St. KREUTZ.

Zależność własności optycznych kryształów mieszanych od stałych optycznych i od stosunku składników.

Sur la relation entre les propriétés optiques des cristaux mixtes et leurs composition chimique.

§ 1. Kryształy, utworzone w przyrodzie, są w ogromnej większości kryształami mieszanymi. Zachowują się one, ze względu na pewne przynajmniej zjawiska fizyczne, jak ciała jednolite, pomimo, że według wyników analizy chemicznej w skład ich wchodzą dwa, lub najczęściej większa liczba związków chemicznych, a stosunki wagowe są na ogół niezgodne z prawem Daltona „prostych stosunków równoważnikowych". Podczas wzrostu takiego kryształu zmienia się, zależnie od zmiennych zewnętrznych T, p oraz c (stężenia roztworu), i skład chemiczny osadzających się warstewek, w sposób, o ile to dostrzedz można, ciągły. Jednym z przejawów pokrewieństwa takich ciał, zdolnych do tworzenia kryształów mieszanych, są własności, wskazujące podobieństwo ich ustroju krystalicznego; w większości przypadków istnieje w fazach analogicznych wielkie podobieństwo ich postaci zasadniczych; z powodu tej okoliczności nazwano — nieściśle — pewną grupę takich ciał równopostaciowemi (izomorfowemi).

Doświadczenie uczy, że w szeregu takich ciał, w miarę stopniowej zmiany składu chemicznego kryształów, zmieniają się i ich własności fizyczne w sposób ciągły. Objętość kryształów mieszanych równa się sumie objętości składników, objętości ich zatem przy mieszaniu się nie ulegają zmianie (Retgers), albo też zmiana ich jest tak mała, że nie można jej wykryć bezpośrednim pomiarem. Zasługuje na uwagę stwierdzenie, że objętości równoważnikowe (cząsteczkowe) takich ciał zazwyczaj są zbliżone do siebie; ułożenie i odległości punktów węzłowych w stanowiącej o ustroju kryształów sieci przestrzennej w kryształach ciał mieszających się są również zwykle bardzo do siebie podobne.

§ 2. Dla krystalografii, mineralogii, petrografii mikroskopowej i chemii następujące zagadnienie ma wagę zasadniczą: znane są stałe optyczne dwu lub większej liczby ciał krystalicznych, zdolnych, w odpowiednich warunkach, do krystalizowania w optycznie pozornie jednolitych kryształach „mieszanych"; wyrazić zależność własności optycznych kryształów mieszanych od własności optycznych składników.

Ażeby to zagadnienie teoretycznie rozwiązać, należy określić rodzaj mieszaniny względnie wielkość części „mieszających się"; zależnie od poglądu na tę sprawę i odpowiednio do tego przyjętych hypotetycznych założeń, mamy dwie teorye, zajmujące się rozwiązaniem przytoczonego zagadnienia. Zakłada się w obu, że własności składników nie ulegają podczas mieszania się żadnej zmianie.

§ 3. 1) Jedna z teoryj (A) opiera się na założeniu, że w kryształach mieszanych mamy do czynienia z mieszaniną drobniutkich części każdego ze składników, których wielkość jest nieznaczna w porównaniu do długości fali świetlnej; zachowanie się tych drobniutkich cząstek czy warstewek jest zupełnie takie same, jak to, które znamy w czystych, wolnych od domieszek kryształach składników.

Kryształy mieszane byłyby zatem zbudowane analogicznie do kryształów o widocznej budowie pasowej a między zdolnością „mieszania się" a często dostrzeganem prawidłowem zrastaniem się dwu ciał o podobnym ustroju kryształów nie byłoby istotnej różnicy. Hypotezę tę rozwinął Ernest Mallard[1].

2) Według drugiej hypotezy kryształy mieszane pod względem optycznym są zupełnie jednolite, zachowanie się optyczne każdej części kryształu mieszanego jest takie samo, nie ma części wyróżniających się optycznie (niejednolitości; siłę, działającą podczas drgań świetlnych w krysztale mieszanym oblicza się zapomocą składania (superpozycyi) sił, które istniałyby, gdyby każdy ze składników znajdował się sam, niezależnie od drugiego składnika w odpowiedniem „rozcieńczeniu". Teoryę tę (B) opracował również najpierw E. Mallard[2], choć tylko dla pewnych specyalnych przypadków, porzucił ją jednak później, przekładając hypotezę i teoryę A. Hypotezę B podjął, rozwinął i uzasadniał F. Pockels[3]. Jedna i druga teorya, celem ilościowego przedstawienia związków, przyjmuje, oprócz podstawowych, jeszcze szereg uzupełniających, dodatkowych założeń. Zasadniczą ważność mają w teoryi A założenia, tyczące się względnej wielkości spółczynników załamania ciał mie-

[1]) E. Mallard, Explication des phénomènes optiques anomaux, Paris 1877 (Dund, éd), Bull. Soc. Minéral. de France 4, 1881; Ann. des Mines (7) 19, 1881.

[2]) E. Mallard, Ann. des Mines (7) 10, 1876.

[3]) F. Pockels, N. Jahrbuch f. Min. etc. Beil. Bd. 8, 1893.

szających się oraz wielkości podwójnego załamania w stosunku do nich, w teoryi B zaś założenia, tyczące się zależności własności optycznych od gęstości. Musimy tu bowiem znać własności ciała „rozcieńczonego".

Do znalezienia szybkości fali świetlnej w krysztale w dowolnym kierunku potrzeba i wystarcza w ogólnym przypadku sześć stałych, które określają kształt i położenie Fresnelowskiej owaloidy sprężystości, uzmysławiającej szybkość rozchodzenia się fal płaskich w ośrodku podwójnie załamującym światło.

Jeżeli przyjmiemy pierwsze z przytoczonych założeń, wówczas zagadnienie sprowadza się w znacznej części do rozważania działania na światło spolaryzowane stosu niezmiernie cienkich płytek, w ogólnym przypadku podwójnie załamujących światło i tak ułożonych, że główne kierunki drgań w nich nie są równoległe.

