \text{const.}$  ( $A = 41 \text{ cm}^3$  bedeutet hier die Molekularpolarisation des festen Nitrobenzols) extrapoliert worden<sup>1)</sup>. Die so gefundenen Werte bilden in Abhängigkeit von der Temperatur die in Fig. 1 und 3 fettgedruckte Gerade B. Unab-

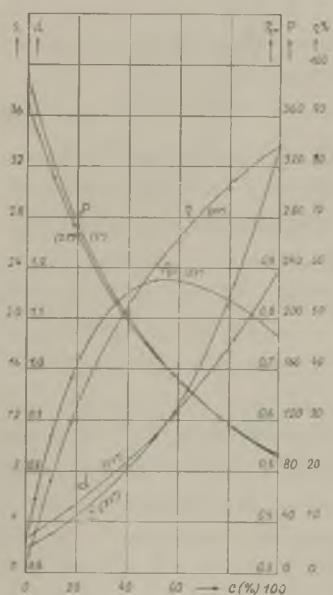


Fig. 2.

<sup>1)</sup> Vgl. L. Lange, ZS. f. Phys., 33, 169, 1925.

hängig davon wurde die Extrapolation mit Hilfe entsprechend berechneter algebraischer Kurvenstücke  $P = \alpha + \beta c + \gamma c^2 + \delta c^3$  ausgeführt; dieses Verfahren liefert für  $P$  etwas kleinere Werte (in Fig. 2 eine punktierte Linie, in Fig. 1 und 3 die Gerade A). Zur Berechnung des Assoziationsgrades wurden die nach der ersten Methode erhaltenen  $P_\infty$ -Werte ( $P_d = 41 \text{ cm}^3$ , Gerade B) benutzt. Die für verschiedene Konzentrationen gemessenen Molekularpolarisationen  $P$  sind in Fig. 3 (in einer sehr groben Skala)

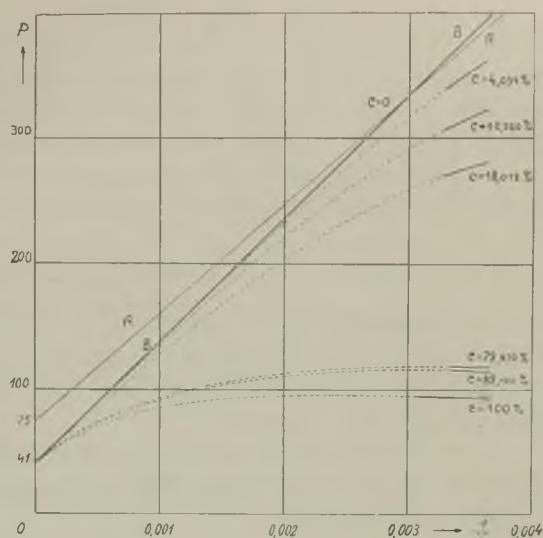


Fig. 3.

in Abhängigkeit von  $\frac{1}{T}$  graphisch dargestellt. Die aus diesen Daten berechneten  $\eta$  sind mit den theoretischen  $\eta$  in Fig. 4 verglichen worden. Wir ersehen daraus, dass hier überraschende Abweichungen eintreten, die durch Einführung eines von der Temperatur unabhängigen Faktors

(Formel (6)) nicht beseitigt werden können. Ich möchte bemerken, dass dafür die vereinfachenden Annahmen, die nicht bloss der Herleitung der Formel (5) oder (6), aber vielmehr der Herleitung der Formel (4) zugrundegelegt wurden, verantwortlich sind.

Von diesen Untersuchungen ist nur ein Schritt zur Bestimmung des Dipolmomentes des Nitrobenzolmoleküls zu machen. Dies kann auf drei Wegen geschehen:

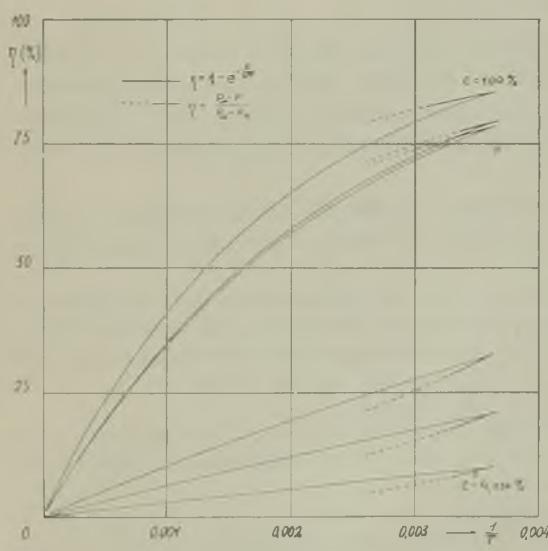


Fig. 4.

1. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $P_\infty$  (Gerade A, Fig. 1 und 3). Wie man aus der Fig. 3 ersehen kann, beträgt der dielektrische (von der Temperatur unabhängige) Anteil  $P_d$  der Polarisierung  $75 \text{ cm}^3$  (dagegen liefern andere Methoden viel weniger, s. u.). Der paraelektrische Anteil  $P_p = 290,8 \text{ cm}^3$  bei  $25^\circ$ . Daraus ergibt sich  $\mu_T = 3,7 \cdot 10^{-18}$ <sup>1)</sup>.

2. Man nimmt an, dass  $P_d$  gleich der an der Substanz in festen Zustand gemessenen Molekularpolarisation ist:

$$P_d = P_{\text{fest}} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}.$$

Meine Messungen bei  $0^\circ$  ergeben<sup>2)</sup>:  $\epsilon = 3,44$ ,  $d = 1,672$ ,  $P_d = 41,1 \text{ cm}^3$ . Daraus ergibt sich für den paraelektrischen Anteil (bei  $25^\circ$ )  $P_p = P_\infty - P_d = 329 \text{ cm}^3$ , wo  $P_\infty = 370 \text{ cm}^3$  der Geraden B entnommen ist. Folglich ist  $\mu_{\text{fest}} = 3,99 \cdot 10^{-18}$ <sup>3)</sup>.

3. Für den dielektrischen Anteil der Molekularpolarisation ist der Wert der für unendlich lange Wellen extrapolierten optischen Molekularrefraktion einzusetzen:

$$\bar{P}_d = R_\infty = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \right)_{\lambda \rightarrow \infty}.$$

Nach Williams<sup>4)</sup> haben wir:  $P_d = R_\infty = 32 \text{ cm}^3$ . Also  $P_p = 338 \text{ cm}^3$  (bei  $25^\circ$ ) und deraus  $\mu_{\text{opt.}} = 4,04 \cdot 10^{-18}$ <sup>3)</sup>.

Als Gesamtergebnis der zwei letzten Methoden ist es wünschenswert, für das Dipolmoment den Wert:

$$\mu = 4,0 \cdot 10^{-18}$$

anzunehmen. Er ist etwas höher als der von Williams (l. c.) gefundene ( $3,9 \cdot 10^{-18}$ ). Eine besondere Stellung nimmt die erste Methode, welche ein kleineres Moment, als die anderen liefert, ein<sup>5)</sup>. Näheres darüber soll, wegen der Kürze dieses Referates, in der nächsten Publikation berichtet werden.

Hier soll nur noch ein wichtiger Umstand hervorgehoben werden. Die Fig. 1 zeigt, dass die in verdünnter Lösung ermittelte Gesamtpolarität

<sup>1)</sup> Dieser Wert ist ziemlich ungenau, weil die Extrapolation der  $P(c)$ -Kurve auf Konzentration 0 (Fig. 2) eine grosse Bedeutung für die Neigung der Gerade A (Fig. 3) hat. Z. B. eine frühere, etwas weniger genaue Extrapolation führt zu  $\mu_T = 3,54 \cdot 10^{-18}$  (Vgl. eine kurze Notitz vom Verfasser in Phys. Rev. 42, 449 1932).

<sup>2)</sup> Siehe A. Piekara, Nature, 130, 93, 1932.

<sup>3)</sup> Man kann  $P_\infty$ -Werte auch der Gerade A entnehmen; das führt zu etwas kleineren  $\mu$  (nämlich um  $0,02 \cdot 10^{-18}$ ), was kaum die Messfehlergrenzen überschreitet (Vgl. die oben erwähnte Notitz in Phys. Rev. l. c.).

<sup>4)</sup> J. W. Williams, Phys. ZS. 29, 174, 1928.

<sup>5)</sup> Eine solche Tatsache ist z. B. für Brenzkatechindiäthyläther von E. Brethescher, (Phys. ZS. 32, 765, 1931) festgestellt worden.

sation  $P$  des Nitrobenzols als Funktion von  $\frac{T}{T}$  auf das genaueste durch eine Gerade dargestellt ist. Dies beweist uns aber, dass das elektrische Moment, wie auch die Polarisierbarkeit des Moleküls in dem hier in Betracht kommenden Temperaturintervall konstant bleiben. Wenn also in flüssigem Nitrobenzol bei ungefähr  $9,6^{\circ}$ , wie darauf mehrere Untersuchungen hinweisen<sup>1)</sup>, eine Umwandlung stattfindet, kann diese Umwandlung nicht auf der Änderung des Dipolmomentes oder der Polarisierbarkeit beruhen. Folglich darf die Struktur des Moleküls am Umwandlungspunkt keine Änderung erfahren<sup>2)</sup>.

