TREŚĆ.

Str.

WSTĘP. **Zadanie Mechaniki statystycznej. Przegląd treści** 55

ROZDZIAŁ I. **Zbiory Mechaniki statystycznej.**

§ 1. Założenia dynamiczne. Pojęcia zasadnicze 58
§ 2. Zbiory statystyczne i wirtualne 60
§ 3. Całki niezmienne 61
§ 4. Równowaga statystyczna 66

ROZDZIAŁ II. **Zbiór czasowy.**

§ 5. Zbiór czasowy i hypoteza ergodyczna 68
§ 6. Założenie odmienne 69
§ 7. Funkcye $V(\varepsilon)$ i $\omega(\varepsilon)$ dla gazu idealnego 73

ROZDZIAŁ III. **Metoda zbiorów mikrokanonicznych.**

§ 8. Temperatura 74
§ 9. Pojęcie kontaktu cieplnego 75
§ 10. Wzory pomocnicze 76
§ 11. Równowaga temperatur 80
§ 12. Entropia 82
§ 13. Przemiany nieodwracalne 83

ROZDZIAŁ IV. **Metoda zbiorów kanonicznych.**

§ 14. Zbiór kanoniczny 84
§ 15. Temperatura 85
§ 16 Zbiór kanoniczny jako zbiór czasowy 86
§ 17. Ciąg dalszy 88
§ 18. Entropia 90

ROZDZIAŁ V. **Układy molekularne.**

§ 19. Funkcya rozdziału 93
§ 20. Metoda zbiorów kanonicznych 94
§ 21. Ciąg dalszy 96
§ 22. Uogólnienie 97
§ 23. Metoda zbiorów mikrokanonicznych 98

ROZDZIAŁ VI. **Zbiory niestacyonarne.**

§ 24. Dążność do równowagi statystycznej 99
§ 25. Funkcye przeciętne 100
§ 26. Twierdzenia pomocnicze 101
§ 27. Analogia do przemian termodynamicznych nieodwracalnych 103

STANISŁAW LORIA.

O refrakcyi i dyspersyi światła w gazach.

Sur la réfraction et la dispersion de la lumière dans les gaz.

WSTĘP.

Przedmiot, którym zająć się pragnę w niniejszym artykule, posiada tak bogatą literaturę teoretyczną i doświadczalną, że, chcąc zreferować go wyczerpująco zarówno pod względem historycznym jak i bibliograficznym, należałoby poświęcić mu dość pokaźną książkę. Sądzę jednak, że pożytek z tak pojętej monografii nie równoważyłby ilości włożonej w nią pracy. Wiele nader pomysłowych i z wielkim talentem wykonanych rozpraw teoretycznych przeszło już dziś do historyi; wykształcone w tym okresie metody rachunku służą i obecnie za narzędzia myślowe w warsztacie pracy teoretycznej; doszukiwanie się jednak ich pochodzenia ma raczej znaczenie dla historyi i metodologii fizyki, niż dla jej przyszłości. Czytelnicy, interesujący się tą stroną zagadnienia, znajdą wyczerpujące wiadomości w książce H. Kaysera „Handbuch der Spektroskopie“ Bd. IV, p. 245 w artykule A. Pflügera p. t. „Dispersion“.

W monografii niniejszej radbym dokonać szczegółowej rewizyi dzisiejszych wiadomości o refrakcyi i dyspersyi światła w gazach w tym celu, aby dotychczasowy dorobek wiedzy w tej szczupłej dziedzinie oświetlić z punktu widzenia naczelnego w Optyce współczesnej zagadnienia: budowy materyi. Opiszemy więc metody i wyniki pomiarów spółczynnika załamania w gazach, rozpatrzymy jego zależność od chemicznego składu, ciśnienia i temperatury gazu, prześledzimy jego dyspersyę na całym obszarze znanego nam widma i zapytamy, co nam o budowie materyi powiedzieć mogą losy przenikającej ją fali świetlnej?

Wiemy oddawna, że materya działa na światło wyróżniająco w taki sposób, iż zmienia jego fazę i prędkość oraz zmniejsza amplitudę drgania w stop-

niu zależnym od długości fali. Stosunek prędkości światła w próżni (c_0) do „prędkości w ośrodku materyalnym“ (c) wyraża się liczbą zależną od natury ciała oraz długości fali świetlnej i nosi nazwę spółczynnika załamania

$$\nu = \frac{c_0}{c}.$$

Przez „prędkość światła“ w materyi $c = \frac{c_0}{\nu}$ rozumie się prędkość fazy w odróżnieniu od prędkości czoła fali. We wszystkich zjawiskach interferencyjnych, w zjawiskach dyspersyi, absorbcyi i wielu innych miarodajną jest właśnie prędkość fazy [1].

Ze znanej konstrukcyi Huygensa wynika, że spółczynnik ν jest równy stosunkowi wstawy kąta padania (α) do wstawy kąta załamania (β),

$$\nu = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}.$$

Zważywszy, iż częstość drgań świetlnych (n) nie zależy od natury ośrodka, lecz tylko od warunków, w jakich się rodzi promieniowanie, dojdziemy do wniosku, że spółczynnik załamania wyraża także stosunek długości fali w próżni do długości fali w materyi,

$$\nu = \frac{\lambda_0}{\lambda},$$

różnica zaś $\nu - 1 = \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda}$ wskazuje, o jaki ułamek swej długości skróciła się fala λ_0 przy przejściu z próżni do materyi przezroczystej. Wyrażenie $(\nu - 1) \cdot 10^6$, nazywane „zdolnością załamania“ czyli „refrakcyą“ ośrodka, ma przeto proste znaczenie fizyczne: wskazuje, o jaki ułamek swej prędkości c przyspieszyć by musiała faza fali biegnącej w materyi, aby dorównać prędkości w próżni.

Wpływ materyi na amplitudę drgań świetlnych znajduje wyraz w zjawisku wygaszenia. Stosunek natężenia (I_0) światła, padającego prostopadle na ciało jednorodne, do natężenia (I) światła, które przeszło przez warstwę o grubości λ, wyraża się liczbą $e^{-4\pi\varkappa}$, gdzie e jest podstawą logarytmów naturalnych, zaś ν liczbą zależną od natury ciała i długości fali użytego światła. Cauchy nazwał $\varkappa$ wykładnikiem ekstynkcyi. Dla wyczerpującej więc charakterystyki zachowania się materyi wobec światła, wystarczy poznać przebieg spółczynnika załamania $\nu = \nu(\lambda)$ i wykładnika ekstynkcyi $\varkappa = \varkappa(\lambda)$, jako funkcyi długości fali. Wielkości te nabiorą szczególnego znaczenia, jeśli streszczoną w nich optyczną charakterystykę materyi zestawimy z tem, co nam teorya Maxwella powiedziała o naturze fali świetlnej i co nam zjawiska

[1] A. Sommerfeld, Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien. Weber-Festschrift str. 338 (1912).

promieniotwórcze, serye widmowe, zjawisko Zeemana, zjawisko fotoelektryczne i wiele innych zdradziły z tajemnic atomu. Nauczyliśmy się pojmować falę świetlną jako perturbacyę elektromagnetyczną, atom zaś materyi wyobrażać sobie musimy jako nader zawiły układ elektronów ujemnych, związanych z nieznanym nam bliżej ładunkiem dodatnim. Z zestawienia tych faktów i poglądów wyłania się koniecznie niemal przypuszczenie, że możnaby gamę fal elektromagnetycznych, stanowiących widmo, rzucać w materyę niejako na przeszpiegi, aby ze zmian, jakich dozna wśród roju konstelacyj elektronowych prędkość oraz natężenie światła, dowiedzieć się lub domyśleć szczegółów o budowie atomu. Zapytajmy, jakich wiadomości spodziewać się możemy? Odpowiedzi na to pytanie udzieli nam teorya.

ROZDZIAŁ I.

Elektromagnetyczne teorye dyspersyi.

Teorya Maxwella. Jedną z głównych cech teoryi Maxwella jest wyobrażenie, że próżnię oraz wszelki ośrodek jednorodny można wyczerpująco scharakteryzować trzema stałemi wielkościami: zdolnością elektryczną (ε), zdolnością magnetyczną (μ) i przewodnictwem (σ). Spółczynnik załamania światła w materyi przezroczystej ma być według Maxwella określony jej stałą elektryczną:

$$\nu^2 = \varepsilon. \qquad (1)$$

Związek ten zgadza się z doświadczeniem w zakresie fal dostatecznie długich. Z pomiarów spółczynnika załamania fal Hertzowskich w wodzie wynika na ν^2 wartość 80; najlepsze pomiary stałej dielektrycznej wody dały na ε liczbę 81. Wartości graniczne spółczynników załamania dla $\lambda = \infty$ w ciałach takich, jak flint, fluoryt, sól kamienna, kwarc, sylwin, obliczone z pomiarów Rubensa i Nicholsa [1], są bardzo zbliżone do pierwiastka kwadratowego ich stałej dielektrycznej.

Substancya	ν^2_∞	ε
Flint	6,77	6,7 — 9,1
Fluoryt	6,09	6,8 — 6,9
Sól kamienna . . .	5,18	5,81 — 6,29
Kwarc	4,58	4,55 — 4,73
Sylwin.	4,55	4,94

[1] Rubens i Nichols, Wied. Ann. **60**, str. 418 (1897).

W ciałach, słabo łamiących i rozpraszających fale świetlne np. w gazach, stwierdzić można prawdziwość reguły Maxwella także i w zakresie krótszych fal. Spółczynniki załamania dla powietrza, wodoru, bezwodnika węglowego są również bardzo zbliżone do pierwiastka kwadratowego stałej dielektrycznej, zmierzonej przez Boltzmanna.[1]

Gaz	ν	$\sqrt{\varepsilon}$
Powietrze.	1,000 294	1,000 295
Wodór.	1,000 138	1,000 132
Bezwodnik węglowy .	1,000 449	1,000 473.

Natomiast porównanie spółczynników dla światła sodowego w wodzie, alkoholu metylowym i alkoholu etylowym z ich stałą dielektryczną wskazuje, że w ośrodkach silnie łamiących i rozpraszających światło reguła Maxwella jest daleka od prawdy.

Zupełnie już poza ramy teoryi Maxwella wykracza wybitna zależność prędkości światła w materyi od częstości uderzeń fali. Charakterystyczne zaś twierdzenie Maxwella, że wszelki izolator jest przezroczysty, a tylko ciała przewodzące prąd elektryczny pochłaniać mogą energię świetlną, jest sprzeczne z faktem, iż w każdym t. zw. przezroczystym ośrodku materyalnym istnieją mniej lub więcej rozległe i liczne smugi i prążki absorbcyjne.

Teorya elektronów. W teoryi elektronowej spotykamy trzy odrębne formy ujęcia zjawisk dyspersyi i absorbcyi: teorye Drudego[2], Lorentza[3] i Plancka[4]. Dla dielektryków gazowych wyrachował Natanson[5] wzory ogólniejsze, które prowadzą do każdej z wyżej wymienionych form jako do przypadków szczególnych, wynikających z odrębnej interpretacyi procesu ekstynkcyi.

Teorya elektronów nie zna tak prostych cech materyi, jak zdolność elektryczna, magnetyczna, lub przewodnictwo. Wszystkie zjawiska, które według Maxwella kłaść zwykliśmy na karb stałej dielektrycznej, pochodzą, w myśl hypotezy Lorentza, z łącznej akcyi wielkiej liczby współcześnie działających elektronów. Istnienie przybliżenie stałej wielkości, zwanej stałą dielektryczną.

[1]) L. Boltzmann, Pogg. Ann. **155**, str. 407 (1873). Wien. Ber. **69**, str. 795 (1874).
[2]) P. Drude, Lehrbuch der Optik II A fl. Lpz. 1906.
[3]) H. A. Lorentz, La théorie de Maxwell etc. Leiden 1892; Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam Afd. Deel VI, str. 506 (1898). Proc. Amsterdam, str. 591 (1905); The Theory of electrons Lpz. 1909.
[4]) M. Planck, Berl. Ber. str. 470 (1902), str. 480 (1903), str. 740 (1904), str. 382 (1905).
[5]) L. Natanson, Bull. Acad. Cracovie, kwiecień str. 316 (1907).

jest pozorem, zbliżonym do prawdy tam, gdzie rola pojedyńczych elektronów oraz ich cechy indywidualne usuwają się z pod naszej kontroli np. w polu elektrycznem stałem, lub bardzo wolno zmiennem. Ukryta pod tą pozornie stałą i prostą cechą, w istocie zaś zawiła struktura pola elektrycznego w materyi odsłania się nam jednak pod uderzeniem fali bijącej setki bilionów razy w sekundzie. Przy takiej bowiem częstości uderzeń występują na jaw indywidualne własności związanych z materyą elektronów; rozbujane ładunki elektryczne poczynają drgać i budząc w materyi własne zmienne pola elektromagnetyczne, wpływają wyróżniająco na przenikające ją fale.

Elektron związany z materyą jest układem zarówno mechanicznym jak i elektromagnetycznym. Jako układ mechaniczny, zdolny do drgań, scharakteryzowany jest warunkami dynamicznymi, które wynikają z zasadniczych przypuszczeń teoryi dyspersyi, poczętej jeszcze przez Maxwella[1], a rozwiniętej przez Sellmeiera[2] i Helmholtza[3].

Niechaj na cząstkę o masie $m = 1$, umieszczoną w początku układu spółrzędnych działa w kierunku osi X siła restytucyjna, proporcyonalna do oddalenia (x) od środka układu i równa $-n_0^2 x$, oraz siła hamująca, proporcyonalna do prędkości, równa $-2k\frac{dx}{dt}$. Stała n_0^2 odpowiadałaby częstości drgania własnego, swobodnego i niehamowanego; k jest stałą, która określa wartość oporu, jakiego ruch cząstki m w każdym momencie doznaje. Równanie ruchu ma w takich warunkach postać:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2k\frac{dx}{dt} + n_0^2 x = 0. \qquad (1)$$

Całką ogólną tego liniowego równania różniczkowego będzie, jak wiadomo, wyrażenie

$$x = e^{-kt}\left(A e^{t\sqrt{k^2-n_0^2}} + B e^{-t\sqrt{k^2-n_0^2}}\right). \qquad (2)$$

Jeżeli $k^2 > n_0^2$, ruch jest aperyodyczny, zanikający bez okresowości. Jeżeli $k^2 < n_0^2$, $\sqrt{k^2-n_0^2}$ jest wielkością urojoną i wyrażenie poprzednie przyjmie postać:

$$x = e^{-kt}\left(A e^{it\sqrt{n_0^2-k^2}} + B e^{-it\sqrt{n_0^2-k^2}}\right), \qquad (3)$$

gdzie $i = \sqrt{-1}$.

Znaczenie tej funkcyi wykładniczej o wykładnikach urojonych zrozumieć łatwo, jeśli się ją przekształci przy pomocy wzoru Moivre'a:

[1]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **48**, str. 151 (1889) [Camb. Calendar 1869].
[2]) Sellmeier, Pogg. Ann. **143**, str. 272 (1871); **145**, str. 399, **147**, str. 386.
[3]) H. Helmholtz, Pogg. Ann. **154**, str. 582 (1875).

$$e^{\alpha i} = \cos\alpha + i\sin\alpha,$$

otrzymuje się wówczas:

$$x = Ae^{-kt}(\cos t\sqrt{n_0^2-k^2} + i\sin t\sqrt{n_0^2-k^2}) + Be^{-kt}(\cos t\sqrt{n_0^2-k^2} - i\sin t\sqrt{n_0^2-k^2}). \tag{4}$$

A i B są stałe dowolne, które mogą być także urojone. Napiszmy:

$$A = p - qi, \qquad B = p + qi,$$

wówczas będzie:

$$x = 2pe^{-kt}\cos t\sqrt{n_0^2-k^2} + 2qe^{-kt}\sin t\sqrt{n_0^2-k^2}. \tag{5}$$

Jeśli wreszcie zastąpimy p i q stałemi dowolnemi C i γ według związków

$$2p = C\sin\gamma, \qquad 2p = C\cos\gamma,$$

otrzymamy:

$$x = Ce^{-kt}\sin(t\sqrt{n_0^2-k^2}+\gamma). \tag{6}$$

Wzór ten wyraża więc drganie zanikające o amplitudzie Ae^{-kt}, o okresie $\frac{2\pi}{\sqrt{n_0^2-k^2}}$, tem większym, im większy jest czynnik dysypacyjny k i o fazie początkowej γ.