Rozważania następujące tyczą się przypadku, w którym promienie padają prostopadle na powierzchnię płytek; stosunki nie ulegają jednak większej zmianie i przy ukośnem padaniu promieni, jeśli spółczynniki załamania różnych warstewek są do siebie zbliżone. Działanie stosu płytek na stan polaryzacyi promienia prostopadle padającego można łatwo wyznaczyć zapomocą geometrycznej metody Poincarégo[1]. Drgania eliptyczne przedstawiamy zapomocą punktów na powierzchni kuli o promieniu $r=1$. Każdy punkt, określony przez szerokość 2β i długość 2α, przedstawia, według umowy, elipsę o kącie eliptycznym $=\beta$ $\left(\operatorname{tg}\beta=\frac{A}{B}\right)$; osi tej elipsy z osiami pewnego, w płaszczyznie płytki leżącego prostokątnego układu spółrzędnych zawierają kąt α. Punkty na równiku przedstawiają drgania prostolinijne. Zmianie kształtu elipsy oraz kierunków jej osi odpowiada zmiana położenia przedstawiającego ją punktu na kuli, odniesiona do równika i pierwszego południka.

Działanie płytki podwójnie załamującej można geometrycznie przedstawić w sposób następujący: Drganie eliptyczne, któremu na kuli odpowiada punkt P, rozkłada się w płytce na dwa prostolinijne drgania składowe, biegnące z różną chyżością. Na kuli drgania te przedstawiają dwa diametralnie przeciwne sobie punkty na równiku I i I'. Kąt ϑ, zawarty między łukiem IP a równikiem, przedstawia różnicę faz drgań I i I'; stosunek amplitud drgań składowych I i I' jest określony przez równość:

$$\frac{b}{a}=\operatorname{tg}\frac{PI}{2}.$$

[1]) H. Poincaré. Théorie mathématique de la Lumière, 1892.

Ponieważ drgania te podczas przejścia przez płytkę nie zmieniają amplitudy, więc i odległość punktu P od I nie zmienia się; kąt ϑ zmienia się natomiast proporcyonalnie do drogi e przebytej w płytce x.

Przemieszczenie punktu P, odpowiadające zmianom wypadkowej elipsy, polega zatem na prostym obrocie około średnicy równika II' t. j. linii łączącej punkty, które przedstawiają prostolinijne drgania składowe, odbywające się w kierunkach głównych płytki. Kierunek obrotu zależy od tego, czy I odpowiada szybciej czy wolniej biegnącemu drganiu. Amplituda obrotu jest

$$\vartheta = \frac{2\pi(\gamma' - \alpha') \cdot e}{\lambda}.$$

Kołowemu skręceniu płaszczyzny polaryzacyi odpowiada obrót około osi biegunowej.

Gdy rozważamy stos płytek (1, 2, 3), których kierunki główne zawierają ze sobą kąty φ_{12}, φ_{23}, φ_{34}, ..., wówczas działanie ich, odbijające się w przemieszczeniu punktu P, polega na obrotach dookoła średnic równikowych, zawierających ze sobą kąty $2\varphi_{12}$, $2\varphi_{23}$, $2\varphi_{34}$.... o kąty, zależne od różnicy faz. Obroty te można zastąpić przez jeden obrót, wykonany około dowolnie położonej średnicy. Obrót około takiej średnicy można zawsze rozłożyć na dwie składowe: na obrót dookoła osi biegunowej i dookoła pewnej średnicy równikowej.

Działanie omawianego stosu płytek jest zatem równoważne działaniu jednej płytki, podwójnie załamującej światło i skręcającej kołowo płaszczyznę polaryzacyi. Jeżeli założymy, że grubość płytek jest znikomo mała, to i skręcenie płaszczyzny polaryzacyi względem opóźnienia faz obu drgań jest wielkością drugiego rzędu, można zatem przyjąć na grubość wartości dostatecznie małe, by można nie uwzględniać skręcenia płaszczyzny polaryzacyi.

Wyrażenie na średnią szybkość rozchodzenia się obu drgań, względnie na obadwa wypadkowe spółczynniki załamania takiego stosu, złożonego z warstewek (1) i (2) dwu optycznie różnych ciał, znajdujemy, uwzględniając okoliczność, że średnie opóźnienie fazy jednego drgania względem drugiego jest sumą opóźnień, wywołanych w każdej z warstewek składowych:

$$\gamma = \tfrac{1}{2}\left\{\frac{\varkappa'}{\varkappa}(\gamma_1+\alpha_1) + \frac{\varkappa''}{\varkappa}(\gamma_2+\alpha_2)\right\} + \tfrac{1}{2}\left\{\frac{\varkappa'}{\varkappa}(\gamma_1+\alpha)\cos 2\varphi_1 + \frac{\varkappa''}{\varkappa}(\gamma_2-\alpha_2)\cos 2(\varphi_{12}-\varphi_1)\right\}$$

$$\alpha = \tfrac{1}{2}\left\{\frac{\varkappa'}{\varkappa}(\gamma_1+\alpha_1) + \frac{\varkappa''}{\varkappa}(\gamma_2+\alpha_1)\right\} - \tfrac{1}{2}\left\{\frac{\varkappa'}{\varkappa}(\gamma_1-\alpha_1)\cos 2\varphi_1 + \frac{\varkappa''}{\varkappa}(\gamma_2-\alpha_2)\cos 2(\varphi_{12}-\varphi_1)\right\}.$$

W równaniach tych α_1, γ_1 i α_2 i γ_2 są spółczynniki załamania warstewek, wyznaczające szybkość obu prostopadle do płaszczyzny płytek posuwających się fal, przez φ_1 oznaczony jest kąt między jednym z kierunków drgania „kryształu mieszanego" a odpowiednim kierunkiem drgania w warstewkach (1), $\varkappa$ oznacza grubość całego stosu, czynniki $\varkappa' : \varkappa''$ wyrażają stosunek objętości obu składników w mieszaninie.