Rydzyna, Physikalisches Laboratorium am Gymnasium im. Sulkowskich.

Eingegangen am 7. November 1932.

<sup>1)</sup> Siehe nachstehendes Referat von A. Piekara und J. Mazur (Acta Phys. Pol. I, 401, 1932).

<sup>2)</sup> Vlg. L. Meyer, ZS. f. Phys. 75, 421, 1932.



*A. Piekara i J. Mazur.*

## **La constante diélectrique du nitrobenzène en rapport avec la température.**

*O zależności stałej dielektrycznej nitrobenzenu od temperatury.*

### **Streszczenie.**

Stałą dielektryczną i gęstość nitrobenzenu w zależności od temperatury badaliśmy obaj, zupełnie niezależnie od siebie, różnymi metodami. Jeden z nas (J. Mazur) otrzymał w temperaturze 9,6° pewne anomalie, wskazujące na istnienie dwóch modyfikacji ciekłego nitrobenzenu<sup>1)</sup>. Drugi z nas (A. Piekara) anomalii tych nie otrzymał<sup>2)</sup>. W tym czasie zaczęły ukazywać się prace różnych badaczy, których wyniki co do występowania nitrobenzenu w dwóch różnych modyfikacjach podzieliły się niemal równo na „za” i „przeciw”. Obecnie wytworzył się taki stan:

A. Badania M. Wolfkego i J. Mazura (stała dielektryczna, gęstość i efekt cieplny, l. c.), G. W. Stewarta<sup>3)</sup> (rozproszenie promieni X) i H. Trottera<sup>4)</sup> (stała Kerra) wymagają hipotezy o istnieniu allotropji w nitrobenzenie;

B. Badania M. Wolfkego i S. Ziemieckiego<sup>5)</sup> (spółczynnik załamania i widmo Rama), Wolfendena i jego współpracowników<sup>6)</sup> (gęstość), oraz A. Piekary (stała dielektryczna, gęstość i moment dipolowy, l. c.) nie wymagają hipotezy o allotropji nitrobenzenu.

Wobec takiego stanu rzeczy postanowiliśmy wspólnie przeprowadzić pomiar stałej dielektrycznej nitrobenzenu w okolicy punktu przemiany, t. j. 9,6°. Dla stałej dielektrycznej, bowiem, otrzymaliśmy najjaskrawszą rozbieżność. pomiary zostały wykonane na aparaturze A. Piekary. Użyto dwóch preparatów nitrobenzenu: preparatu (P), oczyszczonego dawniej przez A. Piekara, oraz preparatu (M) „z benzenu krystalicznego”.

<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> <sup>3)</sup> <sup>4)</sup> <sup>5)</sup> <sup>6)</sup> P odpowiednie odnośniki w tekście francuskim.

nego" firmy Merck a. Wyniki okazały się z dokładnością do 0,02 zgodne z dawnymi wynikami A. Piekary, przyczem dla preparatów (P) i (M) otrzymano te same stałe dielektryczne z dokładnością do 2-go znaku, natomiast przewodnictwo preparatu (M) okazało się znacznie większe, co się przejawiało spłaszczeniem krzywej rezonansu.

### Stała dielektryczna nitrobenzenu.

Temperatura	Pomiaryste wspólne		Interpolowane z pomiarów	
	preparat (P)	preparat (M)	J. Mazura	A. Piekary
8,00°	36,76	36,76	ok. 13	36,77
8,97°	36,56	36,56	.. 27	36,58
9,97°	36,35	36,36	.. 38	36,37
10,96°	36,15	—	37,8	36,16

Pomiaryste nasze, jak wynika z powyższej tablicy, nie wskazują na istnienie modyfikacji II nitrobenzenu. Być może, że warunki pojawiienia się odmiany II (dotychczas nieznane) wystąpiły przypadkowo u J. Mazura, G. W. Stewarta i H. Trottera, nie wystąpiły jednak w tych doświadczeniach. Do czasu potwierdzenia innych badań nad nitrobenzenem (efekt cieplny, dyfrakcja promieni X i t. d.) które dotychczas dały wynik pozytywny, kwestię istnienia allotropii w nitrobenzenie należy uważać za jeszcze nieostatecznie rozwiązana.