Jeśli oprócz wspomnianych sił działa na cząstkę m także siła zewnętrzna, peryodycznie zmienna o częstości n, równanie ruchu przyjmie postać:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2k\frac{dx}{dt} + n_0^2 x = X\sin nt. \tag{7}$$

Całka ogólna tego równania wyraża się wzorem:

$$x = \frac{X\sin\delta}{2kn}\sin(nt-\delta) + Ce^{-kt}\sin(t\sqrt{n_0^2-k^2}+\gamma). \tag{8}$$

Drugi wyraz z prawej strony posiada czynnik zanikający; po dostatecznie długim czasie drganie swobodne zanika, a pozostaje tylko drganie wymuszone. Teoretycznie nastąpi to po nieskończenie długim czasie dla $t=\infty$. Z początku ruch cząstki m będzie bardzo zawiły, złożony z drgania własnego oraz z drgania, które narzucone zostaje cząstce przez peryodycznie zmienną siłę zewnętrzną. Charakterystyczną cechą dynamiki tego zjawiska jest fakt, że pomiędzy drganiem wymuszonem, wyrażonem przez x, a peryodycznie zmienną siłą, wytworzy się pewna różnica faz, określona równaniem

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{2kn}{n_0^2-n^2}. \tag{9}$$

Szczególnie interesującym dla teoryi dyspersyi jest przypadek hamowanego współdrgania cząstki, która z początku była nieruchoma. Rachunek ten opracowany został dokładnie przez Buddego w rozprawie p. t. „Zur Theorie des Mitschwingens“ [1]. W tem miejscu wystarczy nadmienić, że całka ogólna da się wówczas wyrazić związkiem:

$$x = A\left(\cos nt - e^{-kt}\cos qt - \frac{k}{q}e^{-kt}\sin qt\right) + B\left(\sin nt - \frac{n}{q}e^{-kt}\sin qt\right). \tag{10}$$

We wzorze (10) oznacza

$$\left.\begin{aligned} q &= \sqrt{n_0^2-k^2},\\ A &= \frac{-2knX}{(q^2+k^2-n^2)^2+4k^2n^2},\\ B &= \frac{(q^2+k^2-n^2)X}{(q^2+k^2-n^2)^2+4k^2n^2}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Z określenia wielkości A i B wynika, że

$$B = -\frac{q^2+k^2-n^2}{2kn}A, \tag{12}$$

a przy pomocy wzoru (12) można wyrażenie (10) przepisać ostatecznie w formie [2]

$$x = A\left(2\sqrt{1+f^2}\,\sin\frac{n-q}{2}t\,.\,\sin\left(\frac{n+q}{2}t + \operatorname{arc\,tg} f\right)\right) + h\sin\left(qt + \operatorname{arc\,tg}\frac{1-e^{-kt}}{f-ge^{-kt}}\right), \tag{13}$$

gdzie

$$\left.\begin{aligned} &\text{przez } h \text{ oznaczono } \sqrt{(1-e^{-kt})^2+(f-ge^{-kt})^2}\\ &\text{„ } f \text{ „ } \frac{n^2-q^2-k^2}{2kn}\\ &\text{„ } g \text{ „ } \frac{n^2-q^2+k^2}{2kq}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Fizyczne znaczenie wzoru (13) jest następujące: Punkt m porusza się

[1] E. Budde, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, str. 121 (1911).
[2] l. c. str. 134 i 135 równania (46), (47), (48), (49), (50).

ruchem drgającym o okresie $\frac{4\pi}{n+q}$; amplituda tego drgania jest również okresowo zmienna w okresie $\frac{4\pi}{n-q}$; do tych drgań, wywołujących dudnienie w okresie $\frac{4\pi}{n-q}$, dodaje się drganie czyste o zmiennej z czasem różnicy faz. Łatwo dostrzedz że — jak to wyżej wspomniałem — zawiły ten ruch początkowy przeobraża się z czasem (teoretycznie dla $t=\infty$) w drganie wymuszone o amplitudzie

$$A=\frac{X}{V(n_0^2-n)^2+4k^2n^2},$$

która osiąga wartość maksymalną wówczas, gdy

$$-4n(n_0^2-n^2)+8k^2n=0,$$

to jest gdy

$$n^2=n_0^2-2k^2. \tag{15}$$

Równanie (15) określa więc warunek, jaki spełniać musi częstość drgań pobudzających, aby przy danym ustroju zdolnego do współbrzmienia układu wywołana być mogła maksymalna resonancya.

W obrazie teoryi elektronowej każdy atom izolatora jest konstelacyą elektronów związanych. Zważywszy nader zawiłą (jak świadczą serye linij widmowych) strukturę atomu, wyobrażać sobie musimy, że elektrony te należą do różnych kategoryj, z których każda nacechowana będzie inną częstością własnego drgania t. zn. inną n_0.

Dla uproszczenia pomyślmy substancyę złożoną z elektronów związanych, należących do jednej kategoryi; wyobraźmy sobie, że każda cząsteczka tej substancyi zawiera tylko jeden elektron i że w jednostce objętości owego ciała mieści się N cząsteczek, więc i tyleż elektronów. Na taki izolator pada fala elektromagnetyczna, w której wektor elektryczny pulsuje n razy w sekundzie. Pod wpływem fali budzi się w materyi siła, wywołująca drgania elektronów. Ta siła X składać się będzie z dwóch części. Oprócz wektora E, działającego na każdy elektron o ładunku e siłą eE, zrodzi się, jak wykazał Lorentz[1]), siła dodatkowa ωP, zmienna, o tymsamym okresie zmienności co E, a pochodząca od polaryzacyi elektrycznej cząsteczek, zawierających elektrony. Jeżeli N oznacza liczbę elektronów w jednostce objętości, zaś x, y, z składowe odchylenia elektronu z położenia równowagi, wówczas polaryzacya jednostki objętości wyrazi się wektorem o składowych:

[1]) H. A. Lorentz, La théorie de Maxwell § 105 i 106. The theory of electrons, str. 138 i 139.

$$P_x=Nex; \qquad P_y=Ney; \qquad P_z=Nez. \tag{16}$$

Spółczynnik zaś ω jest w ciałach izotropowych mało różny od $\frac{4\pi}{3}$;

$$\omega=\frac{4\pi}{3}(1+s).$$

s jest tu wielkością stałą, mniejszą od 1, zależną od gęstości, od geometrycznego rozłożenia cząsteczek ciała, ewentualnie od sposobu ich ruchu, oraz od nieznanej nam bliżej natury sił restytucyjnych, t. zn. od n_0. Fizyczne znaczenie wielkości ωP zrozumieć łatwo, jeśli się zważy, że siła E, działająca w każdem miejscu izolatora złożonego z konstelacyj elektronowych i nawiedzonego falą, pochodzi: 1°) od fali, 2°) od poszczególnych elektronów e', e'', e''' i t. d. Natomiast siła X, pobudzająca do drgań pewien wyszczególniony elektron np. e', pochodzi: 1°) również od fali, 2°) od wszystkich elektronów e'', e''' i t. d. z wyjątkiem tego (e'), którego drganie bierzemy właśnie na uwagę.

Równanie drgania wymuszonego elektronów, pobudzanych siłą X, przyjmie więc postać

$$\frac{d^2x}{dt^2}+2k\frac{dx}{dt}+n_0^2x=\frac{e}{m}(E_x+\omega P_x). \tag{17}$$

Pisząc takie równanie drgania, tworzymy już pewien, w ogólnych przynajmniej zarysach określony, szkic budowy atomu. Spojrzmy nań od strony mechanicznej. Przypuszczamy, że w atomie istnieje siła sprężysta, ściągająca elektron w położenie równowagi; jej składowe są proporcyonalne do składowych odchylenia (x, y, z):

$$-fx, \qquad -fy, \qquad -fz$$

Dodatnia stała wielkości f zależy od natury atomu, a indywidualne cechy jego budowy ujawnią się w stałej

$$n_0=\sqrt{\frac{f}{m}}.$$

Głębiej jeszcze w istotę materyi wiedzie przypuszczenie, że elektron, poruszający się w atomie doznaje oporów ruchu, których genezę przypisujemy sile o składowych:

$$-g\frac{dx}{dt} \qquad -g\frac{dy}{dt} \qquad -g\frac{dz}{dt}.$$

Stała i dodatnia wielkość g będzie tu wyrazem nieznanych nam własności dynamicznych tego ugrupowania elektronów, które zwiemy atomem; ona

ponosi odpowiedzialność za dysypacyę, jakiej doznaje energia promieniowania, spływająca w materyę wzdłuż wektora Poyntinga.

Tak zwany czynnik dysypacyjny k, występujący w równaniu drgania elektronu

$$k = \frac{g}{2m},$$

musi być zawsze większy od zera, ponieważ każda góra czy prążek absorbcyjny posiada skończoną wysokość. Wychylenie pobudzanego do współbrzmienia elektronu nie rośnie nieograniczenie, nigdy więc k nie może się stać zerem. Nawet wówczas, gdy zachodzi zupełna resonancya, uwzględniać należy czynnik dysypacyjny, choćby on był najmniejszy.

Zupełniejszym staje się ten obraz, jeśli nań spojrzymy od strony elektrycznej.

Ponieważ fala elektromagnetyczna, wpadająca z próżni w materyę przezroczystą, dostaje się w rój grup elektronowych, przeto decydujący wpływ na jej losy mieć będą nie te właściwości elektryczne i magnetyczne, które cechują każdą grupę, czy każdy elektron z osobna, lecz tylko pewne wartości średnie, uzyskane przez zcałkowanie działań elementarnych w obrębie obszaru dostatecznie drobnego, w porównaniu ze skalą przestrzennej zmienności zjawiska (długości fali), a dostatecznie wielkiego, w stosunku do wymiarów elektronu.

Pole elektromagnetyczne w materyi izotropowej scharakteryzowane będzie w tych warunkach średnią wartością elementarnej indukcyi elektrycznej ($\overline{d}$) i elementarnej siły magnetycznej ($\overline{h}$), które, łącznie z pochodną polaryzacyi $\frac{dP}{dt} = \overline{\rho v}$, wiążą się w znane równania różniczkowe, analogiczne do równań zasadniczych teoryi Maxwella[1]. Równanie fali płaskiej, poprzecznej, spolaryzowanej liniowo, rozchodzącej się w kierunku osi Oz i niosącej zmienne peryodycznie pole elektryczne $E \parallel ox$ i magnetyczne $H \parallel oy$ przyjmie wtedy postać

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}(E_x + 4\pi P_x) - c_0^2 \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = 0. \tag{18}$$

Losy zaś tego zaburzenia, scharakteryzowanego częstością n, jego prędkość i głębokość przenikania zależeć będą od zespolonego stosunku $\frac{P_x}{E_x}$. Jako najogólniejszy bowiem obraz zjawisk, zachodzących w tych warunkach w izolatorze, otrzymujemy następujące równanie:

[1]) H. A. Lorentz, The theory etc. str. 134—135.

$$(\nu - i\varkappa)^2 - 1 = 4\pi \frac{P_x}{E_x}, \qquad i = \sqrt{-1}. \tag{19}$$

W teoryi Maxwella prawa strona tego równania była równa stałej dielektrycznej (ε); wektor bowiem P był tam identyczny z $D = \frac{\varepsilon E}{4\pi}$.

Ze stanowiska teoryi elektronowej nie ma żadnego prostego związku między P i E. Zespolony stosunek $\frac{P_x}{E_x}$ zależy bowiem od natury samego zjawiska, może być inny w stałem, a inny w zmiennem polu. Jeśli zjawiskiem jest zaburzenie elektromagnetyczne, zwane falą świetlną, stosunek ten jest funkcyą częstości drgania. Równanie (19) daje tedy wyraz zależności spółczynnika załamania i wykładnika ekstynkcyi od długości fali.

Aby obliczyć $\frac{P_x}{E_x}$, przypuśćmy, że

$$x = x_0 e^{int},$$

gdzie e jest podstawą logarytmów naturalnych.

Przy pomocy równania (17) otrzymamy wówczas na wyrażenie dyspersyi i absorbcyi światła w takiej substancyi, która składa się z jednej tylko kategoryi elektronów i której każda cząsteczka zawiera jeden tylko elektron, równania[1])

$$\left.\begin{aligned} \nu^2 - \varkappa^2 - 1 &= 4\pi \frac{e^2 N}{m} \frac{F}{F^2 + G^2} \\ 2\nu\varkappa &= 4\pi \frac{e^2 N}{m} \frac{G}{F^2 + G^2}, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

w których

$$\left.\begin{aligned} F &= n_0^2 - n^2 - \omega \frac{e^2 N}{m} \\ G &= 2kn. \end{aligned}\right\} \tag{20'}$$

Mówią one, że losy fali świetlnej w materyi, to znaczy prędkość, z jaką się rozchodzi

$$c = c(n)$$

i stopień stłumienia, jakiego doznaje $\varkappa = \varkappa(n)$, są wzajem od siebie zależne i określone zarówno okresem zmienności samego zaburzenia $\left(\frac{2\pi}{n}\right)$ jak i liczbą

[1]) W. Natanson, Bull. Acad. Cracovie, Décembre 1909, str. 920.

(N), ładunkiem (e), masą (m), sposobem wiązania (n_0) elektronów oraz naturą sił hamujących ich ruch w atomie.

Mechanizm absorbcyi. Teorye Drudego[1] i Voigta[2] posługują się twierdzeniem, że ruch elektronu w atomie doznaje oporów, podobnych do oporu tarcia; nie wdając się w kinetyczną interpretacyę tego hamującego czynnika, wprowadzają go w formie nieokreślonej bliżej stałej do równań różniczkowych drgań wymuszonych, pomijając drgania własne, jako zanikające z czasem i nie odgrywające roli w zjawiskach stacyonarnych. Ten fenomenologiczny sposób ujęcia zagadnienia ekstynkcyi może i powinien stanowić tylko stadyum prowizoryczne.

Teorya molekularna musi dążyć do ujęcia mechanizmu tego hamowania, mechanizmu, któryby był możliwą i konieczną konsekwencyą elektrodynamicznych własności całego układu. Do tego celu zdążają różnemi drogami teorye Lorentza i Plancka.

Według Lorentza[3] drgania elektronów w atomie nie są niczem hamowane; składają się z drgań wymuszonych

$$\frac{d^2x}{dt^2} + n_0^2 x = eX$$

oraz drgań własnych

$$\frac{d^2x}{dt^2} + n_0^2 x = 0,$$

które razem sprawiają wychylenie z położenia równowagi

$$x = \frac{X_0 e/m \cdot e^{int}}{n_0^2 - n^2} + A e^{in_0 t} + B e^{-in_0 t}. \qquad (21)$$

Obok tego regularnego, optycznego ruchu trzeba jednak elektronom przypisać także ruch nieuporządkowany cieplny, który — w myśl teoryi kinetycznej — odbywają wraz z cząsteczkami gazu. Owóż i ten ruch przyczynia się do średniej wartości wychylenia: $\bar{x}$, i jego to wpływ właśnie odsłania nam wewnętrzny mechanizm absorbcyi. Chwila spotkania jednej cząstki z drugą jest dla elektronów, drgających w jej łonie, katastrofą. Regularny, uporządkowany, optyczny ruch elektronów zostaje na chwilę zniszczony, zamieniony na cieplny, poczem dopiero budzić się może na nowo pod wpływem uderzeń wstrząsającej nim fali. Średnia wartość wychylenia $\bar{x}$, a więc i polaryzacya P

[1]) P. Drude, Wied. Ann. **48**, str. 536 (1893).
[2]) W. Voigt, Wied. Ann. **67**, str. 345 (1899). Magneto- und Elektrooptik, str. 104 (1908).
[3]) Lorentz, The theory etc. Nota 57, str. 307.

zależeć będą od częstości tych katastrof, czyli innemi słowy od średniej wartości czasu τ, w ciągu którego elektron drgał regularnie bez zaburzeń.

Skutkiem przeto spotkań, część energii padającego promieniowania zostanie zużyta na podniesienie temperatury, zdegradowana, czyli pochłonięta; działanie zaś takiego mechanizmu będzie poniekąd równoważne działaniu siły hamującej ruch elektronów, ponieważ przeszkadza nieograniczonemu nagromadzaniu się energii w resonatorach, nastrojonych na częstość drgań fali. Lorentz obliczył, że ten hamujący wpływ spotkań będzie przybliżenie równoważny owym nieokreślonym bliżej oporom, wprowadzonym przez Drudego i Voigta, które w ten sposób otrzymują interpretacyę kinetyczną, wyrażoną związkiem:

$$g = \frac{2m}{\tau}. \qquad (22)$$

Według Lorentza absorbcya jest więc zjawiskiem par excellence molekularnem; przyczyn jej nie należy doszukiwać się wewnątrz atomów, lecz zewnątrz nich, w mechanizmie spotkań między cząsteczkami. Z punktu widzenia zagadnienia o budowie atomu, posiada teorya Lorentza tę wyższość ponad teoryą Drudego i Voigta, że usuwa nieokreślony czynnik dysypacyjny k, zastępując go znaną z teoryi kinetycznej gazów średnią liczbą spotkań, jakich doznaje cząsteczka w jednostce czasu.

Lorentz[1] porównał wnioski swojej teoryi z doświadczeniami Ångströma nad absorbcyą ultraczerwonych fal w bezwodniku węglowym. Okazało się, że τ jest 18000 razy mniejsze niż czas pomiędzy spotkaniami cząsteczek. Okoliczność ta skłoniła Lorentza do modyfikacyi pierwotnej teoryi. Sądzi mianowicie, że trzeba w łonie atomu wyobrazić sobie katastrofy, któreby częściej wywoływały zaburzenia w regularnych drganiach elektronu. Natanson[2] wyraził zdanie, że przy obecnym stanie wiadomości o absorbcyi w ultraczerwonej części widma nie można jeszcze rozstrzygnąć, czy konieczna jest zmiana pierwotnej teoryi, ponieważ nie znamy jeszcze prawdziwej wartości wykładnika ekstynkcyi ($\varkappa$). Z obliczeń opartych na obserwacyach, które się odnoszą do przezroczystości atmosfery, możnaby wyprowadzić wniosek, że τ jest 20 razy większe, niż czas między spotkaniami.

Myśl przewodnia teoryi Plancka streszcza się w twierdzeniu, że dysypacya energii ma źródło w elektrodynamicznym ustroju zbudowanego z elektronów atomu. Nie szuka go jednak Planck w niedającej się bliżej określić, ad hoc wprowadzonej sile; przyczynę hamowania ruchu elektronów znajdzie-

[1]) H. A. Lorentz, Proc. Amsterdam, Dec. 1905, str. 605.
[2]) L. Natanson, Bull. Acad. Cracovie, Déc. 1909, str. 939.

my bowiem w stracie energii wypromieniowywanej przez drgający elektron. Ilość energii wypromieniowywanej w ciągu sekundy jest, jak wiadomo [1], proporcyonalna do drugiej potęgi przyśpieszenia. To promieniowanie oddziaływa zaś wstecz na ruch elektronu. Jeżeli przez e oznaczymy ładunek elektronu w mierze elektrostatycznej, przez v jego prędkość mniejszą niż c_0, wówczas t. z. siła dysypatywna, która także przeszkadza ruchowi, lecz inaczej niż to czynić miała owo przez Drudego i Voigta w łonie atomu przypuszczane tarcie, wyrażona będzie wzorem:

$$K = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{c_0^3}\frac{d^2v}{dt^2}. \tag{23}$$

Równanie przeto drgania ma mieć według Plancka postać

$$\frac{d^2x}{dt^2} - \frac{2}{3m}\frac{e^2}{c_0^3}\frac{d^3x}{dt^3} + n_0^2 x = \frac{e}{m}X. \tag{24}$$

Czynnik dysypacyjny otrzymuje wówczas interpretacyę elektronową, wyrażoną związkiem:

$$k = \frac{e^2 n^2}{3m c_0^3}, \tag{25}$$

mechanizm zaś absorbcyi sprowadzony zostaje do rozpraszania energii na resonatorach. Pod tym względem teorya Plancka jest niejako transpozycyą myśli Rayleigha [2] na język elektronowy.

Z punktu widzenia kwestyi budowy atomu, przedewszystkiem nas w tej chwili obchodzącej, posiada teorya Plancka, podobnie jak i teorya Lorentza, tę wyższość nad teoryami fenomenologicznemi, że usuwa najmniej fizycznie określoną stałą K, zastępując ją znanemi skądinąd wielkościami e, m, c_0 i n.