Zachowanie się optyczne takich utworów, skonstruowanych według założeń teoryi, nie byłoby zgodne z prawem Fresnela; jeżeli jednak podwójne załamanie w obu ciałach mieszających się jest w stosunku do spółczynnika załamania małe, a różnica szybkości rozchodzenia się fal świetlnych w obu składowych wogóle nieznaczna, wówczas odstępstwa od prawa Fresnela są małe.

Dla kryształu, będącego mieszaniną dwu ciał w stosunku objętości $v_1 : v_2$, otrzymuje się zatem według omawianej teoryi powłokę, zbudowaną analogicznie do elipsoidy spółczynników załamania ciał optycznie jednolitych (powierzchni określonej przez równanie:

$$\frac{x^2}{\alpha^2} + \frac{y^2}{\beta^2} + \frac{z^2}{\gamma^2} = 1)$$

przez superpozycyę elipsoid spółczynników załamania obu składowych; promień wodzący R takiej powłoki otrzymujemy dla dowolnego kierunku według wzoru:

$$R = \frac{v'\rho' + v''\rho''}{v' + v''},$$

w którym ρ' i ρ'' są promienie wodzące elipsoid składowych w kierunku do danego równoległym. Powłoka wypadkowa nie jest elipsoidą, w pewnych, wspomnianych już warunkach zbliża się jednak do elipsoidy.

§ 4. Druga hypoteza, według której kryształy mieszane odpowiadałyby pojęciu „stałego roztworu", prowadzi do następującego obliczenia. T. z. stałe polaryzacyi kryształu mieszanego, t. j. spółczynniki występujące w równaniu Fresnelowskiej owaloidy sprężystości, gdy ją odniesiemy do dowolnie obranego prostokątnego układu spółrzędnych, otrzymujemy z odpowiednich stałych polaryzacyi składników według wzoru:

$$a_{ik} = a'_{ik}p' + a''_{ik}p'' \qquad (i, k = 1, 2, 3).$$

Czynniki p' i p'' są zależne od stosunku składników w mieszaninie. Z powyższych związków można obliczyć spółczynniki załamania i dostawy kierunkowe dla osi symetryi owaloidy.

Uzasadnienie równań (1) jest według Pockelsa następujące: Przyjmuje się, że siły czynne przy drganiach świetlnych w ciele stałem, otrzymane jako różnice sił rzeczywiście istniejących w danem ciele i czynnych w czystym eterze, są proporcyonalne do gęstości ciała, w którem zjawisko świetlne za-

chodzi. Przez wyraz: siła czynna przy drganiu świetlnem rozumie Pockels wielkość, która dopiero przez pomnożenie przez pewną funkcyę składowych drgań, względnie ich pochodnych, daje rzeczywistą, peryodycznie zmieniającą się siłę. Siły te, wzbudzane podczas drgań świetlnych, są dla obu fal płaskich, które rozchodzą się w ośrodku krystalicznym w pewnym kierunku, proporcyonalne do drugiej potęgi promienia wodzącego owaloidy Fresnela, t. j. do ρ^2,[1] a różnią się tylko stałym czynnikiem. Niech $\bar{f}$ przedstawia tę siłę w eterze, f w krysztale mieszanym przy tem samem położeniu płaszczyzny polaryzacyi. Jeżeli objętości składników w mieszaninie są v' i v'', $(v' + v'' = v)$, zachodzi związek:

$$v(f - \bar{f}) = (f' - \bar{f})\, v' + (f'' - \bar{f})\, v'';$$

f' i f'' są siły czynne w obu składnikach przy drganiach, których płaszczyzna polaryzacyi jest prostopadła do kierunku (μ, ν, π):

$$f' = \varepsilon' \{a'_{11}\mu^2 + a'_{22}\nu^2 + a'_{33}\pi^2 + 2a'_{23}\nu\pi + 2a'_{31}\pi\mu + 2a'_{12}\mu\nu\}$$

$$f'' = \varepsilon'' \{a''_{11}\mu^2 + \ldots\ldots\ldots + 2a''_{23}\nu\pi + \ldots\ldots\ldots\ldots\}$$

ε' i ε'' są stałe czynniki. Za odpowiedni czynnik w krysztale mieszanym przyjmuje się:

$$\varepsilon = \varepsilon' v' + \varepsilon'' v''.$$

Z uwagi, że $v = v' + v''$, t. j. że części składowe nie zmieniają w mieszaninie objętości, wynika:

$$f = f' v' + f'' v''.$$

Dalej mamy:

$$f = \varepsilon \{a_{11}\mu^2 + a_{22}\nu^2 + a_{33}\pi^2 + 2a_{23}\nu\pi + 2a_{31}\mu\pi + 2_{12}\mu\nu\}.$$

Jeżeli dwa te związki mają być dla dowolnych wartości (μ, ν, π) równocześnie spełnione, to muszą zachodzić równania:

$$\varepsilon a_{11} = \varepsilon' v' a'_{11} + \varepsilon'' v'' a''_{11} \text{ i t. d.;}$$

ponieważ:

$$\varepsilon = \varepsilon' v' + \varepsilon'' v'',$$

więc równania te muszą mieć postać ogólną:

$$a_{hk} = a'_{hk} p' + a''_{hk} p''.$$

O znaczeniu czynników p' i p'' rozstrzygnąć winno doświadczenie, chociaż jest rzeczą prawdopodobną, że są to stosunki objętości.

[1]) $\rho^2 = a_{11}\mu^2 + a_{22}\nu^2 + a_{33}\pi^2 + 2a_{23}\nu\pi + 2a_{31}\pi\mu + 2a_{12}\mu\nu$; μ, ν, π są dostawami kierunkowemi promienia wodzącego ρ, odniesionemi do układu spółrzędnych prostokątnego.