Nous avons étudié la constante diélectrique et la densité du nitrobenzène en rapport avec la température tous les deux, mais complètement indépendamment l'un de l'autre et au moyen de méthodes différentes. L'un de nous (J. Mazur) a trouvé à la température de 9,6° certaines anomalies qui indiquaient clairement l'existence de deux états liquides du nitrobenzène<sup>1</sup>). L'autre (A. Piekara) n'a pas trouvé ces anomalies<sup>2</sup>). En même temps des publications de différents auteurs commencèrent à apparaître, contenant des travaux dont les résultats au sujet de l'existence de deux différents états du nitrobenzène étaient

<sup>1)</sup> Sprawozd. i Prace Pol. Tow. Fiz. 5, 181, 1931; Acta Physica Polonica 1, 53, et 71, 1932; ZS. Phys. 74, 110, 1932.

<sup>2)</sup> Nature 130, 93, 1932; Acta Phys. Pol. 1, 393, 1933; Phys. Rev. 42, 449, 1932.

presque en nombre égal „pour“ et „contre“. La situation qui en résulte est à présent celle-ci:

A. Les résultats des recherches de MM. M. Wolfke et J. Mazur (constante diélectrique, densité et effet thermique, l. c.), de M. G. W. Stewart (dispersion des rayons X)<sup>1)</sup> et de M. H. Trotter (constante de Kerr)<sup>2)</sup> exigent l'hypothèse de l'existence d'une allotropie dans le nitrobenzène;

B. Les résultats des recherches de MM. M. Wolfke et S. Ziemek (indice de réfraction et spectre de Raman)<sup>3)</sup>, de M. Wolfenden et de ses collaborateurs (densité)<sup>4)</sup>, ainsi que de M. A. Piekarra (constante diélectrique, densité et moment du dipôle, l. c.) n'exigent pas la dite hypothèse.

En présence de cet état de choses, nous avons décidé d'effectuer en commun la mesure de la constante diélectrique du nitrobenzène au voisinage du point de transformation, c'.-à-d. de 9,6°, comme c'est pour la constante diélectrique que nous avons trouvé l'écart le plus frappant. Les mesures ont été effectuées au moyen du dispositif de M. A. Piekarra. On s'est servi de deux préparations du nitrobenzène: de la préparation (P), obtenue auparavant par M. A. Piekarra, et de la préparation (M), obtenue avec du „benzène cristallin“ de la Mon Merck. Les résultats s'accordèrent à 0,02 près avec les résultats précédents de M. A. Piekarra; les préparations (P) et (M) ont donné les mêmes valeurs de la constante diélectrique, avec une précision allant jusqu'à la deuxième décimale, par contre la conductibilité de la préparation (M) était notablement plus grande, ce qu'on reconnaît à l'aplatissement de la courbe de résonance.

#### Constante diélectrique du nitrobenzène.

Température	Mesures en commun		Valeurs interpolées d'après les mesures	
	Préparation (P)	Préparation (M)	de M. J. Mazur	de M. A. Piekarra
8,00°	36,76	36,76	env. 13	36,77
8,97°	36,56	36,56	.. 27	36,58
9,97°	36,35	36,36	.. 38	38,37
10,96°	36,15	—	.. 37,8	36,16

<sup>1)</sup> Phys. Rev. 39, 176, 1932.

<sup>2)</sup> Phys. Rev. 40, 1052, 1932.

<sup>3)</sup> Acta Phys. Pol. 1, 271, 1932.

<sup>4)</sup> Massy, Warren et Wolfenden, Nature, 129, 441, 1932.

Les nombres du tableau inséré ci-dessus font voir que nos mesures n'ont pas montré l'existence de l'état II du nitrobenzène. Il faut supposer que les conditions (jusqu'à présent inconnues) de l'existence de l'état II ont eu lieu fortuitement dans les expériences de MM. J. Mazur, G. W. Stewart et H. Trotter et n'ont pas eu lieu dans les expériences des auteurs. Jusqu'au moment où les résultats positifs des autres recherches sur le nitrobenzène (effet thermique, diffraction des rayons X etc.) obtenus jusqu'à présent auront été confirmés il faut considérer que la question de l'existence d'une allotropie dans le nitrobenzène n'est pas encore définitivement résolue.