Zastosowanie do gazów. W zadaniach, któremi zajmować się będziemy wyłącznie w dalszym ciągu, kwestya mechanizmu ekstynkcyi gra rolę drugorzędną. Z wyjątkiem nielicznych tylko przypadków, gazy nie posiadają bowiem w dostępnych nam częściach widma żadnych izolowanych dziedzin absorbcyi. Szerokie i rozlane smugi absorbcyjne w bezwodniku węglowym i w parze wodnej w podczerwonem widmie lub w gazach zabarwionych (chlor, brom, jod) mają charakter zwartych, blizkich siebie i nakładających się częściowo systemów prążków. Przebiegu funkcyi $\varkappa(\lambda)$ w obrębie tych dziedzin, mimo wielu dotychczasowych badań, właściwie nie znamy wcale. Nieliczne

[1] M. Abraham, Theorie der Elektrizität, Bd. II, § 9, str. 72.
[2] Lord Rayleigh, Scientific Papers I, 1899; IV, 1908.

zaś izolowane prążki absorbcyjne w widzialnem widmie par metali i kilku świecących gazów są tak wązkie i strome, że niepodobna w nich prześledzić przebiegu $\varkappa$ jako funkcyi długości fali. Wszystko niemal, co wiemy o refrakcyi i dyspersyi w gazach, odnosi się do tych dziedzin widma, które są odległe od prążków absorbcyjnych, w których więc $k=0$, $\varkappa'=0$, a $\frac{\partial\nu}{\partial\lambda}<0$; innemi słowy: znamy — ściśle biorąc — dobrze te tylko optyczne własności gazów, które się odnoszą do dyspersyi normalnej.

W ograniczeniu zaś do tych tylko obszarów widmowych równania (20) uproszczą się znacznie, zwłaszcza jeśli zważymy, że w odniesieniu do gazów w stanie normalnym, dalekich od skroplenia, wolno także przypuścić, że

$$s=0; \qquad \bar{\omega} = \frac{4\pi}{3}. \tag{26}$$

Otrzymamy wówczas zamiast (20) równości:

$$\begin{aligned} F(\nu^2-1) &= 4\pi\frac{e^2N}{m}, \\ F &= n_0^2 - n^2 = \frac{4\pi}{3}\frac{e^2N}{m}, \end{aligned} \tag{27}$$

którym z łatwością nadać można postać równania [1]

$$\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2} = \frac{4\pi}{3}\frac{e^2N}{m}\frac{1}{n_0^2-n^2}. \tag{28}$$

Równania (27) i (28) nadają się dobrze do porównania z doświadczeniem. Pierwsze z nich mówi, że ν jest >1 w tej dziedzinie widma, gdzie $n_0 > n$ tak, że mianownik jest >0. W tym obszarze widmowym ν rośnie wówczas z częstością drgania. Przekonamy się w dalszym ciągu, iż w gazach przebieg spółczynnika załamania odpowiada dość wiernie powyższemu wzorowi i będziemy mogli przy jej pomocy wyznaczyć częstości drgań własnych n_0. Równanie (28) przybiera często w praktyce prostszą jeszcze postać, dzięki temu, że w gazach nie zbyt zgęszczonych jest

$$\frac{4\pi}{3}\frac{e^2N}{m} \ll n_0^2 - n^2. \tag{29}$$

[1] L. Natanson, l. c. str. 328.

Można przeto z dostatecznem przybliżeniem napisać $F = n_0^2 - n^2$ i zamiast (27) użyć związku

$$\nu^2 - 1 = 4\pi \frac{e^2 N}{m} \frac{1}{n_0^2 - n^2}, \tag{30}$$

czyli

$$\left.\begin{aligned} \nu^2 - 1 &= \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \\ D &= \frac{e^2 N}{m} \frac{\lambda_0^2}{4\pi^2 c_0^2}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Forma (31) prowadzi mianowicie do znanego i w dyspersyi gazów często używanego wzoru interpolacyjnego

$$\nu^2 - 1 = a + \frac{b}{\lambda^2}. \tag{32}$$

Szczególnie pożytecznym w zestawieniu teoryi z doświadczeniem okaże się związek (28), znany już dawno, bo wyprowadzony jeszcze w r. 1880 przez Lorenza[1] i H. A. Lorentza[2], a stanowiący analogon do starego wzoru Clausiusa i Mossottiego, wiążącego stałą dielektryczną z gęstością (ρ) izolatora. Wzór ten

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\rho} = \text{const.} \tag{33}$$

przechodzi na związek Lorentza-Lorenza, jeśli złączymy go z ważnem dla $n = 0$ równaniem Maxwella

$$\varepsilon = \nu^2.$$

Otrzymamy bowiem wówczas

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \text{const.} \tag{34}$$

W ten sposób udowodniony wzór (34) stosować się może, co prawda tylko do fal nieskończenie długich; teorya elektronów pozwoliła nam jednak wyprowadzić go także i dla fal świetlnych o dowolnej częstości n. Ponieważ spółczynniki załamania są w gazach bardzo mało różne od 1, przeto można niekiedy (34) zastąpić także wzorem przybliżonym

[1] L. Lorenz, Wied. Ann. **11**, str. 70 (1880).
[2] H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, str. 641 (1880).

$$\frac{\nu - 1}{\rho} = \text{const.} \tag{35}$$

Zadanie doświadczenia. Przystępując od strony teoryi do zagadnienia o refrakcyi i dyspersyi światła w gazie, mamy więc do dyspozycyi dwa związki pomiędzy jego spółczynnikiem załamania dla pewnej długości fali a liczbą, ładunkiem i masą oraz częstością drgania własnego elektronów, zawartych w jego atomach. Żadnej z tych wielkości nie odnajdziemy jednak w bezpośredniem doświadczeniu; pomostem, przez który poprowadzi nas ono za przewodnictwem teoryi do poznania owych elementów atomu, będą cechy takie, jak ciśnienie, gęstość, temperatura oraz skład chemiczny substancyi gazowej. Zadaniem więc eksperymentu jest znaleść zależność empiryczną spółczynnika załamania od tych, stan badanej substancyj charakteryzujących, parametrów.

ROZDZIAŁ II.

Metody pomiarów spółczynnika załamania.

Metody z pryzmatem. Pierwsze bezpośrednie pomiary spółczynników załamania światła w gazach wykonali Arago i Biot[1] przy pomocy pryzmatu, zbudowanego już wprzódy w tym samym celu przez Bordę. Była to krótka a szeroka rura ścięta skośnie, zamknięta dwiema płytkami szklanemi, tworzącemi kąt łamiący $\alpha = 143^\circ 7' 28''$ i połączona z manometrem, pompą oraz zbiornikiem badanego gazu. Oś lunety, ruchomej na kole, umieszczono na przedłużeniu osi pryzmatu i obserwowano obraz odległego przedmiotu. Doświadczenie składało się z trzech stadyów. Z początku wypełniano pryzmat suchem powietrzem pod ciśnieniem atmosfery i ustawiano lunetę tak, by obraz widzianego ostro przedmiotu przypadał na środek pola widzenia. Następnie obracano pryzmat o 180° około osi pionowej i notowano przesunięcia obrazu, pochodzące od niedoskonałej równoległości powierzchni płytek szklanych. W końcu usuwano z pryzmatu powietrze, obracano pryzmat znowu o 180° i ustawiano obraz ponownie na środku pola widzenia. Kąt (φ), o jaki przesunąć należało w tym celu lunetę, mierzy podwójne odchylenie (χ) promienia, sprawione przez pryzmatyczną warstwę gazu,

$$\chi = \tfrac{1}{2}\varphi.$$

[1] Biot et Arago, Mém. de l'Ac. de Sc. str. 301 (1806).

W ten sposób zmierzone odchylenie χ można uznać za najmniejsze, ponieważ kąty, jakie tworzy w tych warunkach promień świetlny z obiema ścianami pryzmatu, są równe. W takim zaś razie

$$\nu = \frac{\sin\frac{1}{2}(\alpha + \varphi)}{\sin\frac{1}{2}\alpha}.$$

Słabą stroną powyższej metody była konieczność bezpośredniego pomiaru bardzo małego kąta odchylenia, wynoszącego niespełna 6′. Żeby bowiem zmierzyć spółczynnik załamania z dokładnością $^1/_{1000}$, należałoby położenie obserwowanego obrazu wyznaczyć z dokładnością $^1/_3$ sekundy łukowej.

Dulong[1] ominął tę trudność w następujący sposób. Umieścił lunetę nieruchomo, a główny nacisk położył na dokładniej dające się wykonać pomiary ciśnienia.

Niechaj ν_1 i ν_2 oznaczają spółczynnik załamania dwóch gazów, których ciśnienia są odpowiednio p_1 i p_2. W myśl wypowiedzianego jeszcze przez Newtona prawa $\frac{\nu^2-1}{\rho} = \text{const.}$, będzie

$$\frac{\nu_1^2 - 1}{p_1} = \frac{\nu_2^2 - 1}{p_2}.$$

Dulong wypełniał więc pryzmat zrazu suchem powietrzem atmosferycznem i ustawiał obraz znaczka w środku pola widzenia nieruchomej lunety. Następnie usuwał z pryzmatu powietrze, przepłukiwał cały przyrząd badanym gazem, wypróżniał go powtórnie i napełniał zwolna dopóty, dopóki obraz znaczka nie znalazł się znowu na krzyżu w środku pola widzenia lunety. Wówczas zamykał przewód i odczytywał ciśnienie.

Jeśli gaz badany miał refrakcyę mniejszą niż powietrze, postępował Dulong wręcz odwrotnie. Wypełniał pryzmat odrazu gazem badanym o znanem ciśnieniu, blizkiem atmosferycznemu; ustawiał włos lunety na obrazie znaczka; wprowadzał następnie w miejsce gazu powietrze i rozrzedzał je zwolna, aby sprowadzić obraz znaczka do położenia pierwotnego.

Dulong porównywał sprawność swej metody z wynikami pomiarów Arago i Biota i twierdził, że przy stosownem powiększeniu lunety może osiągnąć 10 razy większą dokładność, niż jego poprzednicy. Dążenie do tak znacznej dokładności uważał jednak za bezcelowe, ponieważ w większości przypadków nie można było podówczas upewnić się dostatecznie o czystości badanego gazu. Dokładność swoich liczb oceniał w przybliżeniu na $^1/_{700}$ całkowitej wartości.

[1]) Dulong, Ann. de Chim. et Phys. **31**, str. 154 (1826).

Metodę z pryzmatem udoskonalili dopiero znacznie Kayser i Runge[1] przez zastosowanie fotografii.

Pomiędzy wklęsłą siatką Rowlanda a płytą fotograficzną umieścili mały pryzmacik o krawędzi łamiącej, skierowanej równolegle do szczelin siatki. Promienie odbite od siatki przejdą wówczas po części mimo pryzmatu, po części przez pryzmat; na płycie fotograficznej powstanie jeden nieodchylony, drugi odchylony obraz widma. Jeśli więc widmo składa się z ostrych linij, można ze znaczną dokładnością zmierzyć przesunięcie (v), jakiego dozna skutkiem załamania w pryzmacie promieniowanie o częstości zawartej między n i $n+dn$.

Aby obliczyć kąt, o jaki odchylone zostały przez pryzmat promienie, należące do przedziału widmowego $d\lambda$, należy oprócz przemieszczenia linii widmowej (v) na kliszy zmierzyć także odległość płyty fotograficznej od punktu przecięcia kierunku promieni nieodchylonych z kierunkiem promieni załamanych. Punkt ten leży w warunkach doświadczeń Kaysera i Rungego w pobliżu środka pryzmatu; szukana odległość niechaj będzie a.

$$\frac{v}{a} = \varphi$$

będzie wówczas kątem odchylenia promieni $d\lambda$. Pryzmat winien być ustawiony tak, by płaszczyzna połowiąca kąt łamiący była równoległa do płyty. Odchylenia wszystkich promieni będą wówczas najmniejsze, a spółczynniki załamania obliczymy, jak zwykle, z wartości kątów φ i kąta łamiącego pryzmatu.

Pryzmat zbudowany był z masywnego miedzianego bloku, w którym wywiercono otwór 2 cm. szeroki i 1 cm. wysoki. Otwór ten, połączony z pompą tłoczącą i manometrem rtęciowym, zamykano szczelnie okienkami z kwarcu, tworzącemi kąt około 60°. W masywnej części bloku, w zagłębieniu wypełnionem rtęcią, tkwił termometr, który wskazywał zatem temperaturę miedzianej bryły, zamykającej w swem wnętrzu drobną stosunkowo masę zgęszczonego gazu.

Do wartości spółczynnika załamania gazu, zamkniętego w takim pryzmacie, prowadził szereg pomiarów kilku wielkości.

Należało zmierzyć: 1) odległość środka pryzmatu od płyty fotograficznej, 2) kąt łamiący pryzmatu, 3) temperaturę i ciśnienie zamkniętego w nim gazu, 4) przesunięcie linij widmowych na fotogramach widma liniowego.

Metoda powyższa dała autorom dla powietrza wyniki, których średnia dokładność dochodzi niemal do $^1/_{2000}$ części szukanej wartości.

[1]) H. Kayser i C Runge, Wied Ann. **50**, str. 293 (1893).

Metody interferencyjne. Najczęściej używane bywają do pomiaru spółczynnika załamania gazów metody interferencyjne, polegające na następującej zasadzie. Wiązka jednorodnego światła rozdzielona na dwie części, zostaje następnie zebrana w płaszczyznie ogniskowej lunety i tworzy w polu widzenia obraz interferencyjny. Charakter tego obrazu zależy od różnicy dróg obu interferujących części wiązki. Natężenia sumują się, gdy różnica ta jest wielokrotnością długości fali (λ); znoszą się, gdy jej wartość jest wielokrotnością $\lambda/2$. W płaszczyznie ogniskowej lunety wystąpią zatem w świetle jednorodnem jasne i ciemne prążki, które przesuwać się muszą przez pole widzenia, jeżeli droga optyczna jednego z interferujących promieni zmienia się w sposób ciągły. Obie więc rozdzielone wiązki promieni przeprowadza się przez dwie rury równej długości, zamknięte szczelnie płytkami przezroczystemi i dokładnie płaskorównoległemi. Rury połączone są z pompą, manometrem i zbiornikiem gazu. Przez zmianę ciśnienia gazu w jednej z rur wytwarzamy różnicę dróg optycznych, która powoduje przesunięcie układu prążków.

Z liczby prążków, które przeszły przez włos lunety pod wpływem znanej różnicy ciśnienia, oblicza się ν. Obliczenie to opiera się na równaniu

$$\frac{\nu - 1}{\rho} = \text{const}, \tag{1}$$

w którem ν oznacza, jak dotąd, spółczynnik załamania, ρ gęstość gazu. W odniesieniu do stanu normalnego (0°, 760 m/m Hg.) mamy więc

$$\frac{\nu_0 - 1}{\rho_0} = \frac{\nu - 1}{\rho} = \text{const.} \tag{2}$$

a stąd

$$\nu_0 - 1 = \frac{\nu - 1}{\rho} \cdot \rho_0 \tag{3}$$

albo

$$\nu_0 - 1 = \frac{(\nu - 1)\ 760\ (1 + \alpha t)}{p}, \tag{4}$$

gdzie p oznacza ciśnienie, mierzone w m/m Hg, α spółczynnik rozszerzalności, t temperaturę gazu.

Różnica dróg optycznych, wywołana przez zmianę ciśnienia gazu w jednej z rur o długości L cm, wynosi

$$\Delta = L(\nu - 1). \tag{5}$$

Mierzona długością fali świetlnej w próżni

$$\Delta = N\lambda. \tag{6}$$

Równanie (4) przyjmie zatem postać

$$\nu_0 - 1 = \frac{N\lambda}{Lp}\ 760 \cdot (1 + \alpha t). \tag{7}$$

Zmierzymy spółczynnik załamania gazu w stanie normalnym z tem większą dokładnością, im staranniej policzymy pewną dość znaczną liczbę prążków (N). która przesunie się przez włos lunety pod wpływem znanej różnicy ciśnienia (p), oraz im lepiej zdołamy ustrzedz się od drobnych zmian temperatury gazu (t) podczas trwania pomiarów. Drobne te zwykle zmiany, względnie różnice temperatury w poszczególnych częściach przyrządu powodują systematyczne przesunięcia obserwowanego obrazu i stanowią najpoważniejsze źródło błędu. Prążki policzyć należy z dokładnością przynajmniej jednej dziesiętnej ich szerokości, odpowiednią zmianę ciśnienia zmierzyć się powinno z dokładnością $^1/_{10}$ m/m rtęci.

Przy zachowaniu tych środków ostrożności wartość znalezionego spółczynnika zależeć będzie przedewszystkiem od czystości badanego gazu.

Przytoczoną wyżej zasadę metody interferencyjnej urzeczywistnić można rozmaitymi sposobami. Ramsay i Travers[1] zastosowali prążki Younga, które powstają przez uginanie się promieni, przechodzących przez dwie szczeliny równej szerokości. Jamin[2] użył prążków Brewstera, powstających przez odbicie od tylnych posrebrzonych ścian dwu dość grubych płasko równoległych płytek przezroczystych ze szkła, kwarcu lub soli kamiennej. Mascart[3] podzielił obie wiązki przy pomocy szklanej kątówki Fizeau'a i zebrawszy je w ten sam sposób w jednę, obserwował przez spektroskop widmo, w którem wytworzono ostre prążki Talbota. Można także użyć interferometru Michelsona o dostatecznie długich ramionach i wytworzyć prążki równej grubości albo równego nachylenia. Wszystkie te przyrządy mają tę zaletę, że pozwalają użyć rur długich, zwiększyć drogę optyczną interferujących promieni, a zatem i dokładniej wyznaczyć różnicę Δ. Zwykle używa się rur o długości blizkiej 1 m.; pracując przyrządem Michelsona, można posługiwać się rurami krótszemi, ponieważ promienie interferujące przechodzą przez każdą z nich dwukrotnie.

Odrębną kategoryę metod interferencyjnych stanowią te, które polegają na użyciu dilatometru Fizeau'a lub interferometru Perota i Fabry'ego. Benoit[4] i Scheel[5] zastosowali do pomiarów refrakcyi w gazach dilato-

[1] Ramsay i Travers, Proc. Roy. Soc. **62**, str. 228 (1898), **64**, str. 190 (1899).
[2] Jamin, Ann. Chim. et Phys. **59**, str. 282 (1860).
[3] Mascart, Ann. Ec. Norm. Sup. **6** (1877).
[4] R. Benoit, Journ. de Phys. **8**, str. 451 (1889).
[5] K. Scheel, Verh. d. D. ph. Ges. **9**, str. 24 (1907).

metr zamknięty w uszczelnionem naczyniu, które można wypróżnić i napełniać gazem o dowolnem ciśnieniu i dowolnej temperaturze. Pomiar optyczny sprowadza się wtedy do dokładnego policzenia prążków Newtona, które się zwykle obserwuje w dilatometrach.