§ 5. Porównanie wzorów, wyprowadzonych z hypotez A i B, ze związkami, stwierdzonymi przez doświadczenie, może rzucić światło na istotę badanego kryształu mieszanego. W przypadku kryształów, będących mieszaninami ciał równopostaciowych, ogólnego rozstrzygnięcia dotychczas niema; w kilku przypadkach zgodność wartości doświadczalnie znalezionych z obliczonemi jest lepsza, jeśli przyjmiemy hypotezę A; w kilku przypadkach, mniej licznych jest przeciwnie. Na ogół różnica między wartościami, wynikającemi z hypotez A i B, jest nieznaczna. Jest rzeczą możliwą, że w naturze niema ostrej granicy, że istnieją wszystkie możliwe przejścia pomiędzy ustrojem przewidywanym w pierwszej hypotezie, t. j. układaniem się podczas wzrostu naprzemianległych cieniutkich warstewek a stałym roztworem.

W kilku przypadkach stwierdzono, że, chociaż teorya w zarysach zdaje sprawę ze zjawisk spostrzeganych, to jednak różnica między wartościami zmierzonemi a obliczonemi przekracza niewątpliwie granice dopuszczalne z powodu niedokładności doświadczeń. Podstawowe założenia teoryi wymagają zatem jeszcze uzupełnienia.

Należy przytem jeszcze zwrócić uwagę na okoliczność, że zagadnienie A jest rozwiązane tylko w przypadku, gdy na granicach warstewek nie następuje załamanie światła, t. j. gdy fale padają na warstewki prostopadle. Przy ukośnem padaniu nawet drobne różnice w spółczynnikach załamania powodują różne komplikacye, nie uwzględnione przez teoryę, która zatem przyjmuje, że różnica spółczynników załamania jest dostatecznie mała.

§ 6. Jako przykład prawidłowej zależności stałych optycznych kryształów mieszanych od składników, omówię obszerniej zachowanie się „równopostaciowych" mieszanin soli Seignette'a: potasowej $C_4H_4O_6 . NaK . 4H_2O$ i analogicznej amonowej $C_4H_4O_6 . Na(NH_4) . 4H_2O$, krystalizujących się w klasie disfenoidu rombowego. Bardzo dokładne badania A. Lavenira[1]) wykazały, że trzy główne spółczynniki załamania α, β, γ, cechujące kierunki osi symetryi optycznej, są w wielkiem przybliżeniu funkcyami linijnemi odpowiednich spółczynników załamania składników α_1, β_1, γ_1 i α_2, β_2, γ_2; funkcya ta jest identyczna dla wszystkich trzech kierunków. Związek między tymi spółczynnikami wyrażają zatem wzory empiryczne:

$$\begin{aligned} \alpha &= \varkappa' \beta_1 + \varkappa'' \alpha_2, \\ \beta &= \varkappa' \alpha_1 + \varkappa'' \beta_2, \\ \gamma &= \varkappa' \gamma_1 + \varkappa'' \gamma_2. \end{aligned} \qquad (1)$$

Dla objaśnienia dodać należy, że kierunki drgań o średniej i najmniej-

[1]) A. Lavenir, Bull. Soc. min. franç. 17, 1894, 153.

szej szybkości w kryształach obu czystych soli są skrzyżowane ze sobą: w soli potasowej (opt (+)) płaszczyzna osi optycznych leży w {010}, w soli amonowej (opt (—)) jest równoległa do {100} przy krystalograficznie analogicznem ustawieniu.

Wstawiając do równania (1) wartości zmierzone jako $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ i $\alpha_2, \beta_2, \gamma$, Lavenir otrzymuje czynniki $\varkappa'$ i $\varkappa''$, a następnie α, β, γ; tak obliczone wartości różnią się od otrzymanych przez pomiar zaledwie o kilka milionowych; różnica dochodzi rzadko do dwóch stutysięcznych.

Zgodność będzie nieco mniejsza, jeśli zamiast związków (1) przyjmiemy równania:

$$\frac{1}{\alpha^2} = \frac{\varkappa'^2}{\alpha_1^2} + \frac{\varkappa''^2}{\beta_2^2},$$

$$\frac{1}{\beta^2} = \frac{\varkappa'^2}{\beta_1^2} + \frac{\varkappa''^2}{\alpha_2^2}, \qquad (2)$$

$$\frac{1}{\gamma^2} = \frac{\varkappa'^2}{\gamma_1^2} + \frac{\varkappa''^2}{\gamma_2^2}.$$

Teorya A prowadzi w omawianym przypadku (układ rombowy) do związku (1); czynniki $\varkappa'$ i $\varkappa''$ byłyby, według teoryi, proporcyonalne do objętości, jaką każdy ze składników zajmuje w mieszaninie. Teorya B wymaga istnienia związków (2), które według Lavenira, przedstawiają wynik pomiarów mniej dokładnie.

Na pytanie, jaki jest związek czynników $\varkappa'$ i $\varkappa''$ ze składem chemicznym kryształu mieszanego, dają odpowiedź analizy chemiczne; tu oczekiwać należy mniejszej zgodności z teoryą nawet w razie, gdyby rzeczywiście rozstrzygały tu stosunki objętościowe, a składniki znajdowały się w mieszaninie w stanie niezmienionym.

Ulegając pewnym poglądom hypotetycznym, Lavenir wnioskuje z analiz, że czynniki $\varkappa'$ i $\varkappa''$ są to liczby proporcyonalne do liczby cząsteczek każdego ze składników i na tem opiera swe obliczenie. Liczb przez niego w ten sposób otrzymanych nie przytaczam, ponieważ proste rozumowanie wskazuje, że idzie tu o stosunek objętości składników do siebie (które w mieszaninie pozostają w granicach błędu doświadczeń niezmienione), a z powodu niewątpliwej różnicy objętości cząsteczkowych obu soli w temperaturze około 20° (sól potasowa 159·8, amonowa 164·6), stosunki objętościowe i cząsteczkowe nie są identyczne.