---

*Arkadjusz Piekara.*

## Die Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols und seine Feuchtigkeit.

*Stała dielektryczna nitrobenzenu a jego wilgotność.*

### S t r e s z c z e n i e.

Próby znalezienia anomalii na krzywej  $\varepsilon(t)$ , jakie przeprowadziły niedawno wspólnie z J. M a z u r e m<sup>1)</sup>, nie doprowadziły do pozytywnego rezultatu. Postanowiłem tedy, korzystając z uprzejmiej propozycji Panów Prof. Dr. M. W o l f k e g o i Doc. Dr. J. M a z u r a, zbadać nitrobenzen, oczyszczony dawniej przez J. M a z u r a do jego badań<sup>2)</sup>. Preparat ten trzymałem przez 4 tygodnie nad świeżo wyprzążonym  $CaCl_2$ , skutkiem czego temperatura jego krzepnięcia doszła do  $5,74^\circ$ . Bezpośrednio przed pomiarem został przekrystalizowany; otrzymana frakcja miała temp. krzepnięcia również  $5,74^\circ$ . Wyniki pomiarów (tablica I, oraz oznaczone krzyżykami na rys. I) wskazują na zgodność z pomiarami dawniejszymi, oraz na brak anomalii w punkcie  $9,6^\circ$ .

W tablicy II zebrane są wyniki różnych autorów. Uderzające jest to, że większej wilgotności nitrobenzenu (niższy p. krzepnięcia) towarzyszy większa stała dielektryczna. Dla sprawdzenia, czy istotnie zachodzi taka zależność, przeprowadziłem szereg pomiarów z nitrobenzenem Mercka, do którego dodałem niewielką ilość wody. Pomimo wstrząsania i długotrwałego nasycania, stała dielektryczna zwiększyła się zaledwie w drugim znaku (tabl. III, rys. I). Nie pojawiła się również nieciągłość<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> A. P i e k a r a i J. M a z u r, Acta Phys. Pol. I, 401, 1932.

<sup>2)</sup> Preparat ten używany był do badań optycznych przez S. Z i e m e c k i e g o (Acta Phys. Pol. I, 271, 1932).

<sup>3)</sup> A. van Itterbeek (Nature, 130, 399, 1932) znalazł, że właśnie w wilgotnym nitrobenzenie pojawia się załamanie krzywej lepkości, które w suchym preparacie nie występuje.

Wilgotność nitrobenzenu okazała się czynnikiem, nie mającym większego wpływu na stałą dielektryczną. Chociaż więc pod tym względem wilgotność jest niezbyt „niebezpieczna”, to jednak kryć się w niej może duże niebezpieczeństwo dla metody pomiaru, gdyż jednocześnie z wilgotnością preparatu zwiększa się jego przewodnictwo. Aby więc móc porównywać wartości stałej dielektrycznej, otrzymane przez różnych autorów (głównie dla cieczy), należałoby stosować jedną metodę, niewrażliwą na przewodnictwo, o ściśle określonych ważniejszych szczegółach konstrukcji. Szczególnie pożadanem byłoby to dla obecnie doniosłej dziedziny momentów dipolowych, gdzie między wynikami różnych autorów zachodzą dość duże rozbieżności. Na taką „standardową” metodę nadawałaby się metoda rezonansowa, która łączy w sobie wysoką czułość z łatwo dającym się wyeliminować wpływem przewodnictwa.<sup>1)</sup>

*Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sulkowskich w Rydzynie.*

Rękopis otrzymany dnia 7 listopada 1932.

Einige, vor kurzer Zeit mit J. M a z u r<sup>2)</sup>) durchgeführten Versuche, eine Unstetigkeit in der  $\epsilon(t)$ -Kurve zu finden, haben ein negatives Resultat ergeben. Auf den freundlichen Vorschlag der Herren: Prof. Dr. M. W o l k e und Doz. Dr. J. M a z u r habe ich das schon früher von J. M a z u r zu seinen Untersuchungen gereinigte Nitrobenzol untersucht<sup>3)</sup>). Dieses Präparat wurde noch 4 Wochen lang über besonders gebranntem Chlorcalcium stehen gelassen, wonach sein Gefrierpunkt bis  $5.74^{\circ}$  steigt. Unmittelbar vor der Messung wurde es kristallisiert und die gewonnene Fraktion (Gefrierpunkt ebenfalls  $5.74^{\circ}$ ) zur Messung verwendet. Vor den Messungen wurde der Versuchskondensator mit speziell gereinigtem Benzol geeicht<sup>4)</sup> und mit gut getrockneter Luft gespült. Die Messergebnisse sind in der Tab. I und in der Fig. I (mit X bezeichnet) dargestellt.

<sup>1)</sup> Metodę tę udoskonalił i nawet do elektrolitów zastosował M. Jeżewski.

<sup>2)</sup> A. Piekara i J. Mazur, Acta Phys. Pol., I, 401, 1932.