Jeśli wypróżniwszy starannie naczynie, stwierdzimy, że pomiędzy dwoma punktami w polu widzenia mieści się N_1 prążków, po napełnieniu zaś naczynia badanym gazem, naliczymy na tej samej odległości N_2 prążków, wytworzonych przez światło jednorodne o długości fali λ, wówczas ze związku

$$N_2 - N_1 = \frac{2e}{\lambda}(\nu - 1),$$

w którym e oznacza grubość warstewki gazu, obliczyć możemy ν. W stosownych warunkach można różnicę $N_2 - N_1$ wyznaczyć z dokładnością $^1/_{100}$ prążka. Dzięki drobnym stosunkowo rozmiarom przyrządu, łatwo jest utrzymać gaz w stałej temperaturze, którą można wyznaczyć również ze znaczną dokładnością. Dlatego urządzenie to nadaje się przedewszystkiem do badań nad zależnością spółczynnika załamania od temperatury. Scheel posługiwał się niem także przy pomiarach dyspersyi. W tym razie wybór metody był, zdaje się, mniej szczęśliwy z powodu, że długość warstwy gazu, przez którą przechodziło światło, wynosiła zaledwie 2,92 cm. Przy zmianie zatem ciśnienia od 0 do 1 atmosfery mógł Scheel w świetle czerwonem naliczyć nie więcej jak 12 prążków.

Te same zalety lecz także i te same wady posiada metoda, polegająca na zastosowaniu interferometru Perota-Fabry'ego. Interferometr zamyka się w puszce uszczelnionej i połączonej z manometrem, zbiornikiem i pompą. Przez lunetę, nastawioną na nieskończoność, obserwuje się ostre prążki równego nachylenia, wytworzone przez wielokrotne odbicia promieni jednorodnych od równoległych płyt interferometru. Znając odległość płyt i liczbę prążków, które przesunęły się wskutek zmiany ciśnienia gazu, oblicza się z łatwością spółczynnik załamania. Rentschler[1] połączył interferometr z siatką Rowlanda i dostrzegał albo fotografował prążki, występujące równocześnie w różnych częściach widma. Przebieg krzywych dyspersyi, wykreślonych według liczb Rentschlera, różni się jednak dość znacznie od tego, co podają inni współcześni mu badacze. Być może, iż przyczyny niedokładności w pomiarach Rentschlera szukać należy również w tem, że odległość płyt interferometru wynosiła zaledwie 0,78 cm. Przy zmianie ciśnienia od 0 do 1 atmosfery mógł Rentschler naliczyć nie więcej jak 8 prążków. Metoda powyższa, nie bardzo stosowna do pomiarów dyspersyi, może natomiast

[1]) H. C. Rentschler, Astroph. Journ. **28**, str. 345 (1908).

oddać dobre usługi w badaniach nad zależnością spółczynnika załamania od ciśnienia i temperatury.

Metoda prążków poziomych w widmie ciągłem. Do badania dyspersyi spółczynnika załamania, zwłaszcza w częściach widma, w których spółczynnik szybko rośnie lub maleje, a więc w pobliżu ograniczonych i wązkich dziedzin absorbcyi, nadaje się szczególnie dobrze metoda, podana przez Pucciantiego[1]. Światło białe, przechodzące przez refraktometr dowolnej konstrukcyi, zbiera się soczewką na pionowej szczelinie spektroskopu. W polu widzenia lunety ukazuje się wówczas widmo ciągłe, poprzecinane prążkami interferencyjnymi. Przy stosownem ustawieniu zwierciadeł refraktometru można prążkom tym nadać kierunek poziomy. Jeśli na drodze jednego z promieni interferujących umieścimy gaz, absorbujący światło w pewnej dziedzinie widma, wówczas w pobliżu smugi absorbcyjnej prążek interferencyjny zmienia raptownie kierunek i daje wierny obraz przebiegu spółczynnika załamania. Przy pomocy tej metody zdołali Ladenburg i Loria[2] stwierdzić i zmierzyć bardzo słabą dyspersyę anormalną w pobliżu linij H_α i H_β w wodorze, świecącym pod wpływem prądu elektrycznego. Tą samą metodą posługiwali się Koch i Friedrich[3] celem wykazania drobnych anomalij w pobliżu prążków absorbcyjnych w świecącej parze rtęci. Loria[4] oraz Roschdestwensky[5] zastosowali tę metodę do badania dyspersyi w nieświecącej parze sodu. J. Koch[6] użył jej do pomiarów dyspersyi w ultrafiołkowej części widma.

Metoda badania dyspersyi fal podczerwonych. Na ogólną wzmiankę zasługują niezmiernie trudne i jedyne dotychczas pomiary spółczynników załamania światła w gazach w dziedzinie fal długich, wykonane przez J. Kocha[7]. Koch zastąpił płyty zwykłego Jaminowskiego refraktometru płytami z soli kamiennej, a rury zamknął okienkami z tego samego materyału. Z lampy Nernsta, której promienie odbijały się wiązką równoległą od zwierciadła srebrnego, wydzielał przy pomocy zwierciadeł z gipsu i szpatu wapiennego fale o długości 67 094 lub 86 784 Å, przepuszczał je przez trzy otwory do obu rur i zbierał soczewką z soli kamiennej na spojeniu termoelementu z żelaza

[1]) L. Pucciantí, Mem. Spett Ital. **33**, str. 133 (1904).
[2]) Ladenburg i Loria, Wiad. mat. T. 13 (1909)
[3]) P. P. Koch u W. Friedrich, Ph. Z. **12**, str. 1193 (1911).
[4]) S. Loria, Bull. Acad. Cracovie, Juin 1909; R A. U.
[5]) D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, str. 307 (1912).
[6]) J. Koch, Arkiv f. Mat. Astr. och Fysik **8** (20), str. 1 (1912).
[7]) J. Koch, Ann. d. Phys **17**, str. 658 (1905) Nova Acta Reg. Soc. Ups. Ser. 4, Vol. 2 (5), str 32 (1909).

i konstantanu. Pod wpływem wymierzalnej różnicy ciśnienia w jednej z rur, prążki wędrowały przed termoelementem, a obserwator dowiadywał się o ich liczbie z ruchów zwierciadła galwanometru, wahającego się w takt zmian natężenia światła.

ROZDZIAŁ III.

Zależność spółczynnika załamania od ciśnienia.

Badania, dotyczące zależności prędkości światła w gazie od ciśnienia, obejmują zakres ciśnień od $^1/_{20}$ do 200 atmosfer. Stosunkowo nie wielka jednak liczba obserwacyj odnosi się do ciśnień niższych niż 1 atmosfera i wyższych niż 20 atmosfer.

W przedziale od 20 mm. do 760 mm. rtęci wykonywał Kaiser[1] przy pomocy refraktometru Jamina pomiary w powietrzu, wodorze, bezwodniku węglowym i dwutlenku siarki.

Na podstawie porównania wykresów zależności $\frac{\partial \nu}{\partial p}$ od p z wykresami, odnoszącemi się do analogicznej zależności $\frac{\partial \rho}{\partial p}$ od p[2], stwierdził Kaiser, że w CO_2 i SO_2 $\frac{\partial \nu}{\partial p}$ rośnie ze wzrostem ciśnienia silniej niż $\frac{\partial \rho}{\partial p}$. Wyniki tych pomiarów nie są jednak dość pewne, by mogły posłużyć za podstawę twierdzenia, że w zakresie tak małych ciśnień $\frac{\partial \nu}{\partial p}$ jest nie liniową funkcyą ciśnienia gazu.

Kwestya zależności spółczynnika załamania w gazach od ciśnienia w zakresie małych i bardzo małych ciśnień jest więc i po dziś dzień zagadnieniem otwartem.

Nierównie liczniejsze są obserwacye, odnoszące się do ciśnień wyższych niż 1 atmosfera. Mascart[3] zmierzył refrakcyę powietrza, azotu, tlenu, wodoru, tlenku węgla, dwutlenku węgla, tlenku azotu, bezwodnika podazotawego i cyanu w przedziale ciśnień od 1 aż do 8 atmosfer. Stwierdził, że zależność spółczynnika załamania od ciśnienia można na tym obszarze wyrazić związkiem

$$\nu - 1 = \alpha p (1 + \beta p), \qquad (1)$$

[1] W Kaiser, Ann. d Phys. **13**, str 210 (1904).
[2] Według pomiarów F. Fuchsa i Regnaulta.
[3] E. Mascart, l. c.

w którym α i β są spółczynnikami stałymi. Jeśli zależność gęstości od ciśnienia wyrazimy analogicznem równaniem

$$\rho = \alpha' p (1 + \beta' p), \qquad (2)$$

okaże się, że β i β' są wielkościami tego samego rzędu i zmieniają się w tym samym kierunku. Nie wykraczając więc poza granice błędów obserwacyi, można, zdaniem Mascarta, uznać refrakcyę gazu za proporcyonalną do gęstości

$$\frac{\nu - 1}{\rho} = \text{const.} \qquad (3)$$

Do wyższych jeszcze ciśnień, mianowicie do 20 atmosfer, sięgają pomiary Chappuis i Rivière'a[1], którzy zmierzyli refrakcyę powietrza i bezwodnika węglowego. Wyniki tych pomiarów (które obejmują także cyan w przedziale od 1 do 3 atmosfer) streścili w twierdzeniu, że w żadnym z badanych gazów nie można dopatrzyć się odchylenia od reguły empirycznej, wyrażonej równością (3). Sądzili nawet, że liczby przez nich zebrane stanowią przekonywający argument przeciwko formule teoretycznej, wyprowadzonej przez L. Lorenza i H. A. Lorentza i wyrażonej związkiem, znanym z rozdziału I:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \text{const.} \qquad (4)$$

Twierdzenie powyższe nie wytrzymuje krytyki. Autorowie nie wyznaczyli bowiem spółczynnika β [por. równ. (1)] na podstawie własnych pomiarów, lecz wyliczyli go przy pomocy równania van der Waalsa ze związku, (2) w przypuszczeniu, że $\beta = \beta'$. Ponieważ jednak — jak wykazał Perreau[2] — użyte przez autorów równanie van der Waalsa nie zgadza się z doświadczeniami Regnaulta, przeto i obliczone przez nich gęstości

$$\rho = \alpha p (1 + \beta p)$$

nie odpowiadają ściśle rzeczywistemu przebiegowi $\rho = f(p)$.

W tym samym zakresie ciśnień od 4 do 19 atmosfer badał refrakcyę powietrza Gale[3] i stwierdził, że odchylenie od reguły (3), jeśliby wogóle istniało, nie mogłoby wynosić więcej niż 0,1%. Odnośnie do wzoru (4) sądził, że ponieważ stosunek jej do (3) wynosi dla gazów około $^3/_2$, przeto bezowocne byłoby usiłowanie rozstrzygnięcia, które z nich lepiej odpowiada doświad-

[1] I. Chappuis et Ch. Rivière, Ann. de Chim. et de Phys. **14**, str. 1 (1888).
[2] F. Perreau, Ann. de Chim. et de Phys. S. VII, **7**, str. 298 (1896).
[3] H. G. Gale, Phys Rew. **14**, str. 1 (1902).

czeniu. Carnazzi[1] zbadał zależność refrakcyi od ciśnienia, dochodzącego do 40 atmosfer. Posługiwał się metodą pryzmatyczną; ściskał gaz w pryzmacie o poziomej krawędzi łamiącej i patrzył przezeń na skalę pionową. Zdaniem jego regułę (3) uważać należy za przybliżoną. Odchylenia stają się tem wyraźniejsze, im większa jest gęstość gazu. W powietrzu i wodorze rośnie wyrażenie $\frac{\nu - 1}{\rho}$ wraz z ciśnieniem, w bezwodniku węglowym natomiast maleje ze wzrostem ciśnienia.

W bardzo szerokim zakresie zmienności od 1 do 200 atmosfer zmierzył Magri[2] zależność spółczynnika załamania w powietrzu od gęstości i porównał pomiędzy sobą wszystkie proponowane dotychczas wzory:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\rho} = \text{const.}^{3}), \qquad \frac{\nu - 1}{\rho} = \text{const.}, \qquad \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2}\frac{1}{\rho} = \text{const.}$$

Wyniki tych pomiarów, które obejmują zarówno ν jak i ρ w całym zakresie badanych ciśnień, zawiera (w skróceniu) następująca tablica:

Temperatura	Gęstość	$(\nu-1)\,10^6$	$\frac{2}{3}\frac{\nu-1}{\rho}\cdot 10^7$	$\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2}\frac{1}{\rho}\cdot 10^7$
0°	1	292,9	1953	1953
14,6	14,84	433,8	1949	1947
14,3	42,13	1241,0	1964	1959
14,4	69,24	2044,0	1968	1961
14,5	96,16	2842,0	1970	1961
14,5	123,04	3633,0	1969	1956
14,8	149,53	4421,0	1971	1956
14,9	176,27	5213,0	1972	1953

Na podstawie doświadczeń Magri'ego stwierdzić tylko można, że wzrost spółczynnika załamania w powietrzu ściskanem jest szybszy, niżby tego wymagały wzory Laplace'a i Newtona. Stosunkowo najlepiej zdaje się odpowiadać rzeczywistości związek Lorenza-Lorentza. Do tego samego wniosku skłaniają też dawne doświadczenia L. Lorenza[4] i K. Prytza[5], wykonane nad całym szeregiem ciał w stanie pary i cieczy. Dla ilustracyi zebrałem kilka z nich w następującej tablicy.

---

[1]) Carnazzi, Il Nuovo Cim. (4), **6**, str. 385 (1897).
[2]) L. Magri, Ph. Z. **6**, str. 629 (1905).
[3]) Laplace, Mécanique Céleste **4**, libre 10, str. 237 (1805).
[4]) L. Lorenz, Wied. Ann. **11**, str. 89 (1880).
[5]) K. Prytz, tamże str. 104.

	$\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2}\frac{1}{\rho}$		$\frac{\nu-1}{\rho}$	
	ciecz	para	ciecz	para
Woda	0,2061	0,2068	0,3246	0,3102
Dwusiarczek węgla .	0,2805	0,2898	0,4645	0,4347
Alkohol etylowy . .	0,2804	0,2825	0,4438	0,4238
Eter etylowy. . . .	0,3026	0,3068	0,4800	0,4602
Chloroform	0,1790	0,1796	0,3000	0.2694.

Wskazywałyby one, że nawet przy tak znacznych zmianach gęstości, jakie towarzyszą zmianom stanu skupienia, reguła wyrażona równością (4) pozostaje w przybliżeniu prawdziwa.

Istniejące jeszcze odstępstwa znajdują dostateczne wytłómaczenie w tem, że równość (4) ma, już i z punktu widzenia teoryi, wartość reguły przybliżonej. Nie należy bowiem zapominać, iż opiera się ona na równaniu (28) [Rozdział I]. Równanie to wyprowadzone zaś zostało w przypuszczeniu, że istnieje jeden tylko gatunek elektronów i opiera się na nieudowodnionem twierdzeniu, że w gazach

$$s = 0 \quad \text{[równ. (26) Rozdziału I].}$$

Nie może jednak ulegać wątpliwości, iż zachowanie się gazów rzeczywistych będzie w ogóle różne od zachowania się owej idealnej monoelektronowej substancyi. Ponadto wiemy także, że wielkość s zależy również od gęstości oraz od n_0. Czy i jak zgęszczenie gazu wpływa na n_0, tego nie wiemy. Doświadczenia nad zależnością położenia linij widmowych od ciśnienia nie dają jeszcze dość określonych i jednoznacznych wyników.

ROZDZIAŁ VI.

Zależność spółczynnika załamania od temperatury.

Omawiana w rozdziale poprzednim reguła (4), albo w przybliżeniu równoważny jej wzór:

$$\frac{2}{3}(\nu - 1)\frac{1}{\rho} = \text{const.}$$

czyni spółczynnik załamania zależnym pośrednio i od temperatury, albowiem ρ jest funkcyą temperatury t. To znaczy, że, jeśli przez p oznaczymy ciśnienie, przez t temperaturę, przez α spółczynnik rozszerzalności gazu doskonałego, obowiązywać winna równość:

$$\frac{\nu - 1}{p}(1 + \alpha t) = \frac{\nu_0 - 1}{p_0}(1 + \alpha t_0). \qquad (1)$$

Dopóki przeto $p = \text{const.}$, $\nu - 1$ będzie proporcyonalne do $\frac{1}{1 + \alpha t}$.

Materyał doświadczalny, dotyczący tej zależności, jest już wprawdzie dość obfity, lecz bynajmniej nie wyczerpujący.

Biot i Arago[1] wykonywali pomiary refrakcyi w temperaturach od $-1{,}3^0$ do 12^0 C. Biot[2] powtarzał je następnie w temperaturze blizkiej $+25^0$ C. i doszedł do wniosku, że zależność $\nu(t)$ wyrazi się istotnie związkiem

$$\nu = \nu_0 - \alpha t, \qquad (2)$$

w którym (ν_0) oznacza spółczynnik załamania w temperaturze $t = 0$, zaś (α) stałą i od temperatury niezależną wielkość. Z liczb podanych przez wyżej wymienionych autorów wyliczył natomiast Lang[3], że forma (2) nie oddaje ściśle przebiegu funkcyi $\nu(t)$ i twierdził, iż należy ją zastąpić wyrażeniem

$$\nu = \nu_0 - \alpha' t + b t^2. \qquad (3)$$

Na podstawie własnych pomiarów, wykonanych z powietrzem o temperaturze zmiennej od 0^0 do 100^0, zaproponował więc dla stałych a' i b wartości liczbowe następujące:

$$a' = 9{,}05 \cdot 10^{-7}$$

$$b = 0{,}2 \cdot 10^{-7}$$

Pomiary Mascarta doprowadziły również do wniosku, że zależność spółczynnika załamania od temperatury jest wogóle zawilsza, niżby wynikało ze związku (1). Stwierdził mianowicie, że w zakresie temperatur od $+5$ do 45^0 C. nie można zdać sprawy z przebiegu funkcyi $\nu(t)$, jeśli się użyje wzoru

$$(\nu - 1)(1 + \alpha t) = \text{const.},$$

w którym na α przyjęto znany skądinąd spółczynnik rozszerzalności gazu. Trzebaby raczej przypuścić, że spółczynnik temperaturowy refrakcyi (α^*) jest różny od (α). Znalezione przez Mascarta wartości (α^*) znajdują się w następującej tablicy:

[1] Biot i Arago, Mém. de l'Ac. des Sc. **7**, str. 301 (1806)
[2] Biot, ibidem **8**, str. 39 (1808).
[3] v. Lang, Wien. Ber. **49** II (1874).