W poniżej zamieszczonej tabelce zestawiam natomiast liczby, wynikające z teoryi A i uwzględniam stosunki objętości składników w mieszaninie; obliczenie opiera się na stałych optycznych czystych soli Seignette'a, podanych przez Lavenira oraz na mych własnych oznaczeniach ciężaru wła-

ściwego. Oprócz spółczynników załamania podaję też i na ich podstawie obliczone kąty osi optycznych. Analizy chemiczne, wykonane przez Lavenira, tyczą się materyału bezpośrednio optycznie badanego.

Skład kryształu: r' czynnik proporcyonalny do objętości soli potasowej w mieszaninie, r'' — amonowej.	Położenie płaszczyzny osi optycznych.	N obliczone	N' zmierzone	$N-N'$	T $\lambda=5{\cdot}89.10^{-5}$ cm
$r'=75{\cdot}25$ $r''=24{\cdot}75$	{010}	$\alpha=1{\cdot}491366$ $\beta=1{\cdot}493870$ $\gamma=1{\cdot}496211$ $2v_\gamma=87°56'$	$\alpha=1{\cdot}491291$ $\beta=1{\cdot}493796$ $\gamma=1{\cdot}496110$ $2v_\alpha=87°36'$	+0·000075 0·000076 0·000100	19·1°
$r'=50{\cdot}3$ $r''=49{\cdot}7$	"	$\alpha=1{\cdot}492754$ $\beta=1{\cdot}495828$ $\gamma=1{\cdot}497018$ $2v_\alpha=63°40'$	$\alpha=1{\cdot}492638$ $\beta=1{\cdot}495700$ $\gamma=1{\cdot}496947$ $2v_\alpha=64°58'$	0·000116 0·000128 0·000071	17·5°
$r'=44{\cdot}5$ $r''=55{\cdot}5$	"	$\alpha=1{\cdot}492926$ $\beta=1{\cdot}496217$ $\gamma=1{\cdot}497111$ $2v_\alpha=56°40'$	$\alpha=1{\cdot}492894$ $\beta=1{\cdot}496147$ $\gamma=1{\cdot}497097$ $2v_\alpha=54°57'$	0·000132 0·000070 0·000014	20·5°
$r'=37{\cdot}35$ $r''=62{\cdot}65$	"	$\alpha=1{\cdot}493370$ $\beta=1{\cdot}496800$ $\gamma=1{\cdot}497374$ $2v_\alpha=44°24'$	$\alpha=1{\cdot}493378$ $\beta=1{\cdot}496760$ $\gamma=1{\cdot}497407$ $2v_\alpha=47°9'$	—0·000008 +0·000040 —0·000033	18·9°
$r'=18{\cdot}9$ $r''=81{\cdot}1$	{100}	$\alpha=1{\cdot}494316$ $\beta=1{\cdot}498192$ $\gamma=1{\cdot}497895$ $2v_\alpha=32°06'$	$\alpha=1{\cdot}494264$ $\gamma=1{\cdot}498105$ $\beta=1{\cdot}497849$ $2v_\alpha=29°51'$	+0·000052 0·000087 0·000046	19·7°

Zgodność teoryi z doświadczeniem, jak to wynika z porównania obliczonych wartości z bezpośrednio zmierzonemi, jest zadawalająca. Błąd w oznaczeniu spółczynników załamania nie przekracza według Lavenira 0·00002.

Widoczniejsze są różnice (około 2°) w kątach osi optycznych, które są bardzo czułą funkcyą wszystkich trzech głównych spółczynników. Ponieważ wielkość tę łatwo zmierzyć z dokładnością 1', więc rozstrzygnięcie sprawy, czy

i o ile własności optyczne kryształów mieszanych różnią się od teoretycznie przewidywanych, może być w naszym przypadku najłatwiej osiągnięte przez bezpośredni pomiar kątów osi optycznych.

Figura 1 przedstawia graficznie optyczne zachowanie się kryształów mieszanych. Idąc za wzorem J. Wulffa[1], wniosłem różnice spółczynników za-

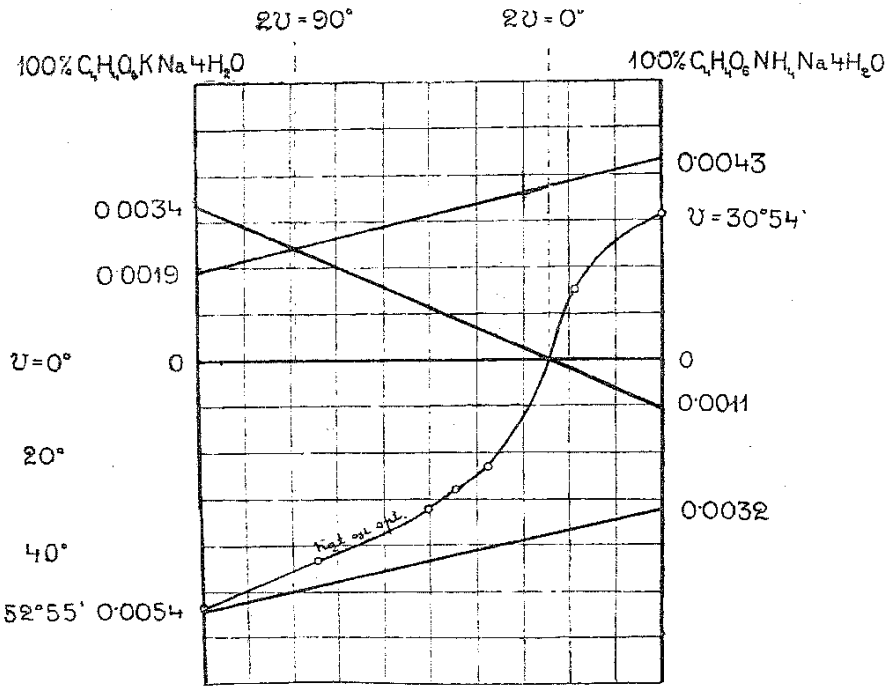

Fig. 1. Spółrzędne y odpowiadają różnicy spółczynników załamania obu fal poruszających się w kierunkach osi symetryi kryształu, względnie wartościom kąta v; spółrzędne x przedstawiają skład %-owy kryształu, wyrażony w objętościach.