<sup>3)</sup> Dieses Präparat wurde zu optischen Untersuchungen von S. Ziemecki (Acta Phys. Pol. I, 271, 1932) gebraucht.

<sup>4)</sup> Für die DK des Benzols wurde bei  $20^{\circ}$  der Wert  $\epsilon = 2,2825$  und für  $\frac{d\epsilon}{dt}$

wurde der Wert — 0,00198 angenommen (L. Hartshorn und D. A. Oliver, Proc. Roy. Soc. A, 123, 664, 1929).

Tabelle I.

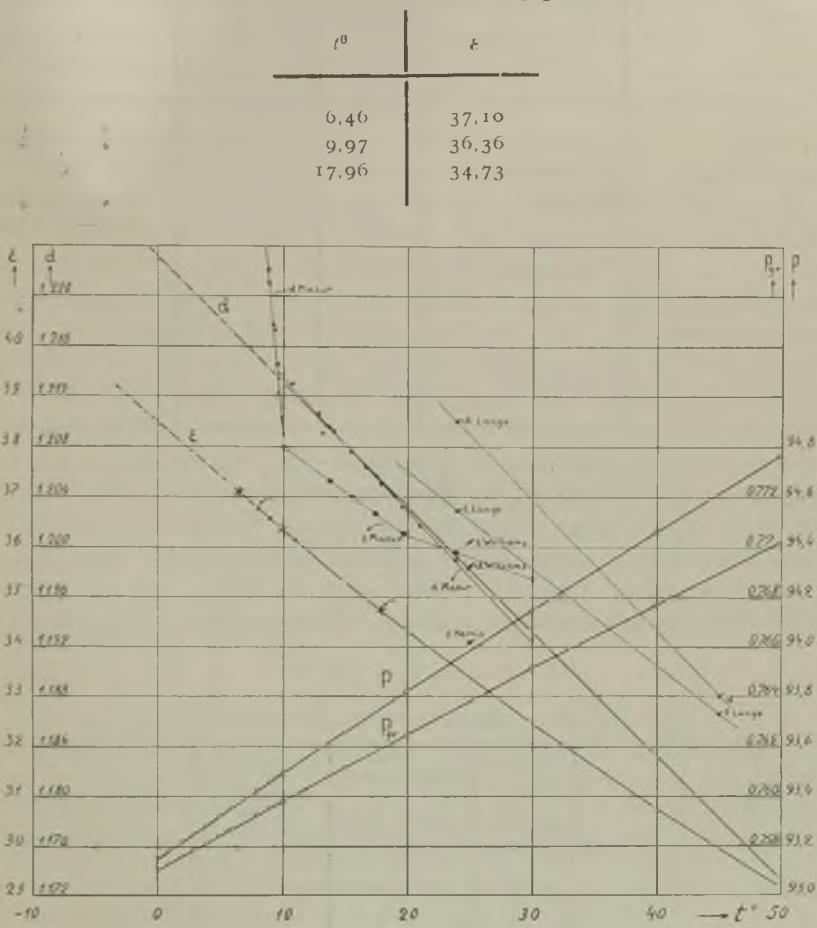
Die DK des Nitrobenzols (Erstarrungspunkt bei  $5.74^{\circ}$ )

Fig. 1.

Sie weisen erstens auf eine vollkommene Übereinstimmung mit den früheren Messungen und zweitens auf das Fehlen irgendwelcher Anomalie bei  $9.6^{\circ}$  hin.

In der Tabelle II sind die von verschiedenen Autoren gemessenen DK samt den Erstarrungspunkten der untersuchten Präparate zusammengefasst. Es ist überraschend, dass je grössere Feuchtigkeit (tiefere Erstarrungstemperatur) die Präparate aufweisen, desto höhere DK sie besitzen. Um diesen Zusammenhang an Hand der mit Hilfe einer einzigen Methode durchgeföhrten Messungen zu verifizieren, wurde die DK

Tabelle II.  
Die DK des Nitrobenzols nach verschiedenen Autoren.