Gaz	α	α^*	$\alpha^* - \alpha$
Powietrze . .	0,00367	0,00382	0,00015
N	,00367	,00382	,00015
H	,00366	,00378	,00012
CO.	,00367	,00367	—
CO_2	,00371	,00406	,00035
NO.	,00371	,00388	,00017.

Spółczynnik temperaturowy refrakcyi jest więc według Mascarta prawie zawsze większy, niż spółczynnik rozszerzalności gazów. Wszelako wynik ten jest sprzeczny z doświadczeniami Langa, z których otrzymuje się wartości $\alpha^* < \alpha$. Wspomnieć również należy, że Benoit[1], który badał przebieg funkcyi $\nu(t)$ dla powietrza w zakresie temperatur od 0 do 80^0 C., otrzymywał zawsze $\alpha^* = \alpha$. Taki sam wniosek wyprowadzićby należało z pomiarów Lorenza[2]. Rewizyi tych sprzecznych wyników dawniejszych doświadczeń podjął się Walker[3].

Pomiary refrakcyi światła sodowego, wykonane ze znaczną starannością w zakresie temperatur 0^0 do 100^0 C., obejmują: powietrze, H, NH_3, CO_2 i SO_2. Wyniki, streszczone w zamieszczonej poniżej tablicy, okazują, że w powietrzu i wodorze $\alpha^* < \alpha$, w CO_2 i SO_2 natomiast $\alpha^* > \alpha$

Gaz	α	α^*	$\alpha - \alpha^*$
Powietrze . .	0,00367	0 00360 ± 3	$+0{,}00007$
H	,00366	,00350 ± 3	$+,00016$
CO_2	,00371	,00380 ± 3	$-,00009$
NH_3	, —	,00390 ± 3	—
SO_2	,00390	,00416 ± 2	$-,00026$

Wyniki doświadczeń Walkera są sprzeczne z tem, co podawał Mascart. Sprzeczności tej Walker wytłómaczyć nie może. Zwraca uwagę na pewne dość prawdopodobne źródła błędów w pomiarach swego poprzednika, ostatecznie jednak musi uznać zagadnienie za nierozwiązane.

[1] Benoit, Journ. de Phys. **8**, str. 451 (1889).
[2] Lorenz l. c.
[3] G. W. Walker, Phil. Trans. Roy. Soc. **201**, str. 435 (1903).

Pierwszą i po dziś dzień jedyną próbą pomiaru refrakcyi w szerszym zakresie temperatur nizkich były doświadczenia Scheela[1]. Przy pomocy dilatometru Fizeau'a z pierścieniem kwarcowym mierzył Scheel spółczynniki załamania w powietrzu i azocie w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego powietrza. Jeśli przypuścimy, że wyrażenie $(\nu - 1)\frac{1}{\rho}$ pozostaje stałe aż do -190^0 C., a gęstość normalną uznamy za 1, wówczas możemy z równania

$$\frac{\nu_{t,\,p} - 1}{\nu_{0,760} - 1} = \rho_{t,\,p} \qquad (5)$$

obliczyć gęstość. Otrzymaną w ten sposób wartość $\rho_{p,\,t}$ możemy znowu porównać z wynikami bezpośrednich pomiarów. Scheel obliczył gęstość ρ^* wodoru i azotu przy pomocy danych liczbowych Traversa i Sentera[2] oraz Bestelmeyera i Valentinera[3].

Gaz	Temperatura w °C.	ρ^*	ρ	$\rho^* - \rho_w$ %
H . . .	— 192,35	3,388	3,400	— 0,37
	— 188,25	3,221	3,235	— 0,43
N . . .	— 189,91	3,419	3,432	— 0,41
	— 191,76	3,543	3,556	— 0,37.

Jak widać wartości $\rho^* < \rho$. Różnica wynosi 4 promille. Czy wolno ją sprowadzić do błędów doświadczenia, czy też wskazuje ona, być może, odchylenie od reguły

$$\frac{\nu - 1}{\rho} = \text{const.},$$

— tego autor rozstrzygnąć nie zdołał.

Streszczając wyniki dotychczasowe badań nad zależnością refrakcyi w gazach od temperatury, nie możemy dać jasnej i jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, czy spółczynnik załamania zmienia się pod wpływem temperatury tylko pośrednio skutkiem zmian gęstości, czy też jest ponadto i bezpośrednio od temperatury zależny. Nie ulega wątpliwości, że taki bezpośredni wpływ istnieć może przedewszystkiem dzięki modyfikacyom, które przez wzrost temperatury powstaną w ustroju cząsteczki. Objawić by się one mogły w zmianach częstości drgania własnego[1] a więc i w wielkości s, nie uwzględnionej w podstawach rozumowania, które wiedzie do związku (1).

Być może, że o niewątpliwie subtelnych, a zupełnie dziś jeszcze nieznanych zależnościach, ukrywających się na dnie tego zagadnienia, mogłyby powiedzieć coś więcej badania nad stałą dielektryczną gazów w różnych temperaturach. Nie bez związku z nastręczającemi się tu pytaniami są niewątpliwie trudności, na jakie napotkano w usiłowaniach wywołania emisyi gazów przez ogrzanie.

---

[1] K. Scheel, Verh. d. D. phys. Ges. **9**, str. 24 (1907).
[2] M. W. Travers i G. Senter, Rep. Brit. Assoc. Glasgow, str. 546 (1901).
[3] A. Bestelmeyer i S. Valentiner, Ann. d. Phys. **15**, str. 61 (1904).

ROZDZIAŁ V.

Zależność spółczynnika załamania od długości fali (dyspersya).

Materyał liczbowy, dotyczący dyspersyi spółczynnika załamania światła w gazach, był do niedawna jeszcze bardzo skąpy. W ostatnich dopiero kilku latach mnożą się obserwacye, podejmowane przez wielu niezależnie od siebie i rozmaitemi metodami pracujących badaczy. Niestety pomiary te różnią się jeszcze stosunkowo znacznie pod względem stopnia dokładności; przedewszystkiem zaś czystość substancyj badanych nie jest częstokroć dostatecznie zagwarantowana. Z tego powodu krytyczne uporządkowanie dat liczbowych nastręcza dziś jeszcze poważne trudności. Nie mniej chaotycznie przedstawia się sprawa wzorów dyspersyjnych, używanych przez rozmaitych autorów do przedstawienia wyników doświadczenia. Z punktu widzenia teoryi należałoby zawsze przedewszystkiem zapytać, czy badany gaz nie różni się pod względem własności optycznych od idealnej mono-elektronowej substancyi, czy też przebieg dyspersyi zniewala do przypuszczenia, że w atomach jego są czynne elektrony dyspersyjne różnych kategoryj, o różnych częstościach drgania własnego?

W pierwszym przypadku wystarczy do przedstawienia dyspersyi (w obszarach dalekich od dziedzin absorbcyi) wzór (29) [Rozdział I], któremu można nadać postać (przybliżoną)

$$\left.\begin{aligned} \nu - 1 &= \frac{C}{n_0^2 - n^2}, \quad \text{gdzie} \quad n = \frac{1}{T}, \\ C &= \frac{1}{2\pi}\,\frac{e^2 N}{m}. \end{aligned}\right| \qquad (1)$$

Przebieg dyspersyi wyrazić można wówczas także wzorem:

[1] I. Königsberger, Ann. d. Phys. **4**, str. 796 (1901).

$$\left.\begin{aligned} \frac{3}{2}\,\frac{\nu^2+2}{\nu^2-1} &= A - \frac{B}{\lambda^2}, \\ B &= 2\pi c_0^2 \frac{m}{e^2 N}, \\ A &= \frac{B}{\lambda_0^2}, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

albo

$$\left.\begin{aligned} \frac{\nu^2+2}{\nu^2-1} &= \Delta\left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right), \\ \Delta &= 3\pi c_0^2 \frac{m}{e^2 N}, \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

albo wreszcie najczęściej używanym wzorem przybliżonym, mającym raczej znaczenie wzoru interpolacyjnego (Cauchy),

$$\nu - 1 = a\left(1 + \frac{b}{\lambda^2}\right). \qquad (4)$$

W niektórych przypadkach wzory powyższe okazują się niedostateczne do opisu dyspersyi gazu. Wówczas wystarczy zastąpić równość (29) związkiem analogicznym, uogólnionym dla substancyi o dwu gatunkach elektronów dyspersyjnych:

$$\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2} = \frac{4\pi e_1^2 N_1}{3 m_1}\,\frac{1}{n_{01}^2 - n^2} + \frac{4\pi e_2^2 N_2}{3 m_2}\,\frac{1}{n_{02} - n^2}. \qquad (5)$$

Zamiast tego związku używano dawniej wzoru trójwyrazowego

$$\nu - 1 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \qquad (6)$$

który ma jednak charakter empiryczny i nie nadaje się do interpretacyi teoretycznej.

W przeglądzie materyału liczbowego, którym rozporządzać dziś może teorya dyspersyi, postępować będziemy według porządku następującego. Przedewszystkiem zbierzemy dane doświadczalne, dotyczące pierwiastków gazowych takich, jak wodór, tlen, azot, hel, argon, neon, krypton, xenon. Przypuścimy, że gazy te stosują się z dostatecznem przybliżeniem do praw Boyle'a i Gay-Lussaca i podamy wartości ν w odniesieniu do stanu normalnego (0°,760 mm.). Następnie zwrócimy się do nielicznych pierwiastków, które zostały wprawdzie zbadane optycznie w stanie gazu lub pary, lecz których termodynamiczne własności są albo niedostatecznie znane, albo tak dalekie od własności gazów doskonałych, że redukcya do stanu normalnego ma wartość iluzoryczną. Do tych należą: chlor, brom, jod, siarka, rtęć, kadm, cynk, arsen i tellur. Danym liczbowym, odnoszącym się do tych pierwiastków, przyznać musimy z góry wartość oryentacyjną tylko i prowizoryczną; trudności doświadczenia, spowodowane po części wysoką temperaturą wrzenia po części zabarwieniem (absorbcyą selekcyjną) tych ciał, są tak poważne, że przy pomocy dzisiejszych metod pomiaru poznajemy, ściśle biorąc, tylko rząd wielkości ich spółczynników załamania. Do trzeciej grupy zaliczymy najprostsze związki gazowe, takie jak H_2O; N_2O; NO; NH_3 oraz O_3. Jako odrębną grupę czwartą ujmiemy proste związki gazowe wodoru względnie tlenu z pierwiastkami takimi jak: chlor, brom, jod i siarka. Tu więc należą HCl, HBr, HI, H_2S, SO_2. W końcu omówimy wyniki badań nad refrakcyą i dyspersyą prostych związków gazowych, zawierających w swym składzie węgiel, jako to: CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, CO_2, CO, C_2N_2, CS_2.

GRUPA I.

1. Wodór (H_2).

Dyspersya światła w wodorze znana jest stosunkowo najlepiej i w najszerszym zakresie widma od 230,2 μμ do 8678,4 μμ. Najdalej w dziedzinę fal krótkich sięgają pomiary J. Kocha[1], który zmierzył metodą fotograficzną 20 spółczynników na przestrzeni między 230,2 μμ a 546,2 μμ. Niektóre z nich podajemy w zamieszczonej poniżej tablicy. Obejmuje ona wyniki pomiarów Kettelera[2], Lorenza[3], Mascarta[4], Perreau[5], Scheela[6], J. Kocha[7] i C. i M. Cuthbertsonów[8]

H_2	$(\nu-1)\cdot 10^6$						
λ w μμ	Ketteler	Lorenz	Mascart	Perreau	Scheel	J. Koch	C. i M. Cuthbertson
230,2						159,4	
257,7						154,0	
276,0						151,4	

[1]) J. Koch, Arkiv för Mat. Astr. och Fysik. **8**, str. 20 (1912).
[2]) E. Ketteler, Farbenzerstreung der Gase, Bonn (1865).
[3]) L. Lorenz, Wied. Ann. **11**, str. 70 (1880).
[4]) E. Mascart, Ann. Ec. Norm. Sup. **6**, str. 1 (1877).
[5]) F. Perreau, Ann. de Chim et de Phys. **7**, str. 289 (1896).
[6]) K. Scheel, Verh. d D. ph. Ges. **9**, str. 24 (1907).
[7]) J. Koch, Nova Acta Reg. Sc. Ups. S. 4, V. 2 (5), str. 32 (1909).
[8]) C. i M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. A. Vol. **83**, str. 164 (1909).

H_2	$(\nu-1).10^6$						
λ w $\mu\mu$	Ketteler	Lorenz	Mascart	Perreau	Scheel	J. Koch	C. i M. Cuthbertson
292,6						149,5	
354,4						144,9	
398,5						142,9	
410,9						142,5	
430,8	142,3						
435,8					140,6	141,8	
467,7				140,8	139,8		
471,2							
480,0				140,6			
486,1							140,6
491,7						140,5	
492,2					139,6		
508,5			139,2	140,0			
537,8				139,3			
546,1						139,7	139,7
578,0					138,9		139,3
589,6	142,9	138,7	138,7	139,0		139,2	
643,8			138,3	138,5			
656,3							138,7
667,6					137,6		
670,8	142 0	138,0				138,5	

W podczerwonej części widma znane są spółczynniki (J. Koch):

$$\lambda = 6709{,}4\ \mu\mu \ldots (\nu-1).10^6 = 136{,}1$$
$$8678{,}4 \ldots 136{,}1$$

Dla porównania tych wyników zestawmy wartości spółczynnika b, występującego we wzorze (4). Otrzymamy

$b = 7{,}28 . 10^{-11}\ \mathrm{cm}^2$ (Ketteler)
7,8 (Perreau)
7,63 (Lorenz)
6,68 (Scheel)
7,61 (Cuthbertsonowie).

Dyspersyę w wodorze w widzialnej części widma można z dostatecznem przybliżeniem opisać przy pomocy wzoru (1). Według C. i M. Cuthbertsonów należy wówczas przyjąć:

$$C = 1{,}692 . 10^{27}\ \mathrm{sek}^{-2}$$
$$n_0^2 = 12409 . 10^{27}\ \mathrm{sek}^{-2}.$$

Drganie własne określone będzie długością fali

$$\lambda_0 = 85{,}2\ \mu\mu.$$

Bardzo blizką wartość otrzymał Natanson z liczb Perreau:

$$\lambda_0 = 87{,}0\ \mu\mu.$$

Siertsema i de Haas[1] wyliczyli z pomiarów dyspersyi w wodorze zgęszczonym do 80 atm.

$$\lambda_0 = 87{,}0\ \mu\mu.$$

J. Koch wywnioskował na podstawie obserwacyi w nadfiołkowem widmie, że:

$$\lambda_0 = 88{,}2\ \mu\mu.$$

Okazuje się, że z praktycznie dostatecznem przybliżeniem można wodór uznać za substancyę mono-elektronową. Natanson[2] udowodnił, że wzór Lorentza zgadza się wybornie z danemi Perreau i Kocha i nie jest sprzeczny z wynikami badań Scheela i Mascarta. Odchylenia występują dopiero wyraźniej w widmie nadfiołkowem i dadzą się wytłómaczyć przypuszczeniem, że oprócz wymienionego drgania własnego istnieje jeszcze w dziedzinie fal znacznie krótszych drugi obszar resonacyi, bardzo już słabo wpływający na dyspersyę w zakresie widma widzialnego. Z porównania liczb, podanych przez rozmaitych autorów, wynika, że jakkolwiek wartości bezwzględne spółczynników są częstokroć różne, to przebieg dyspersyi jest naogół zgodny.

2. Tlen (O_2).

Wiadomości, odnoszące się do dyspersyi tlenu, są nader skromne. Z prac Lorenza, Mascarta[3], Ahrberga[4], C. i M. Cuthbertsonów[5] J. Kocha i Rentschlera[6] zestawić można następującą tablicę spółczynników:

[1]) L. A. Siertsema i M. de Haas, Proc. Amsterdam (14), str. 592 (1911).
[2]) L. Natanson, Bull. Acad. Cracovie, Avril 1907, str. 332.
[3]) Według H. Dufet, Recucil de Données Numériques, Optique, Paris 1909.
[4]) F. Ahrberg, Diss Halle, 1909.
[5]) C. i M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. **83**, str. 151 (1910).
[6]) H. C. Rentschler, Astroph. Journ. **28**, str. 435 (1908).

	O_2			$(\nu-1).10^6$		
λ w $\mu\mu$	Lorenz	Mascart	Ahrberg	C. i M. Cuthbertson	J. Koch	Rentschler
334,2						283,2
404,7						277,6
435,9			274,7		274,3	275,2
486,1				273,4		
508,5		271,9				
537,8		271,4				
546,1			270,6	271,7	270,4	272,5
577,1						271,9
578,0			270,1			
579,0				270,9		
589,3	271,5	270,2			269,7	
643,9		269,6	269,2			
656,3				269,7		
670,9	270,3				268,3	
6709,4					264,3	
8678,4					265,0	

Stosując wzór interpolacyjny (4) do liczb Lorenza, otrzymamy

$$b = 6{,}75 \cdot 10^{-11}$$

Daty Mascarta dają wartości różne w różnych przedziałach widmowych. Między

643,7	a	588,8 $\mu\mu$	. . .	$b = 4{,}9.10^{-11}$
588,8	„	537,7 „		7,8 „
588,8	„	5,084 „		6,4 „

Rentschler proponuje wzór trójwyrazowy:

$$(\nu-1).10^7 = 2697{,}4 + \frac{3{,}72}{\lambda^2 . 10^8} + \frac{1{,}26}{\lambda^4 . 10^{16}}.$$

Według Cuthbertsonów stała b będzie:

$$b = 7{,}33.10^{-11}.$$

Przy użyciu zaś wzoru (1) należy przyjąć:

$$C = 3{,}397.10^{27}$$

$$n_0^2 = 12804.10^{27}.$$

Dla porównania obliczmy długość fali drgania własnego elektronów dyspersyjnych według pomiarów Lorenza, Cuthbertsonów i Kocha:

$\lambda_0 = 82$ $\mu\mu$ (Lorenz)
83,8 „ (Cuthbertsonowie),
84 „ (Koch).