łamania jako rzędne, jako odcięte objętości składników w mieszaninie. Przez interpolacyę znajdujemy, że kryształy mieszane, zawierające około 75% $C_4H_4O_6.Na.NH_4.4H_2O$, są dla światła sodowego optycznie jednoosiowe w temp. około 20°.

Wartości, obliczone na podstawie założeń hypotezy B, różnią się tylko nieznacznie od podanych w tabelce. Dyskusya wzoru na różnicę spółczynni-

[1]) J. Wulff, Zeitschr. f. Kristallogr. **42**, 1907.

ków załamania obliczonych według obu teoryj na podstawie tych samych stałych wykazuje, że jej maximum zachodzi, gdy czynniki

$$x' = x'' = \tfrac{1}{2}.$$

Temu warunkowi najlepiej odpowiada druga z przytoczonych mieszanin. Zamiast podanych w tabelce wartości otrzymuje się:

$$\alpha = 1{\cdot}49275\,,$$

$$\beta = 1{\cdot}49581\,,$$

$$\gamma = 1{\cdot}49701\,,$$

wartości tak zbliżone do poprzednich, że obliczanie tych liczb dla innych mieszanin wydaje się rzeczą zbyteczną.

Wynikom powyższym przeciwstawić należy doświadczenia J. Wulffa[1], który badał zależność wielkości podwójnego załamania od składu chemicznego w kryształach mieszanych soli $(NH_4)_2SO_4$—K_2SO_4 i $(NH_4)_2SO_4$—Rb_2SO_4, i stwierdził, że zależność tej wielkości od podwójnego załamania w składnikach nie jest funkcyą linijną. Wnosi on z tego faktu, że podczas krystalizacyi własności eteru, otaczającego cząstki materyi, ulegają zmianie.

Wyraźną różnicę między spółczynnikami załamania teoretycznie obliczonymi a zmierzonymi widzimy w przypadku badanego przez autora[2] alstonitu. Z pomiarów otrzymano tu:

$$\alpha = 1{\cdot}5261\,,\quad \beta = 1{\cdot}6710\,,\quad \gamma = 1{\cdot}6717\,,\quad 2v = 6^0,\quad \lambda = 5{\cdot}89.10^{-5}\ \text{cm.};$$

dla mieszaniny o tym samym składzie oblicza się:

$$\alpha = 1{\cdot}5285\,.\quad \beta = 1{\cdot}6779\,,\quad \gamma = 1{\cdot}6791\,,\quad 2v = 9^0;$$

mamy tu jednak do czynienia z ciałem, w którem stosunki cząsteczkowe składników są proste: $CaCO_3 : BaCO_3 = 1 : 1$, które i pod innym względem różni się nieco od ciał będących mieszaniną izomorfową.

Dokładne badania wykonano na grupie trójskośnych skaleni; okazało się, że teorya A przedstawia tu stosunki z nieco większem przybliżeniem niż teorya B, że jednakże własności optyczne kryształów mieszanych są niewątpliwie różne[3] od przewidywanych i odstępstwa przekraczają granicę błędu

[1]) J. Wulff, l. c.

[2]) St. Kreutz: O alstonicie, Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Um. w Krakowie. T. **49**, Serya A. 1909.

[3]) J. Wulff, Zeitschr. f. Krystallographie **36**, (1902). F. Wallerant: Bull. Soc. mineral. **19**, 1896. F. Becke: Tschermak's Mineral und petrogr. Mitteilungen **25**, 1906.

doświadczeń. Odstępstwa te okazują pewną prawidłowość: spółczynniki załamania obliczone są zazwyczaj niższe od zmierzonych; istnieje podobnie pewna prawidłowość w położeniu osi optycznych i t. d. Teorya odpowiada tu tylko w przybliżeniu stosunkom istotnie zachodzącym i wymaga uzupełnienia. Za główny powód niezgodności F. Becke[1] uważa założenie teoryi, że własności optyczne składników są w mieszaninie niezmienione. Postaci zasadnicze ciał izomorfowych są nieco różne i muszą się do siebie dostosowywać, co według niego musi wywoływać pewne odkształcenia, odbijające się w zmianie własności optycznych.

§ 7. Położenie osi optycznych w kryształach mieszanych jest łatwe do przewidzenia, nawet bez obliczania spółczynników załamania, według jednej i drugiej teoryi. Kierunki osi optycznych są prostopadłe do cięć kołowych elipsoid spółczynników załamania (optycznych indicatrix). A. Michel Lévy[2], wypisuje więc warunki potrzebne i wystarczające, by przecięcie powłoki, otrzymanej przez superpozycyę elipsoid spółczynników załamania składników (wziętych w odpowiednim stosunku), zbliżało się do koła. Są one następujące:

1) Oś dłuższa elipsy, będącej przekrojem elipsoidy charakterystycznej dla ciała 1, musi zlewać się z osią krótszą elipsy ciała 2.

2) Różnica obu osi elips $\gamma_1' - \alpha_1'$ i $\gamma_2' - \alpha_2'$ (t. j. podwójne załamanie w odpowiedniem przecięciu) musi być mała.

3) Stosunek składników do siebie jest dany przez równanie: $v'(\gamma_1' - \alpha_1') = v''(\gamma_2' - \alpha_2')$.

W tych warunkach krzywa o promieniu wodzącym

$$R = \frac{v'\rho' + v''\rho''}{v' + v''},$$

dana przez równanie 8-go stopnia:

$$(v' + v'')\,R = \frac{v'}{\sqrt{\frac{\cos^2\omega}{\gamma_1^2} + \frac{\sin^2\omega}{\alpha_1^2}}} - \frac{v''}{\sqrt{\frac{\cos^2\omega}{\gamma_2^2} + \frac{\sin^2\omega}{\alpha_2^2}}},$$

zbliża się do koła.

Warunki te wynikają z założeń hypotezy A.