Präparat gereinigt von	$\epsilon$ gemessen von	Erstar- rungs- punkt	$\epsilon$		In der Fig. I gezeichnet durch
			bei $25^{\circ}$	bei $9,97^{\circ}$	
Länge (?) . . .	Länge . . .	?	36,52	—	
Williams . . .	Williams . . .	5,1°-5,4°	36,10	—	
Mazur . . .	Mazur . . .	5,5°	35,80	—	
Piekara . . .	Piekara . . .	5,66°	33,38	36,37	
	Mazur und Piekara . . .	“	—	36,35	
Präparat von Merck aus kryst. Benzol . . .	“	5,57°	—	36,36	
Mazur, nachher					
Piekara . . .	Piekara . . .	5,74°	—	36,36	

des wasserhaltigen Nitrobenzols gemessen. Das Nitrobenzol wurde mit einigen Tropfen redestillierten Wassers versetzt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Trotz langwieriger Sättigung mit Wasser erhöhte sich die DK des Nitrobenzols kaum in der zweiten Dezimalstelle. Auch bei  $9,6^{\circ}$  tritt kein Sprung der DK auf.<sup>1)</sup> Dies zeigt die Fig. I und die Tab. III, wo nebst  $\epsilon$  bei  $17,96^{\circ}$  und  $\epsilon$  bei  $8,00^{\circ}$  die Gefrierpunkte angegeben sind.

Tabelle III.  
Die DK des wasserhaltigen Nitrobenzols.

Präparat von Merck aus kryst. Benzol	Erstar- rungs- punkt	$\epsilon$		Elektrische Leitfähig- keit	Bemerkungen
		bei $17,96^{\circ}$	bei $8,00^{\circ}$		
Trocken . . . . .	5,57°	34,73	36,76		Liegen genau auf der Kurve — — in Fig. I
I Wassertropfen zu ca. $20 \text{ cm}^3$ Nitrobenzol zugefügt und geschüttelt	—	34,73	—	s h W d e	
Wiederholt . . . . .	5,24°	34,74	—		
Nach 1 Stunde . . . .	—	34,75	—		
Nach 24 Stunden . . .	—	34,75	—		
Nach 3 Wochen . . .	5,24°	34,78	36,84		Liegen fast genau auf derselben Kurve

<sup>1)</sup> A. van Itterbeek (Nature, 130, 399, 1932) fand, dass gerade in wasserhaltigem Nitrobenzol eine Brechung der Zähigkeitskurve eintritt, was im gut getrockneten Präparat nicht stattfindet.

Es zeigt sich daher, dass der Wassergehalt des Nitrobenzols ohne grösseren Einfluss auf die DK bleibt. Trotzdem kann sich in einem solchen — ja sogar äusserst geringem — Wassergehalt eine bedeutende Gefahr, nämlich in Hinsicht auf die Messmethode, verbergen, weil sich mit dem Wassergehalt auch die elektrische Leitfähigkeit vergrössert. Um also die von verschiedenen Autoren an Flüssigkeiten gemessenen DK-Werte vergleichen zu können, müsste man nur eine (vielleicht einzige) Methode, benutzen, die für die Leitfähigkeit der Flüssigkeit unempfindlich ist und deren wichtigere Konstruktionseinzelheiten genau bestimmt wären. Dies wäre erwünscht besonders für das heutzutage so wichtig gewordene Gebiet der elektrischen Dipolmomente, wo die Messergebnisse verschiedener Autoren ziemlich grosse Abweichungen aufweisen. Als eine solche „Standartmethode“ wäre eine zweckmässig ausgearbeitete Resonanzmethode sehr empfehlenswert, da sie sich durch hohe Empfindlichkeit und leicht zu beseitigenden Leitfähigkeitseinfluss auszeichnet.<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>

*Rydyna, Physikalisches Laboratorium am Gymnasium im. Sulkowskich.*

Eingangen am 7. November 1932.

<sup>1)</sup> Diese Methode wurde letztens von M. Jeżewski, vervollkommenet und sogar für Elektrolyte angewandt.

<sup>2)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Arbeit von H. Braune und W. Giertz (ZS. f. phys. Chem. (A), 161, 389, 1932), die mit der Schwebungsmethode (so wie J. Mazur) arbeiteten, finden die Autoren für die DK des Nitrobenzols bei 25,0° den Wert 35,00. Er ist kaum etwas kleiner als der von J. Mazur aber grösser als der vom Verfasser (s. Tab. II). Ausserdem finden diese Autoren bei der Untersuchung der Dichte und der DK des getrockneten und wasserhaltigen Nitrobenzols ebenfalls keine Anomalie. Zu denselben Schlüssen für die Dichte und die Viskosität gelangen auch E. Cohen und L. C. J. Boekhorst (Proc. Amsterdam 35, 1016, 1932). Dies deckt sich nicht mit dem Befund von A. van Itterbeek über die Viskosität des wasserhaltigen Nitrobenzols (s. Anm. 1, S. 408).