Natanson wyliczył z dat Kocha dla ultraczerwieni przy pomocy wzoru Lorentza:

$$\lambda_0 = 82\ \mu\mu.$$

Warto jednak zaznaczyć, że badania Lymana[1] wykazały jednę silną smugę absorbcyjną w tlenie między $\lambda = 176{,}0$ a 125 $\mu\mu$ i uczyniły prawdopodobnem, że istnieje także druga taka smuga po stronie jeszcze krótszych fal. Obliczona wyżej z dyspersyi częstość drgania własnego mogłaby więc mieć niejako znaczenie reprezentacyjne, jako równoważna łącznemu działaniu wszystkich obszarów resonancyi.

3. Azot (N_2).

Jeszcze mniej liczne i mniej zgodne są daty dotyczące dyspersyi azotu:

	N_2		$(\nu-1).10^6$	
λ w $\mu\mu$	Mascart	Scheel	Rentschler	C. i M. Cuthbertson
334,1			307,0	
365.0			303,4	
404,6			301,0	
435,8		302,0	299,5	
471,2		301,4		
486,1				301,2
492,2		299,9		
508,5	299,4			
537,8	298,6			
546,1		298,2	296,7	299,8
576,9			296,6	
578,0		297,6		
589,6	297,3			
643,8	296,6			
656,3				298,2
667,6		296,1		
705,6		294,5		

[1] Th. Lyman, Astroph. Journ. **27**, str. 87 (1908).

Obliczone z dat Mascarta spółczynniki b wzoru (4) są różne w różnych częściach widma. Między

656,3	a	588,8 μμ	. . .	$b = 5{,}2.10^{-11}$
588,8	„	537,7 „	. . .	7,6 „
588,8	„	508,5 „	. . .	7,3 „

Podejrzaną wydaje się nadewszystko ta okoliczność, że wartości b, jakie znalazł Mascart w tlenie i azocie, są większe niż dla powietrza. Średnia z wyżej podanych liczb wynosiłaby:

$$b = 6{,}7.10^{-11},$$

Według Scheela:

$$b = 7{,}7.10^{-11}.$$

Z pomiarów C. i M. Cuthbertsonów wynika:

$$b = 5{,}496.10^{-11}$$

przy użyciu zaś wzoru (1) otrzymuje się:

$$C = 5{,}0345.10^{27},$$

$$n_0^2 = 17095.10^{27}.$$

Ze względu na związek między refrakcyą i dyspersyą tlenu, azotu i argonu z jednej a powietrza z drugiej strony (por. Rozdz. VI), pomiary C. i M. Cuthbertsonów dają stosunkowo największą gwarancyę dokładności. Wynika z nich, że, pojmując azot jako substancyę złożoną z cząsteczek o jednym tylko gatunku elektronów dyspersyjnych, należy drganie własne umieścić przy

$$\lambda_0 = 72{,}6\ \mu\mu.$$

Z liczb, podanych przez Scheela, wyliczył natomiast Natanson

$$\lambda_0 = 88\ \mu\mu.$$

4. Hel (He).

Refrakcyę helu względem powietrza zbadali po raz pierwszy Lord Rayleigh[1] oraz Ramsay i Travers[2]. Rayleigh podał, że stosunek refrakcyi helu do powietrza wyraża się liczbą 0,146, zaś Ramsay i Travers

[1] Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **59**, str. 201 (1896).
[2] Ramsay i Travers, Proc. Roy. Soc. A **62**, str. 225 (1898), **67**, str. 330 (1900).

znaleźli dla środkowej części widma (w pobliżu linii D) liczbę 0,1238. Zważywszy, że spółczynnik załamania światła sodowego w powietrzu jest 1,000 292, otrzymamy dla helu

$$\nu_D = 1{,}0000361.$$

Około 3^0_0 niższą wartość znajdują dla światła sodowego W. Burton[1] oraz C. Cuthbertson i E. P. Metcalfe[2]. Z pomiarów Burtona, Cuthbertsona i Metcalfe'a, C. Herrmanna[3] oraz C. i M. Cuthbertsonów[4] otrzymuje się następującą tablicę spółczynników:

	He	$(\nu - 1).10^7$		
λ w μμ	Burton	Cuthbertson Metcalfe	Herrmann	C. i M. Cuthbertson
435,9			353,5	
486,1	351,0			
501,6	350,8			
530,0		349,8		
546.1	350,4		345,3	349,5
576,0			343,7	
579,0				349,2
587,6	350,0			
589,6	350,0	349,3		
643,8			340,5	348,6
650,0		349,0		
656.3	350,6			

Dyspersyę wyraża Burton wzorem:

$$\nu - 1 = 0{,}0000347\left(1 + \frac{2{,}2}{\lambda^2.10^{11}}\right).$$

Ten sam wzór obejmuje liczby Cuthbertsona i Metcalfa. Prosta, łącząca wszystkie 9 punktów, jest niemal równoległa do osi λ. Punkty odpowiadające liczbom Herrmanna, leżą również na prostej, która jednak jest silniej pochylona względem osi λ; to znaczy, że przebieg dyspersyi jest bardziej stromy, niżby to wynikało z pomiarów obu angielskich badaczy. Pomiary, wykonane przez K. Scheela wraz z R. Schmidtem[5], doprowadziły

[1] W. Burton, Proc. Roy. Soc. A **80**, str. 404 (1908).
[2] C. Cuthbertson i E. P. Metcalfe, Proc. Roy. Soc. A. **80**, str. 418 (1908).
[3] C. Herrmann, Dissert. Halle (1908).
[4] C. i M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. A. **84**, str. 13 (1910).
[5] K. Scheel i R. Schmidt, Verh. d. D. ph. Ges. **10** (5), str. 207.

do wniosku, że w helu dyspersya spółczynnika załamania jest niedostrzegalna. C. i M. Cuthbertsonowie wyrażają dyspersyę wzorem (1), którego stałe są:

$$C = 2{,}42476 \cdot 10^{27}$$

$$n_0^2 = 34991{,}7 \cdot 10^{27}.$$

5. Argon (Ar).

Ramsay i Travers[1]) oznaczyli refrakcyę argonu względem powietrza liczbą 0,968. Liczba ta odnosi się do światła sodowego. Posługując się wartością 1,0002922 na spółczynnik załamania powietrza, odpowiadający tej λ, otrzymamy dla argonu

$$\nu_D = 1{,}0002828.$$

Dyspersyę zmierzyli Burton, Ahrberg oraz C. i M. Cuthbertsonowie.

	Ar	$(\nu - 1)\,10^6$	
λ w μμ	Burton	Ahrberg	C. i M. Cuthbertson
435,9		285,1	
479,9			283,8
486,1	286,0		
501,6	285,6		
508,6			283,0
520,9			282,8
546,1	284,6	281,6	282,3
577,0		280,2	281,7
579,0			281,7
587,6	283,8		
589,6	283,7		
643,8			280,8
656,3	282,9		

Wyniki tych pomiarów są między sobą niezgodne. Występuje to szczególnie wyraźnie, jeśli się podane wyżej tablice przedstawi graficznie.

Burton ujął swoje liczby wzorem:

$$\nu = 1{,}0002792 + \frac{1{,}6}{\lambda^2 \cdot 10^{15}}.$$

Cuthbertsonowie stwierdzili, że liczby Burtona dadzą się też wyrazić wzorem (1) przy użyciu stałych

[1]) Ramsay i Travers, Proc. Roy. Soc. A **67**, str. 331 (1900).

$$C = 9{,}124.10^{27}$$

$$n_0^2 = 16335.10^{27}.$$

Z własnych pomiarów wyliczyli

$$C = 9{,}43264.10^{27}$$

$$n_0^2 = 17008{,}9.10^{27}.$$

6. Neon (Ne).

Pomiar refrakcyi i dyspersyi neonu wykonali dwukrotnie C. i M. Cuthbertsonowie.[1])

Z pierwszego pomiaru otrzymali:

λ w μμ	$(\lambda - 1)\,.\,10^6$
480,0	67,31
546,1	67,15
643,8	67,01

$$C = 5{,}133.10^{27}$$

$$n_0^2 = 38517.10^{27}.$$

Ponowny pomiar dał wyniki bardzo do poprzednich zbliżone.

Ci sami autorowie wykonali pomiary i w innych gazach szlachetnych: w kryptonie (**7**) i xenonie (**8**). Liczby przez nich podane odnoszą się do cząsteczek dwuatomowych, liczby $(\nu - 1)\,10^6$, zredukowane do 0° i 760 mm., zostały zatem wszędzie pomnożone przez 2.

	$2\,.\,(\nu - 1)\,.\,10^6$		
λ w μμ	Ne	Kr	Xe
479,9	134,62	863,61	142,57
508,6	134,46	860,68	141,85
520,9	134,42	859,55	141,58
546,0	134,32	857,48	141,09
576,9	134,21	855,29	140,58
579,0	134,21	855,22	140,55
643,8	134,03	851,60	139,74
670,8		850,66	138,46

Dyspersya tych trzech gazów da się wyrazić wzorem $\nu - 1 = \frac{C}{n_0^2 - n^2}$ przy użyciu stałych następujących:

[1]) C. i M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. A. **83**, str. 149 (1909), **84**, str. 13 (1910).

	Ne	Kr	X
$C \cdot 10^{27}$	5,18652	10,6893	12,2418
$n_0^2 \cdot 10^{27}$	38916,2	12767,9	8977,9

GRUPA II.

Wartości spółczynników załamania gazów omawianych dotychczas odnoszą się do stanu normalnego (0°, 760 mm.). To znaczy, że refrakcya, wyrażona liczbą $(\nu-1).10^6$, daje nam miarę wpływu, jaki na falę o częstości n wywiera ta sama liczba cząsteczek różnych gazów. Redukcya opiera się na następujących założeniach. Obserwujemy np. w wodorze o gęstości ρ pod ciśnieniem p w temperaturze t refrakcyę $\nu'-1$; postulujemy związek

$$\frac{\nu-1}{\rho_0} = \frac{\nu'-1}{\rho}, \tag{1}$$

do którego dołączamy zależność

$$\rho_0 = \rho \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{p}, \tag{2}$$

wynikającą z praw Boyle'a i Gay Lusssaca. Z równości (1) i (2) otrzymujemy wartość zredukowaną:

$$\nu - 1 = (\nu'-1) \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{p}. \tag{3}$$

Postępowanie takie będzie jednak nieuzasadnione tam, gdzie bodaj jeden z powyższych związków nie obowiązuje z dostatecznem przybliżeniem. Nie wolno go zatem stosować ani do par, ani do gazów, okazujących w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem jednej atmosfery znaczniejsze odstępstwa od praw gazów doskonałych. Aby więc znaleść porównywalne ze sobą liczby, mierzące refrakcyę różnych substancyj gazowych według tej samej skali, musimy odnośnie do par inaczej sformułować zadanie.

Przypuścimy, że znamy lub zmierzymy gęstość pary pierwiastka, dla której w danych warunkach otrzymaliśmy z pomiaru liczbę ν'. Chcemy się dowiedzieć, w jakim stopniu wpływałyby na prędkość fali atomy tejże pary, gdyby ich liczba w jednostce objętości była ta sama, jak liczba atomów wodoru w warunkach normalnych (0°, 760 mm.).

Z równania (1) wynika, że

$$\frac{\nu-1}{\nu'-1} = \frac{\rho_0}{\rho} \tag{3}$$

ρ oznacza tu gęstość zmierzoną, ρ_0 nieznaną nam gęstość normalną pary, której jednak obecnie nie możemy już obliczyć rachunkiem, opartym na

prawach gazowych. Wiemy natomiast, że jeśli liczba atomów pary w jednostce objętości jest ta sama jak liczba atomów wodoru w stanie normalnym, wówczas stosunek gęstości $\frac{\rho_0}{(\rho_H)_0}$ jest równy stosunkowi ich ciężarów atomowych $\frac{a}{a_H}$.

Innemi słowy

$$\rho_0 = (\rho_H)_0 \cdot \frac{a}{a_H}. \tag{4}$$

Z równań (3) i (4) wynika tedy [1]

$$\nu - 1 = (\nu'-1) \frac{(\rho_H)_0 \cdot \frac{a}{a_H}}{\rho}. \tag{5}$$

Według tego wzoru (5) redukują Cuthbertsonowie wyniki swych obserwacyj odnoszących się do par niektórych pierwiastków. Dla odróżnienia od innych oznaczać będziemy liczby zredukowane według wzoru (5) symbolem $(\nu-1)^*$. Jeżeli przypuścimy, że cząsteczka wodoru składa się z dwóch atomów, cząsteczka zaś pary badanej z p atomów, otrzymamy

$$\frac{(\nu-1)^*}{\nu-1} = \frac{2}{p}. \tag{6}$$

Do grupy II zaliczyliśmy chlor, brom, jod, siarkę, fosfor, fluor, rtęć, potas, kadm, cynk, arsen i tellur. Przeważna część tych ciał zbadana została przez C. Cuthbertsona [2] i jego współpracowników. Uwzględnimy z nich szczegółowo te tylko pierwiastki, które wchodzą w skład prostych związków gazowych (jako to Cl, Br, J, S), odnośnie do innych zadowolimy się zebraniem samych tylko liczbowych ostatecznych wyników.

9. Chlor (Cl).

Dulong [3] porównał refrakcyę chloru o gęstości 2,47 z refrakcyą powietrza i znalazł dla światła białego wartość 1,000772. Według pomiarów

---

[1]) C. Cuthbertson i jego współpracownicy porównywali okolicznościowo także wpływ, jaki wywiera na prędkość światła ta sama liczba cząsteczek różnych związków gazowych. Należy wówczas użyć wzoru redukcyjnego (5) z tą tylko zmianą, że zamiast stosunku ciężarów atomowych $\left(\frac{a}{a_H}\right)$ wystąpi w liczniku stosunek ciężaru cząsteczki związku badanego (μ) do ciężaru cząsteczki wodoru (μ_H).

[2]) C. i M. Cuthbertson, Phil. Trans. Roy. Soc. A. **213**, str. 1 (1913).

[3]) Dulong, Ann. de Chim. et de Phys. **31**, str. 154 (1826).

Mascarta[1], wykonanych również ze światłem białem w temperaturze 12°, $\nu - 1 = 0{,}000768$.

Dyspersyę zmierzyli po raz pierwszy C. i M. Cuthbertsonowie

Cl

λ w μμ	$(\nu-1)^* . 10^6$
480,0	791,66
508,6	787,91
520,9	786,51
546,1	784,00
576,9	781,35
579,0	781,21
643,8	777,03
670,8	775,63

Liczby powyższe można z dostatecznem przybliżeniem ująć wzorem (1), którego stałe są

$$C = 7{,}3131 . 10^{27}$$
$$n_0^2 = 9629{,}4 . 10^{27}.$$

Wartości wyliczone z tego wzoru wyznaczają bieg krzywej o nieco większej krzywiznie, niżby to odpowiadało doświadczeniu. Krzywa „teoretyczna“ i „doświadczalna“ przecinają się więc w dwóch punktach, co przemawia za tem, iż — jak można się było spodziewać — model mono-elektronowej substancyi nie wystarcza do opisu optycznych własności gazu zabarwionego, takiego jak chlor. Z obserwacyj i pomiarów p. Laird[2] wynika, że żółto zabarwiony chlor posiada niezmiernie zawiłe liniowe widmo absorbcyjne na całym obszarze fal między 479,9 a 535,0 μμ. Warstwa około 60 cm. gruba absorbuje nadto cały przedział fal od 259 do 465,0 μμ. Trudno ocenić wpływ liniowej absorbcyi w chlorze na dyspersyę jego spółczynnika załamania, ponieważ prążki absorbcyjne są niezmiernie wązkie i liczne. Sądzę, iż próba podjęta w tym kierunku przez Cuthbertsonów dała wynik ujemny przedewszystkiem z tego powodu, że autorowie posługiwali się przyrządami zbyt słabo rozszczepiającymi; nie mogli więc nawet zaobserwować widma, odfotografowanego przez p. Laird. W warunkach opisanego przez nich doświadczenia nie mogło być mowy o wycięciu z monochromatora tak wązkiej dziedziny widma, jak ta, która się zawiera między dwoma sąsiadującymi prążkami absorbcyjnymi. Jedynie metoda poziomych prążków w ciągłem widmie, wytworzonem przez dostatecznie rozszczepiającą siatkę Rowlanda, mogłaby dać rezultat dodatni.

[1] Mascart, C. R. str. 32 (1878).
[2] E. Laird, Astroph. Journ. **14**, str. 85 (1901).

10. Brom (Br).

Mascart[1] znalazł dla linii D

$$\nu = 1{,}001125.$$

Pomiar dyspersyi jest niezmiernie trudny z powodu silnej absorbcyi. C. i M. Cuthbertsonowie podają:

Br

λ w μμ	$(\nu-1)^* . 10^6$
546,1	1184,9
560,0	1179,6
570,0	1176,2
575,0	1174,1
580,0	1173,5
600,0	1166,2
643,8	1157,0
670,8	1152,5

$$C = 4{,}2838 . 10^{27},$$
$$n_0^2 = 3919{,}2 . 10^{27}.$$

Wpływu absorbcyi na przebieg spółczynników załamania nie stwierdzili z powodu tych samych trudności, o których wspomnieliśmy przy chlorze.

11. Jod (J).

Le Roux[2] zauważył, że przebieg funkcyi $\nu(\lambda)$ jest w jodzie anormalny. Obserwacyę tę powtórzył następnie Hurion[3], który zmierzył przy pomocy pryzmatu, zawierającego jod ogrzany do 700°, spółczynniki:

w świetle czerwonem . . . $\nu = 1{,}00205$
w świetle fiołkowem . . . $\nu = 1{,}00192$.

Niedawno podjęli Cuthbertsonowie[4] nową próbę pomiaru dyspersyi. Rezultat w zasadzie zgodny z wynikiem Huriona:

[1] H. Dufet, Recueil de Données i t. d. l. c.
[2] Le Roux, C. R. **51**, str. 171 (1860); **55**, str. 127 (1862); Pogg. Ann. **117**, str. 659 (1862).
[3] Hurion, Ann. Ec. Norm. Sup. **6**, str. 367 (1877).
[4] l. c.

$\lambda = 643{,}8\ \mu\mu$ . . $\nu = 1{,}00210$

nie przynosi jednak nic nowego. Z powodu wyraźnej anomalii liczby uzyskane przy pomocy pomiaru, wykonanego zwyczajną metodą interferencyjną, są niepewne i mało pouczające. Pomiar dyspersyi należałoby wykonać przy pomocy skrzyżowania pryzmatów.