Do rozważań powyższych skłoniło Michel Lévy'ego spostrzeżenie, że osi optyczne plagioklazów mają takie położenia, iż, przy analogicznem ustawieniu kryształów, w płaszczyznach do tych osi prostopadłych kierunki drgań dla wszystkich mieszanin są do siebie równoległe. Na drobne geometryczne różnice kryształów różnych skaleni można tu nie zwracać uwagi.

[1]) l. c.
[2]) A. Michel Lévy: Bull. Soc. Min. 18, 1895.

W teoryi Pockelsa (B) superponują się promienie wodzące owaloid sprężystości obu składników; warunki są analogiczne.

§ 8. Z powodu rozpowszechnienia kryształów mieszanych w przyrodzie zależność ich własności optycznych od stosunku składników, oprócz ważności teoretycznej ma zastosowanie do celów rozpoznawczych, zatem praktyczne. Metody mikroskopowo-optyczne oddają petrografii usługi często nawet w przypadkach, w których metody chemiczne zawodzą z powodu małych rozmiarów lub poprzerastania kryształów i t. d. W szeregach dokładnie poznanych, dla których teorya okazała się niezupełnie ścisła, np. w grupie skaleni, używa się do celów diagnostycznych krzywych znalezionych empirycznie. Często wystarcza zbadanie wielkości podwójnego załamania lub położenia osi optycznych, własności, które można łatwiej wyznaczyć niż spółczynniki załamania.

Zwrócono uwagę na to, że do celów rozpoznawczych można skorzystać z t. zw. dyspersyi podwójnego załamania, również stosunkowo łatwej do zmierzenia; w tym względzie wymienić trzeba badania Beckego, Hlawatscha[1]) i innych.

Autor[2]) zwrócił uwagę na okoliczność, dostrzeganą dość często, np. w szczegółowiej przez niego badanej grupie amfibolów, mianowicie na to, że dyspersya osi optycznych rośnie nadzwyczaj szybko w miarę jak kąt osi optycznych maleje. Z przybliżonego wzoru, przedstawiającego kąt osi optycznych jako funkcyę długości fali [uzyskanego przez zachowanie dwu pierwszych wyrazów wzoru Cauchy'ego:

$$\gamma - \beta = g + h\frac{1}{\lambda^2}, \qquad \beta - \alpha = g' + k'\frac{1}{\lambda^2}\Big];$$

$$\operatorname{tg}^2 v = \frac{g}{g'}\left(1 + \frac{h}{g} - \frac{h'}{g'}\right)\frac{1}{\lambda^2},$$

otrzymuje się:

$$\frac{\partial \operatorname{tg} v}{\partial \lambda} = \frac{-\frac{g}{g'}\left(\frac{h}{g} - \frac{h'}{g'}\right)}{\lambda^3 \operatorname{tg} v}.$$

Gdy v, względnie λ zbliża się do zera, wyrażenie $\frac{\partial \operatorname{tg} v}{\partial \lambda}$ rośnie nieograniczenie.

[1]) C. Hlawatsch, Tschermak's Min.-petrogr. Mitt. t. 21, 1902.
[2]) St. Kreutz, Sitzb. der k. Akad. de Wissenschaften in Wien, math.-nat. Cl. 117, I. 1908. Por. F. Pockels, l. c.

Można stąd wywnioskować z pewnem przybliżeniem o zmianie dyspersyi w przypadkach, w których kąt osi ulega zmianie; zresztą zaś warunki zmieniają się niewiele i w sposób nie raptowny np. w szeregu mieszanin izomorfowych przez zastąpienie pewnych składników lub podczas zmiany temperatury. Ponieważ kąt osi optycznych zmienia się tem szybciej, w zależności od długości fali, im bardziej zbliża się do zera, więc należałoby oczekiwać wzrastania dyspersyi, zwłaszcza w przypadkach, w których kąt dla światła fiołkowego jest mniejszy niż dla czerwonego, bo tu działanie obu czynników (t. j. zmiana wielkości v i zmiana wielkości λ) jest zgodne. W przypadku, w którym kąt osi dla światła fiołkowego jest większy niż dla czerwonego, wpływ ich jest przeciwny. Do zbadania tych stosunków nieodzowne są dalsze doświadczenia.

§ **9.** W niektórych przypadkach zależność własności optycznych kryształów mieszanych od ich składu może dać pewne wskazówki, tyczące się konstytucyi chemicznej tych ciał. W niedokładnie jeszcze poznanej grupie amfibolów różne ogniwa mają łupliwość i postać zasadniczą bardzo podobną, chemicznie jednak bywają bardzo różne i odznaczają się składem skomplikowanym. Według rozpowszechnionego poglądu mamy tu równopostaciowy szereg związków, takich jak $CaMg_3Si_4O_{12}$, $CaFe_3Si_4O_{12}$, $FeSiO_3$, a także i glinokrzemianów $CaFe_2Al_2Si_3O_{12}$, $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ i t. d. Murgoci[1] wystąpił przeciw temu poglądowi, uważając amfibole za mieszaniny składników o prostej formule Na_2SiO_3, $Al_2Si_3O_9$ i t. d.

Z wyznaczeń optycznych autora[2] wynika, że wzrost zawartości FeO w amfibolach odbija się w różny sposób w ich optycznem zachowaniu się; w grunerycie, zawierającym 43·40% FeO (związanego w przeważnej części jako $FeSiO_3$) podwójne załamanie jest silne: 1·717—1·672 = 0·045 (Na), kąt znikania na {010} mały: $z = c = 11°$, kąt osi optycznych znaczny: $2v_\alpha = 82°$,

W szeregu tremolit-aktynolit, oraz w szeregu hornblend pospolitych, zauważamy natomiast w miarę wzrostu zawartości FeO stateczne zmniejszanie ię podwójnego załamania, wzrastanie kąta $z:c$, oraz już przez Tschermaka dostrzeżone zmniejszanie się kąta osi optycznych $2v_\alpha$, wpływ wprost przeciwny niż teoretycznie przewidywany na podstawie założenia, że FeO znajduje się w mieszaninie w prostej postaci $FeSiO_3$.