*W. S. Urbański.*

## Odpowiedź na „Uwagi” A. Piekary<sup>1)</sup>.

*Antwort auf die „Bemerkungen“ von A. Piekara<sup>1)</sup>.*

### Zusammenfassung.

Die Regelmässigkeit der Abweichungen von dem Clausius-Mosotti'schen Gesetze, die Herr Piekara gefunden hat<sup>2)</sup>, ist zwar ein Argument für die von ihm vorgeschlagene Erklärung, dass dies eine Folge der Veränderungen in den Grenzflächenschichten ist; doch kann dafür auch die angewandte Herstellungsmethode jener Emulsionen verantwortlich sein.

Die vom Herrn Piekara angeführte Formel (18)<sup>3)</sup> ist unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit der Lage der Teilchen voneinander abgeleitet worden; eben diese Unabhängigkeit wurde von mir bestritten, wozu die mikroskopische Beobachtung solcher Emulsionen Anlass gibt.

Man kann Beispiele geben, wo die Polarisation der Teilchen doppelt so gross ausfällt, als die nach der C.-M. Formel berechnete.

Eingegangen am 21. Juni 1932.

I. Regularność odstępstw od wzoru Clausiusa-Mosotti'ego w pomiarach p. Piekary<sup>2)</sup> jest rzeczywiście argumentem na korzyść objaśnienia ich przez zmiany w warstwie granicznej, lecz nie jest jeszcze dowodem ostatecznym, gdyż zgodność ta może wynikać z faktu stosowania jednostajnej metody sporządzania zawiesin i używania tych samych podstawowych zawiesin, które następnie rozcieńczano.

<sup>1)</sup> A. Piekara, Acta Phys. Pol., I, 285, 1932.

<sup>2)</sup> A. Piekara, Spraw. i Prace P. T. F., III, 337, 1928; Acta Phys. Pol., I, 135, 1932.

2. Uzyskanie różnych stopni rozproszenia w mojej metodzie jest możliwe, lecz dokładnego podziału według wielkości ziaren nie da się dokonać, jak również przy emulsjach rtęci.

3. Rozważania p. Pieckara<sup>1)</sup> zakładają pewne geometryczne warunki wzajemnej niezależności położenia ziaren, a ta właśnie niezależność jest przeze mnie zakwestjonowana. Oglądarki w powiększeniu zawiesin daje do tego dostateczną podstawę.

Można podać przykład, gdy polaryzacja kulek wypada dwukrotnie większa, niż wynika ze wzoru C.-M.: nieskończony szereg kulek, ułożonych wzdłuż prostej równoległej do pola elektrycznego daje ze wzoru (8)<sup>2)</sup>:

$$E \left( I - 4 \frac{k}{S^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I}{n^3} \right) = F, \quad (k = R^3); \text{ przy } S \cong 2R \text{ jest } E \cong 2F.$$

Co do stwierdzonej zależności st. d.-e. od stopnia rozproszenia, to niema dowodu, że nie działają tu również czynniki geometryczne przy sporządzaniu zawiesin i ich dalszym traktowaniu.

Rękopis otrzymany dn. 21 czerwca 1932.

<sup>1)</sup> A. Pieckara, Acta Phys. Pol. I, 147, wiersze 1—3 od góry, str. 148, w. 10-y.

<sup>2)</sup> W. S. Urbański, Acta Phys. Pol. I, 165, 1932.



da się

zwykane  
i własne  
w pojęciu

działanie  
zakazanych  
zawodów (8)

szczególnie, to  
kiedy przy

5 str. 191

---

Cena prenumeraty „Acta Physica Polonica“ wynosi zł. 50.— za tom.

Cena ogłoszeń: Zewnętrzna (ostatnia) strona okładki — 200 zł.,  $\frac{1}{2}$  strony — 100 zł.,  $\frac{1}{4}$  strony — 50 zł. Wewnętrzna strona okładki oraz ogłoszenia bezpośrednio za tekstem: cala strona — 100 zł.,  $\frac{1}{2}$  strony — 50 zł. Ogłoszenia z ilustracjami — o 50 % drożej.

W sprawie prenumeraty i ogłoszeń należy zwracać się do Administracji, Warszawa, Hoża 69 (Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego).

---

Prix d'abonnement des „Acta Physica Polonica“ — 50 zł. pol. (5.50 \$) par volume.

Annonces (prix par numéro): 3<sup>e</sup> page de couverture — 25 zł. par  $\frac{1}{4}$  de page, 4<sup>e</sup> page de couverture — 50 zł. par  $\frac{1}{4}$  de page. Interieur du numéro: 25 zł. par  $\frac{1}{4}$  de page. Annonces avec illustrations — majoration de 50 %.

Pour tout ce qui concerne les abonnements et annonces adresser la correspondance à l'Administration, Varsovie (Pologne), 69, rue Hoża.