12. Siarka, 13. Fosfor, 14. Fluor, 15. Rtęć, 16. Arsen, 17. Cynk, 18. Kadm, 19. Selen, 20. Tellur zbadane zostały w stanie pary przez C. Cuthbertsona i E. P. Metcalfa[1]. Wyniki tych nader trudnych i wymagających koniecznie rewizyi pomiarów zebrane są w następującej tabliczce:

	$(\nu-1)^*.10^5$			
	$\lambda = 518{,}3$	546,0	589,3	656,3 $\mu\mu$
S	—	—	1101	—
P	—	—	1197	—
F	—	—	195	—
Hg	1885	1882	1866	1799
As	—	1580	1550	—
Zn	2070	2150	2060	1960
Cd	2780	2725	2675	2675
Se	—	1570	1565	1530
Te	—	2620	2495	2370

GRUPA III.

21. Para wodna (H_2O).

Dufet podaje następujące wartości refrakcyi światła sodowego, zebrane z prac dawniejszych badaczy:

Fizeau . . $(\nu - 1)\,10^6 = 254$
Jamin 257,9
Mascart 257
Lorenz 250

Najnowsze pomiary C. i M. Cuthbertsonów dały wyniki następujące:

[1]) C. Cuthbertson i E. P. Metcalfe, Phil. Trans. Roy. Soc. A. **207**, str. 135 (1908).

H_2O	
λ w $\mu\mu$	$(\nu-1)^*.10^6$
477,9	254,95
508,6	253,80
520,9	253,45
546,1	252,70
576,9	251,95
579,0	251,91
643,8	250,69
670,8	250,28

$C = 2{,}62707 . 10^{27}$,
$n_0^2 = 10697 . 10^{27}$.

22. Bezwodnik podazotawy (N_2O).

Dulong podaje dla światła białego $\nu = 1{,}000507$.
Jamin dla czerwonej części widma $\nu = 1.000507$.

Według Mascarta przebieg krzywej dyspersyi wynika z następującej tablicy:

N_2O	Mascart	Cuthbertsonowie
λ w $\mu\mu$	$(\nu-1).10^6$	$(\nu-1)^*.10^6$
477,9	523,0	514,15
508,6	520,7	512,08
520,9		511,45
537.8	519,2	
546,1		510,00
576,9		508,57
579,0		508,48
589,6	515,2	
643,8	513,2	506,16
670,8		505,44

Krzywa dyspersyi jest według Cuthbertsonów określona stałemi:

$C = 5{,}6685 . 10^{27}$.
$n_0^2 = 11416 . 10^{27}$.

23. Tlenek azotu (NO).

Według Dufeta znaleźli:

Dulong dla światła białego $\nu = 1{,}000302$,
Mascart dla sodowego $\nu = 1{,}0002971$.

W r. 1908 wykonali pomiar C. Cuthbertson i E. P. Metcalfe[1]) i podają:

[1]) C. Cuthbertson i E. P. Metcalfe, Proc. Roy. Soc. A. **81**, str. 406 (1908).

$\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$ . . . $(\nu - 1)^* . 10^6 = 2939$

C. i M. Cuthbertsonowie[1] wyznaczyli dyspersyę:

NO

λ w $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* . 10^6$
480,0	297,76
508 6	296,66
520,9	296,22
546,1	295,50
576,9	294,74
579,0	294,68
643,8	293,44
670,8	293,06

$$C = 3{,}5210 . 10^{27},$$
$$n_0^2 = 12216 . 10^{27}.$$

24. Amoniak (NH_3).

Biot-Arago	(światło białe)	$\nu = 1{,}000381$
Dulong	„ „	383
Mascart	(światła sodowe)	377
Lorenz	„ „	373
„	(światło litowe)	371
G. W. Walker	(światło sodowe)	379

Dyspersyę wyznaczyli dopiero niedawno C. i M. Cuthbertsonowie oraz S. Loria i J. Patkowski[2].

NH_3

λ w $\mu\mu$	C. i M. Cuthbertson $(\nu - 1)^* . 10^6$	Loria-Patkowski $(\nu - 1) . 10^6$
435,8		396,1
480,0	383,00	
486,1		391,8
508,6	380,83	
520,9	380,02	
546,1	378,60	387,0
576,9	377,07	
579,0	377,01	
587,5		384,8
643,8	374,55	
656,3		382,5
670,8	373,76	

[1] C. i M. Cuthbertson, Phil. Tras. Roy. Soc. A. **213**, 1. (1913).
[2] S. Loria i J. Patkowski, Bull. Acad. Cracovie, Octobre 1913.

Różnica pomiędzy wynikami tych dwóch seryj pomiarów jest tylko pozorna, ponieważ Cuthbertsonowie wyliczali wartości $(\nu - 1)^* . 10^6$, a Loria i Patkowski redukowali swoje wartości do stanu normalnego według wzoru (—), używając na spółczynnik temperaturowy refrakcyi liczby Walkera:

$$\alpha = 0{,}00390.$$

Jeśli się jednak z danych Lorii i Patkowskiego wyliczy np. wartość $(\nu - 1)^* . 10^6$ dla $\lambda = 546{,}1$, otrzyma się również liczbę 378,6, zupełnie zgodną z wynikiem pomiarów Cuthbertsona. Do przedstawienia dyspersyi należy według Cuthbertsonów użyć stałych

$$C = 2{,}9658 . 10^{27}$$
$$n_0^2 = 8135{,}3 . 10^{27}$$

według Lorii i Patkowskiego stałe wzoru (1) będą nieco inne:

$$C = 2{,}7898 . 10^{21}$$
$$n_0^2 = 7509{,}8 . 10^{27}$$

25. Ozon (O_3).

Do grupy III zaliczyliśmy także ozon. Jego refrakcya i dyspersya może mieć dla zagadnienia, jakie sobie postawiliśmy we wstępie, znaczenie doniosłe, jako przykład wpływu polimeryzacyi na stałe optyczne. Badanie refrakcyi czystego ozonu w temperaturze zwyczajnej jest niemożliwe. Pierwsze i jedyne dziś pomiary C. i M. Cuthbertsonów, którzy zbadali mieszaninę ozonu z tlenem i na podstawie reguły mieszanin (Rozdział VI) obliczyli refrakcyę „czystego“ ozonu, doprowadziły do wyników następujących:

O_3

λ w $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* . 10^6$
480,0	532,90
508,5	526,21
520,9	523,75
546,1	520,00
570,0	516,24
590,0	515,14
643,8	509,68
670,8	507,64

Wyrażenie

$$(\nu - 1)^* = \frac{C}{n_0^2 - n^2},$$

gdzie

$$C = 2{,}0414 \cdot 10^{27}$$

$$n_0^2 = 4221{,}3 \cdot 10^{27}.$$

daje krzywą o krzywiznie nieco większej niżby wynikało z doświadczenia. Podobnie jak przy chlorze można wnosić, że wzór monoelektronowy nie wystarcza do opisu dyspersyi. Należałoby więc przypuścić, że w cząsteczkach ozonu działają dwa gatunki elektronów.

GRUPA IV.

Do grupy czwartej zaliczyliśmy:

26. Chlorowodór, 27. Bromowodór, 28. Jodowodór, 29. Siarkowodór, 30. Dwutlenek siarki.

Materyał liczbowy, odnoszący się do trzech pierwszych najprostszych i dzięki temu właśnie nader ważnych związków gazowych chlorowców z wodorem, jest jeszcze bardzo skąpy. Obok kilku liczb Mascarta, odnoszących się do refrakcyi światła sodowego

w HCl	$\nu = 1{,}000444$,
HBr	570,
HJ.	906,

oraz jednej liczby Dulonga dla światła białego

w HCl . . . . $\nu = 1{,}000447$

mamy do rozporządzenia jeden jedyny tylko nowszy pomiar C. i M. Cuthbertsonów[1], którego wyniki podajemy w następującej tablicy:

	$(\nu - 1)^* \cdot 10^6$		
λ w $\mu\mu$	HCl	HBr	HJ
479,9	451,87	621,60	939,00
508,6	450,07	618,24	932,57
520,9	449,30	617,04	930,15
546,1	448,00	614,90	925,80
576,9	446,66	612,56	921,06
579,0	446,56	612,45	920,87
643,8	444,44	608,78	913,34
670,8	443,75	607,52	910,87

[1]) C. i M. Cuthbertson, Phil. Trans. Roy. Soc. l. c. (1913).

Wyznaczone tymi szeregami liczb krzywe dyspersyi dadzą się ze znacznem przybliżeniem wyrazić wzorem (1), w którym stałe C i n_0^2 będą miały wartości:

	$C \cdot 10^{-27}$	$n_0^2 \cdot 10^{-27}$
HCl . . .	4,6425	10664
HBr . . .	5,1446	8668,4
HJ. . . .	5,7900	6556,4

29. Siarkowodór (H_2S).

O siarkowodorze wiadomo było do niedawna tyle tylko, że jego spółczynnik załamania dla światła białego jest

według Arago	$\nu = 1{,}000636$
według Dulonga	641

Ponadto znana była jeszcze wartość spółczynnika dla światła sodowego, podana przez Mascarta

$\lambda = 589{,}3$ $\mu\mu$ . . . . . $\nu = 1{,}000619$

nie zupełnie zgodna z wynikami pomiarów wcześniejszych.

C. i M. Cuthbertsonowie[1] zmierzyli po raz pierwszy dyspersyę:

H_2S	
λ w $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* \cdot 10^6$
486,1	650,9
546,1	644,0
579,0	641,2
656,3	636,2

$$C = 4{,}834 \cdot 10^{27},$$

$$n_0^2 = 7808 \cdot 10^{27}.$$

30. Dwutlenek siarki (SO_2).

Dyspersyę badali: Ketteler[2], C. i M. Cuthbertsonowie[3] i L. Stuckert[4]. Spółczynnik dla fali 589,3 $\mu\mu$ zmierzył bardzo starannie G. W. Walker: $\nu = 1{,}000675$.

Wyniki pomiarów dyspersyi mamy w następującej tablicy:

[1]) C. i M Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. A. **83**, str. 173 (1909).
[2]) Ketteler, Theoretische Optik, str 478 (1885).
[3]) Stuckert, Diss. Karlsruhe (1910).

SO_2	Ketteler	C. i M. Cuthbertson	Stuckert
λ w μμ	$(\nu-1)\,10^6$	$(\nu-1)^*\,.\,10^6$	$(\nu-1)\,.\,10^6$
435,9			696,3
500,0		658,6	
535,0	690,7		
546,1		664,0	682,0
580,0		661,3	
588,9	686,0		
650,0		657,1	
670,0		656,4	
670,8	681,5		660,6

Jeżeli liczby Kettelera zredukujemy według (5), otrzymamy

$$\lambda = 535{,}0 \;.\;.\;.\;. \quad (\nu-1)^*\,.\,10^6 = 665{,}5$$
$$588{,}9 \qquad\qquad\qquad\quad 661{,}0$$
$$670{,}7 \qquad\qquad\qquad\quad 656{,}7$$

Stosując wzór (1), otrzymali Cuthbertsonowie na n_0^2 liczby, wahające się między

$$9335\,.\,10^{27} \quad \text{a} \quad 8388\,.\,10^{27}.$$

Z własnych pomiarów wyliczyli

$$C = 5{,}728\,.\,10^{27},$$
$$n_0^2 = 8929\,.\,10^{27}.$$

GRUPA V.

Stosunkowo obfity materyał doświadczalny nagromadzono odnośnie do refrakcyi i dyspersyi związków gazowych węgla z wodorem, tlenem, azotem i siarką. Wprawdzie optyczne własności pary węgla są nieznane, jednakże to, co doświadczenie powie o gazach takich, jak metan, etylen, etan, acetylen i inne, mieć będzie niewątpliwie dla sprawy zależności refrakcyi od sposobów wiązania atomów w cząsteczce znaczenie doniosłe i może się kiedyś stać cennym przyczynkiem do wyjaśnienia mechanizmu, ukrytego dziś pod nazwą „wartościowości".

31. Metan CH_4.

Dulong[1] znalazł w świetle białem $\nu = 1{,}000443$
Mascart[2] podał $\nu_D = 1{,}000444$.

[1]) Dulong, Ann. de Chim. et Phys. **31**, str. 154 i 172 (1826).
[2]) E. Mascart, C. R. str. 321 i 1182 (1878).

Pomiar dyspersyi wykonali Loria[1], Kessler[2] i J. Koch[3].

CH_4	$(\nu-1)\,10^6$		
λ w μμ	Loria	Kessler	Koch
435,9		450,5	447,5
529,0	447,8		
546,1		443,5	440,7
571,8	445,4		
577,0		441,9	
579,0			
589,5			439,1
593,5	443,5		
637,5	441,1		
643,5		438,7	
658,5	447,8		
670,9			436,7
6709,4			419,2
8678,4			450,0

Liczby Lorii leżą powyżej punktu wyznaczonego przez Mascarta, liczby Kesslera leżą poniżej; proste, dookoła których grupują się te dwa szeregi punktów, są jednak dokładnie równoległe. Liczby Kocha są jeszcze mniejsze niż Kesslera; także charakter dyspersyi jest według Kocha odmienny, wyraża się bowiem krzywą lekko wklęsłą. W podczerwonej części widma występuje drobna, ale wyraźna anomalia. Pomiędzy falami 6557,0 μμ a 8678,4 μμ leży mianowicie najsilniejsza z trzech smug absorbcyjnych, które według Ångströma i Coblentza przypadają w pobliżu 2,3 μ, 3,3 μ i 7,7 μ.

32. Acetylen (C_2H_2).

Według Mascarta $\nu_D = 1{,}000610$.

Pomiary dyspersyi (Loria, Stuckert) dały wyniki zupełnie niezgodne.

C_2H_2	$(\nu-1)\,.\,10^6$	
λ w μμ	Loria	Stuckert
435,9		619,0
546,1	569,8	605,1
589,6	565,1	
637,5	562,7	
670,8	560,4	597,7

[1]) S. Loria, Bull. de l'Acad. des Sc. Cracovie, Déc. (1908), str. 1059; Febr. (1909), str. 195. Ann. d. Phys. **29**, str. 605 (1909).
[2]) Kessler, Diss. Halle (1909)
[3]) J. Koch, l. c.

33. Etylen (C_2H_4).

Mascart podaje $\nu_D = 1{,}000723$,
Dulong znalazł w świetle białem wartość $\nu = 1{,}000678$.

Do tej ostatniej zbliżone są wartości Lorii, podczas gdy Stuckert i Kessler znajdują spółczynniki bliższe liczby Mascarta.

C_2H_4		$(\nu - 1)\,10^6$	
λ w $\mu\mu$	Loria	Stuckert	Kessler
435,9		742,8	739,4
523,0	662,0		
546,1	661,4	731,5	720,3
577,0			716,9
579,0	658,8		
589,6	657,1		
618,5	653,1		
643,5			713,1
667,7	651,6		
670,8		716,8	

Nietylko wartości poszczególnych spółczynników, lecz również i przebieg dyspersyi jest u każdego z obserwatorów różny.

34. Etan (C_2H_6) musi być również zbadany dokładniej, wyniki bowiem dotychczas wykonanych oznaczeń są niezadawalające.

C_2H_6	$(\nu - 1)\,10^6$	
λ w $\mu\mu$	Loria	Stuckert
435,9		782,4
523,0	756,8	
546,1	756,6	769,0
579,0	754,2	
589,6	752,8	
618,5	750,9	
667,7	747,8	
670,8		762,9

Z zestawienia dat, odnoszących się do gazowych połączeń węgla z wodorem, nie można sobie dziś jeszcze wytworzyć jasnego wyobrażenia o ich własnościach optycznych. Mała liczba obserwacyj oraz rozbieżność wyników zmuszają do gruntownej rewizyi tego, co robiono dotychczas. Prawdopodobnie źródło sprzeczności leży nie w samej metodzie badania, dającej się łatwo skontrolować (np. pomiarem refrakcyi powietrza), lecz raczej w niedostatecznej chemicznej czystości badanych substancyj.

35. Bezwodnik węglowy (CO_2).

Pomiary refrakcyi światła białego dały:

Biot-Arago	$\nu = 1{,}0004497$
Dulong	4495
Jamin[1]	4500
Ramsay i Travers[2] . .	4488

W świetle sodowem znalazł Walker[3] $\nu_D = 1{,}000451$.

Z badań, uwzględniających dyspersyę, wymienimy: Kettelera[4], Mascarta[5], Perreau[6], Rentschlera[7], Kocha[8], Stuckerta[9], Gruschkego[10]:

CO_2				$(\nu - 1)\,10^6$			
λ w $\mu\mu$	Ketteler	Mascart	Perreau	Rentschler	Koch	Stuckert	Gruschke
334,2				466,8			
365,1				458,2			
404,7				453,9			
435,9				451,3	456,3	458,9	
447,2							456,8
467,7			455,0				
471,3							455,0
480,0		458,7	454,4				
492,2							453,8
501,6							453,2
508,5		456,3	453,0				
535,2	450,7						
538,0		455,6	451,8				
546,1				447,0	450,6	451,1	
577,1				448,7			
587,6							449,9
589,6	449,2	454,4	450,2		449;2		
643,8		453,2	448,7				
667,8							447,5
670,8	447,7				447,1	446,6	
6709,4					480,4		
8678,4					457,9		

[1]) Jamin, Ann. de Chim. et de Phys. **59**, str. 282 (1860).
[2]) Ramsay i Travers, Proc. Roy. Soc. **62**, str. 225 (1898).
[3]) G. W. Walker, l. c.
[4]) Ketteler, Pogg. Ann. **124**, str. 390 (1865). Farbenzerstrenng in Gasen Bonn (1865).
[5]) Mascart, l. c.
[6]) F. Perreau, l. c.
[7]) H. C. Rentschler, l. c.
[8]) J. Koch, l. c.
[9]) L. Stuckert, l. c.
[10]) G. Gruschke, Diss. Breslau, (1910).