Z zachowania się optycznego można więc wnosić, że FeO wchodzi w skład minerałów przed chwilą wyliczonych nie jako związek $FeSiO_3$, lecz jako jakieś bardziej złożone połączenie, zgodnie ze zwyczajnie przyjmowanem zapatrywaniem. Żelazo dwuwartościowe jest w innej postaci w grupie grunerytu, w innej w hornblendach pospolitych.

§ **10.** Podczas gdy przebieg zjawisk topliwości i rozpuszczalności kryształów mieszanych soli izomorfowych przemawia za tem, że teorya B jest

[1]) University of California Publications. Vol. 4, 1906, 359.
[2]) Kreutz, l. c.

w tym przypadku bardziej uzasadniona, teorya A, oprócz już wspomnianych przypadków, może znaleść zastosowanie, gdy idzie o obliczenie własności optycznych utworów wielokrotnie zbliźniaczonych. Zbliźniaczenie bywa tak subtelne, iż może wywołać wrażenie, że ma się do czynienia z ciałami optycznie jednolitemi.

Okazało się, że kryształy pewnych substancyj, rozpatrywane pod mikroskopem, składają się z wielkiej liczby nadzwyczaj cienkich blaszek, znajdujących się względem siebie w położeniu bliźniaczem; że pod wpływem zmian zewnętrznych liczba ich w odpowiednich warunkach szybko wzrasta, blaszki stają się coraz cieńsze, wreszcie wyróżnić ich już niepodobna: kryształ przybiera pozory ciała optycznie jednolitego.

Zjawisko to nie jest jeszcze dokładnie poznane, a jest tem bardziej zajmujące, że w niektórych ciałach analogiczny rozkład na bliźniaki zapowiada zmianę modyfikacyi. Takie wielokrotnie zbliźniaczone utwory powstają niekiedy już podczas wzrostu kryształów. Wielką prawidłowość zjawiska wskazują spostrzeżenia, uczynione na chloranie potasowym, substancyi bezbarwnej, której kryształy jednak w świetle odbitem okazują piękne barwy tęczowe; niektóre kryształy dla pewnego kąta padania odbijają tylko światło prawie jednorodne i to prawie całkowicie. Badania G. Stokesa[1] i rozważania lorda Rayleigha[2] wyświetliły, że właściwość ta polega na odbijaniu się światła od płaszczyzn granicznych między warstewkami bliźniaczemi, znajdujących się w równych, choć niezmiernie małych odstępach od siebie. R. W. Wood[3] oblicza według teoryi Rayleigha liczbę tych warstewek w płytce o grubości 0·14 mm i ocenia tę liczbę na około 700; grubość każdej wynosiłaby 0·0002 mm.

Wielokrotnie powtarzające się według {100} blaszki bliźniacze jakiegoś ciała o symetryi jednoskośnej w pewnych warunkach mogą wywołać wrażenie, że ma się do czynienia z ciałem z układu rombowego; w danym przykładzie, jeśli płaszczyzna osi optycznych leży w {010}, zmiana kąta osi optycznych będzie tem większa, im większa jest różnica $\beta - \alpha$; maximum różnicy dawnego i nowego kąta osi optycznych $= 2\varphi$, gdy φ jest kątem znikania na {010}[4].

W ciałach takich prawo Fresnela nie sprawdza się, ale odstępstwa od niego będą tem mniejsze, im słabsze jest podwójne załamanie i im cieńsze są warstewki.

[1]) G. Stokes, Proc. Roy. Soc. 1885.
[2]) Phil. Mag. 26, 1888 256.
[3]) R. W. Wood, Phil. Mag. 18, 1909, p. 535.
[4]) por. St. Kreutz, l. c. str. 36.

TREŚĆ.

		Str.
1.	Wstęp	337 (1)
2.	Zagadnienie; założenia teoryj	338 (2)
3.	Teorya przyjmująca „prawidłowe zrastanie się“	338 (2)
4.	Teorya przyjmująca „stały roztwór“	341 (5)
5.	Przykłady: sole Seignette'a	343 (7)
6.	Położenie osi optycznych w kryształach mieszanych	348 (12)
7.	Optyczne zachowanie się utworów zbilźniaczonych	351 (15)

KONSTANTY ZAKRZEWSKI.

O dyspersyi i ekstynkcyi światła w metalach.

Sur la dispersion et l'extinction de la lumière dans les métaux.

ROZDZIAŁ I.

Metody mierzenia stałych optycznych metali.

§ 1. Wstęp.

Własności optyczne metali można określić pod każdym względem przez dwie wielkości, zwane stałemi optycznemi. Jedną z nich jest spółczynnik załamania ν_0, czyli stosunek prędkości światła w próżni do prędkości w ośrodku metalicznym, w promieniach, padających prostopadle na jego powierzchnię. Drugą zaś stałą jest spółczynnik ekstynkcyi $\varkappa_0$, czyli wielkość, określająca dla tychże promieni zanikanie amplitudy a światła, według wzoru:

$$a = a_0 e^{-2\pi\varkappa_0 \frac{z}{\lambda}},$$

gdzie a_0 oznacza amplitudę początkową, e podstawę logarytmów naturalnych, z grubość warstwy, przez jaką światło przeszło, λ zaś długość fali tego światła, zmierzoną w próżni [1].

Obiedwie stałe ν_0 i $\varkappa_0$ zależą od długości fali. Mówimy zatem o dyspersyi załamania (czasem wprost o „dyspersyi“) i o dyspersyi ekstynkcyi.

[1] Można także długość fali zmierzyć w samym metalu; niechaj wtedy wynosi λ'; zatem: $a = a_0 e^{-2\pi \frac{\varkappa_0}{\nu_0} \frac{z}{\lambda'}}$. Niektórzy fizycy nazywają wielkość $\frac{\varkappa_0}{\nu_0}$ spółczynnikiem ekstynkcyi.