Z trzech pierwszych seryj pomiarów najregularniejszą krzywą dają liczby Perreau. Trzy wartości Kettelera wyznaczają przebieg dyspersyi zupełnie podobny. Mniej regularny jest układ punktów odpowiadających liczbom Mascarta. Liczby Rentschlera są wybitnie mniejsze niż wszystkich innych współczesnych i dawniejszych obserwatorów; ponadto są one i między sobą niezgodne i nie dają wyobrażenia o przebiegu dyspersyi. Wyniki pomiarów Kocha i Stuckerta wyznaczają dość zgodnie krzywą dyspersyi równoległą do krzywej Perreau. Niemal doskonale zgodne ze sobą są pomiary Perreau i Gruschkego. W najnowszej pracy nad dyspersyą w CO_2 ograniczają się Siertsema i de Haas[1] do pomiaru

$$c = \frac{\nu - 1}{\nu_1 - 1},$$

przyjmując wartość c dla $\lambda = 546{,}1$ $\mu\mu$ za jedność. Liczba c stanowi wówczas bardzo czułą miarę dyspersyi. Badanie dyspersyi przy różnych ciśnieniach, dochodzących do 80 atmosfer, obejmuje zakres fal od 405 do 644 $\mu\mu$ i daje wyniki, bardzo dobrze się zgadzające z wynikami Kocha, Perreau i Gruschkego, mniej dobrze z liczbami Stuckerta.

Z podanej wyżej tablicy Kocha wynika, że w CO_2 podobnie jak w CH_4 przebieg dyspersyi w podczerwonej części widma staje się anormalny.

36. Tlenek węgla (CO) badano wielokrotnie: Mascart, Perreau, Koch, Rentschler i Gruschke podają następujące tablice spółczynników:

	CO		$(\nu - 1)\,10^6$		
λ w $\mu\mu$	Mascart	Perreau	Koch	Rentschler	Gruschke
334,2				344,2	
365,1				339,6	
404,7				336,6	
435,9			341,6	334,6	
447,2					340,8
467,9		338,7			
471,3					339,4
480,1	338,9	338,2			
492,2					338,3
501,6					337,9
508,7	337,4	336,8			
538,0	336,3	335,7			
546,2			336,1	329,9	
577,1				330,3	
587,6					334,9
589,6	335,0	334,2	334,9		
644,0	333,9	332,8			
667,8					333,4
671,0			333,1		
6709,4			332,5		
8678,4			332,5		

[1] L. H. Siertsema i M. de Haas, l. c.

Liczby Kocha, Gruschkego i Mascarta dają gładką, dostatecznie gęsto punktami usianą krzywą dyspersyi, która przebiega powyżej krzywej Perreau i jest do niej kształtem bardzo podobna. Inny zupełnie charakter ma krzywa dyspersyi, wykreślona przy pomocy liczb Rentschlera. Zarówno z obniżenia bezwzględnych wartości spółczynników, jako też i z charakteru dyspersyi wnosićby można, że tlenek węgla zbadany przez Rentschlera był prawdopodobnie zanieczyszczony powietrzem; być też może, iż wspomniane wyżej usterki metody ujawniają się w tej niezgodności jego wyników z obserwacyami innych badaczy. W podczerwonej części widma występują i w CO ślady anomalii, pochodzącej od smug absorbcyjnych; wpływ ich na przebieg dyspersyi jest jednak nierównie słabszy niż w CO_2.

37. Cyan (C_2N_2).

Pomiary refrakcyi i dyspersyi światła w cyanie wykonywali Ketteler[1], Mascart, Chappuis i Rivière[2] oraz Stuckert.

	C_2N_2		$(\nu - 1)\cdot 10^6$	
λ w $\mu\mu$	Ketteler	Mascart	Chappuis-Rivière	Stuckert
435,9				870,8
535,0	789			
546,1				859,5
589,3	784	822	845	
670,8	780			843,1

Dla światła białego podawali:

Arago[3] . . . . . $\nu = 1{,}000848$
Dulong[4] 834

Wyniki powyższe są jak widać niezgodne i niepewne.

38. Dwusiarczek węgla (CS_2).

Znalazłem tylko trzy liczby:

Lorenz . . $\lambda = 589{,}3$ . . . . . $\nu = 1{,}00148$
$\lambda = 670{,}8$ 146
Mascart[4] . $\lambda = 589{,}3$ 148

Na tem zakończę przegląd materyału liczbowego, dotyczącego dyspersyi spółczynnika ν w gazach o najprostszej budowie chemicznej.

[1] Dufet, l. c str. 74.
[2] I. Chappuis et Ch. Rivière, Ann. de Chim. et de Phys. 14, str. 1 (1888).
[3] Dufet l. c. (wzgl. powietrza).
[4] Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, str. 1019 (1912).

Pomijam cały szereg mniej lub więcej zawiłych związków, które w postaci par zbadane zostały przez Mascarta, a przedewszystkiem przez Prytza[1]. Optyczne własności gazów i par złożonych z cząsteczek jeszcze bardziej skomplikowanych nie mogą dziś jeszcze mieć znaczenia dla zagadnień przez nas poruszonych.

ROZDZIAŁ VI.

Związek między refrakcyą i dyspersyą a chemicznym składem gazu.

Zagadnienie. Zebrany w poprzednich rozdziałach materyał liczbowy, odnoszący się do refrakcyi i dyspersyi w dziedzinach widma, dalekich od obszarów absorbcyi, pozwolił scharakteryzować każdy gaz dwiema wielkościami. Pierwszą z nich jest liczba (N), drugą częstość niehamowanego własnego drgania (n_0) tych części składowych atomu, które jako „elektrony dyspersyjne“ zmieniają prędkość fal świetlnych, biegnących przez zbiorowisko cząsteczek gazu. Aby wielkości te stać się mogły użytecznemi dla celu, który sobie wytknęliśmy, należy jeszcze określić bliżej rolę, jaka im przypada w udziale podczas wiązania się atomów w cząsteczkę. Poznanie związku pomiędzy refrakcyą a własnościami chemicznemi ciał przezroczystych należy do zagadnień klasycznych Chemii fizycznej. Od r. 1860 nagromadzono olbrzymią ilość wysiłków i pracy celem stwierdzenia zależności pomiędzy refrakcyą atomową składników a refrakcyą molekularną związku chemicznego. Prace Gladstone'a i Dale'a, Landolta, Brühla i wielu innych stworzyły odrębną niemal naukę, „Spektrochemię“, która posiada wprawdzie nader bogaty zbiór obserwacyj i liczb, lecz dała dotąd nikłe rezultaty teoretyczne. Ze stanowiska elektronowej teoryi dyspersyi rewizya tego materyału liczbowego byłaby niewątpliwie zadaniem ponętnem; obiecującem stanie się ono jednak tylko wówczas, jeśli się ograniczymy do tych prostych i złożonych substancyj przezroczystych, które w stanie gazu lub pary zbadane zostały pod względem optycznym. Wpływ bowiem, jaki na prędkość światła wywiera gaz lub para, pochodzi od wolnych cząsteczek, wolnych względnie związanych atomów. Cząsteczki zaś tej samej substancyi w stanie ciekłym lub stałym podlegają działaniu sił tak potężnych, że trudno przypuścić, iżby one żadnego wpływu na prędkość światła nie wywierały. Dlatego regule wyrażającej „refrakcyę molekularną pewnego ciała jako sumę iloczynów z refrakcyi atomowych jego składników przez liczbę atomów“ można w odniesieniu do ciał stałych i ciekłych przypisać co najwyżej wartość reguły empirycznej. W zastosowaniu do gazów, odniesionych do stanu normalnego t. zw., w zastosowaniu do tej samej liczby różnych cząsteczek, znajdujących się w identycznych warunkach ciśnienia i temperatury, reguła Gladstone'a i Dale'a nabiera znaczenia teoretycznego. Jeśliby się bowiem okazało, że reguła ta sprawdza się w doświadczeniu zawsze bez znaczniejszych wyjątków — wówczas należałoby wnosić, że refrakcya związku chemicznego jest niejako złożona z części, przynależnych różnym pierwiastkom, i że każdy z nich wpływa na prędkość światła niezależnie od innych. Znaczyłoby to, że drgania wymuszone elektronu w jednym atomie odbywają się zgoła niezależnie od drgań, zachodzących w łonie drugiego atomu tej samej cząsteczki; przemawiałoby to za tem, że mechanizm sił elastycznych, ściągających elektron w położenie równowagi, dany jest przez naturę samego atomu, a nie może uledz zmianie przez skombinowanie atomów w cząsteczkę.

[1]) K. Prytz, Wied. Ann. 11, str. 104 (1880).

Refrakcya pierwiastków. Z pośród pierwiastków, które w stanie gazu lub pary zbadane zostały dotychczas pod względem optycznym, wymieniliśmy.

H, O, N, He, Ar, Kr, Ne, Xe, Cl, Br, J, S, F, P, Hg, Zn, Cd, Se, As, Te. Zapytajmy, czy refrakcya tych pierwiastków zależy w jakiś prosty sposób od ich ciężarów atomowych? C. Cuthbertson[1]) zauważył, że jeśli pierwiastki te ułożymy w rzędy według systemu peryodycznego, wówczas ukażą się zarysy pewnej prawidłowości, która jednak przemawia przeciw temu, jakoby refrakcya była prostą funkcyą ciężaru atomowego. Pomijając bowiem cynk, kadm i rtęć, możemy inne wymienione wyżej ciała ułożyć według systemu peryodycznego w następujące gromady:

	Pierwiastek	$(\nu_D - 1)\,10^6$	Stosunek	Odstępstwo od reguły w proc.	Autor
0	He (4)	34.9*	1		Burton
	Ne (20)	68,7	2	−1,0	Ramsay i Travers
	Ar (39,9)	283.7	8	+1,3	Burton
	Kr (81,8)	427,3	12	+1,6	C. i M. Cuthbertson
	Xe (128)	702,0	20	+0,3	„ „
VII	F (19)	195*	2	+1,5	Cuthbertson i Prideau
	Cl (35,45)	768	8		Mascart
	Br (79,96)	1125	12	−2,3	„
	I (126,85)	1920 (f)	20	0	Hurion
		2050 (cz)		+6,4	

[1]) Obok wymienionych wyżej rozpraw tego autora por. Science Progress № 10 Oct. 1908.

	Pierwiastek	$(\nu_D - 1)\,10^6$	Stosunek	Odstępstwo od reguły w proc.	Autor
VI	O (16,00) .	270,2*	2		Mascart
	S (32,06) .	1101,0	8	+2,2	Cuthbertson i Metcalfe
	Se (79,2) .	1565,0	12	−4,0	„ „
	Te (127,6) .	2495,0	20	−8,0	„ „
V	N (14,04) .	297,1*	2		Scheel
	P (31,0) . .	1212,0	8	−20	Cuthbertson i Metcalfe
	As (75,0) .	1552	12	−17	„ „

W kolumnie drugiej wypisane są spółczynniki dla fali $\lambda = 589$ μμ. Te, które oznaczono gwiazdką (*), służą za podstawę do obliczenia stosunków, wypisanych w kolumnie trzeciej. Pojęcie o przybliżeniu, z jakiem sprawdza się w doświadczeniu „reguła stosunków wyrażonych liczbami całkowitemi", daje nam kolumna czwarta.

Interesującemu temu spostrzeżeniu Cuthbertsona nie można na razie przynajmniej przypisywać donioślejszego znaczenia teoretycznego; zbyt szczupłe jeszcze są jego podstawy faktyczne. Zauważyć tylko wypada, iż odnośnie do tych czterech gromad pierwiastków, które zbadane zostały w stanie gazu lub pary, reguła powyższa stwierdza, że w każdej gromadzie refrakcya rośnie ze wzrostem ciężaru atomowego i że jest tem wyższa, im większa jest wartościowość pierwiastka. Przy obecnym stanie wiedzy o refrakcyi nie umiemy jednak żadnej z tych zależności bliżej teoretycznie objaśnić.

Refrakcya związków chemicznych. Większe znaczenie dla teoryi mogłaby, jak wyżej wspomniano, mieć zależność pomiędzy refrakcyą prostych związków chemicznych a refrakcyą składników. Zestawmy wyniki pomiarów, przytoczonych w rozdziale V, w ten sposób, że obok refrakcyi kilku pierwiastków wypiszemy wartość $(\nu - 1)\,.\,10^6$ dla kilku najprostszych związków gazowych.

Pierwiastek	λ w μμ	$(\nu - 1)\,.\,10^6$	Autor
H_2	546,1	139	Cuthbertson
O_2	„	271	„
N_2	„	298	Scheel
Cl_2	„	784	Cuthbertson
Br_2	„	1185	„
I_2	czerw.	2050	Hurion
	fiol.	1920	
S_2	589,3	1101	Cuthbertson

Związek	λ w μμ	$(\nu - 1)\,.\,10^6$	Refrakcya (obl.)	Różnica w %
H_2O	546,1	253	139 + 135 = 274	−8,3%
NH_3	„	379	149 + 209 = 358	+5,5
HCl	„	448	69 + 392 = 461	−2,9
HBr	„	615	69 + 592 = 66	−7,4
HI	czerw.	960	69 + 960=1029	−11,5
	fiol.	1025	1025=1094	−18,1
H_2S	546,1	644	139 + 550 = 689	−7,0
SO_2	„	644	550 + 270 = 820	−24 2
N_2O	„	510	297 + 135 = 432	+15,2
NO	„	295	148 + 135 = 283	+4,0.

Z tablic powyższych wynika, że w żadnym z przytoczonych przypadków refrakcya obserwowana nie równa się sumie refrakcyj składników. Różnicy nie podobna sobie wytłómaczyć błędami obserwacyi, ponieważ waha się ona pomiędzy 4 a 24%, podczas gdy spółczynniki załamania poszczególnych pierwiastków i związków zmierzone zostały z dokładnością 1 na tysiąc, a w najgorszym razie 1 na sto.

Do tego samego wniosku prowadzi również obliczenie refrakcyi pary węgla z refrakcyi prostych związków gazowych, zawierających węgiel w swym składzie:

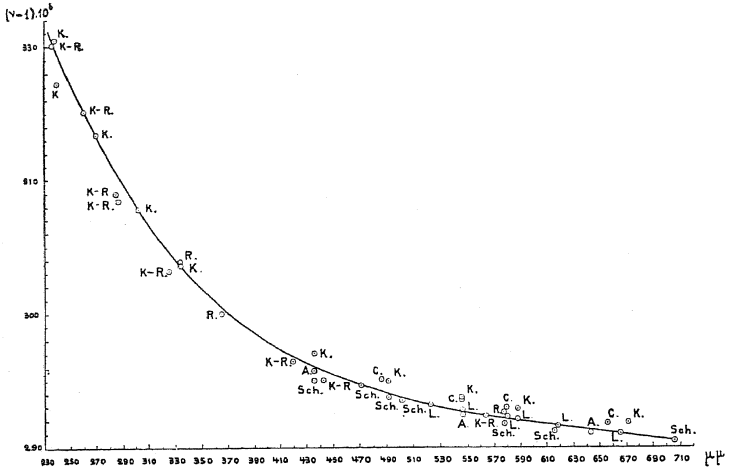
Związek	λ w μμ	$(\nu - 1)\,.\,10^6$	x	Autor
CH_4	589,3	$443 = 278 + x$	165	Loria
C_2H_2	„	$610 = 139 + x$	235	Mascart
C_2H_4	„	$723 = 278 + x$	222	„
C_2H_6	„	$753 = 417 + x$	167	Loria
CO_2	„	$449 = 271 + x$	178	Koch
CO	„	$334 = 135 + x$	199	Perreau
CS_2	„	$1480 = 1101 + x$	379	Lorenz
C_2N_2	„	$784 = 297 + x$	243	Ketteler

Refrakcya mieszaniny. Powietrze. Aby ocenić znaczenie teoretyczne wyników streszczonych w powyższych tablicach, porównajmy zdolność załamania mieszaniny gazowej z refrakcyą jej składników. Klasycznym przykładem takiej mieszaniny, w której dyspersya spółczynnika załamania zbadana została wielokrotnie przez wielu badaczy i której składniki są również bardzo dobrze scharakteryzowane pod względem optycznym, jest powietrze.

Pomiary, wykonywane w różnych czasach i miejscach różnemi metodami przez wszystkich niemal wymienionych w poprzednich rozdziałach badaczy, dały wyniki dostatecznie zgodne.[1] Ryc. 1 przedstawia przebieg krzywej

[1] Por. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen str. 1017 (1912).

dyspersyi w szerokim zakresie widma od 230 do 710 μμ, nakreślonej przy pomocy dat, zaczerpniętych z nowszych prac: J. Kocha, Kaysera i Run-



Ryc. 1.

gego, Rentschlera, Scheela, Ahrberga, C. i M. Cuthbertsonów i S. Lorii.

Pomijając CO_2 i NH_3, występujące w nader drobnych ilościach w suchem powietrzu, możemy wyrachować refrakcyę powietrza atmosferycznego jako mieszaniny tlenu, azotu i argonu. Zawiera ono w 100 cm³ 20,84 części tlenu, 78,22 części azotu i 0,94 części argonu.

Wypiszmy ich spółczynniki dla $\lambda = 546{,}1$ μμ:

Gaz	$(\nu-1).10^6$	Obserwator
O . . .	271,7	C. i M. Cuthbertson
N . . .	299,8	„ „
Ar . . .	284,6	Burton

Z rachunku otrzymamy $(\nu - 1)\,10^6 = 293{,}8$.

C. i M. Cuthbertsonowie znaleźli doświadczalnie dla powietrza suchego i pozbawionego CO_2:

$$(\nu - 1).10^6 = 293{,}6.$$

Okazuje się przeto: że podczas gdy zdolność załamania światła w mieszaninie gazowej można z dostatecznem przybliże-

niem wyliczyć z refrakcyi składników — zastosowanie tej samej reguły postępowania do związku chemicznego i składających go pierwiastków prowadzi do wyników sprzecznych z doświadczeniem.

Fakt powyższy — o ile zostanie jeszcze potwierdzony przez nowe doświadczenia — będzie mógł posłużyć za podstawę do następującego wniosku: Drgania elektronów, pobudzanych przez falę świetlną a skrępowanych w łonie atomu nieznanemi nam bliżej siłami quasi-elastycznemi, nie są niezależne od roli, jaką atom odgrywa w cząsteczce. „Elektrony dyspersyjne“ są więc prawdopodobnie czynne także i w mechanizmie wiązania atomów w drobiny.

Dyspersya a wartościowość. Wzór

$$\nu - 1 = \frac{C}{n_0^2 - n^2},$$

który zdaje dostatecznie wiernie sprawę z przebiegu dyspersyi wielu gazów w dziedzinie widzialnego widma, wyprowadzony został z przypuszczenia, że cząsteczki zawierają po jednym tylko elektronie jednej kategoryi, określonej częstością drgania własnego (n_0). Liczba „elektronów dyspersyjnych“ w jednostce objętości gazu w stanie normalnym była więc równa liczbie cząsteczek (N).

Fakty, które poznaliśmy obecnie, skłaniają do uogólnienia naszych założeń. Skoro doświadczenie przemawia za tem, by elektronom dyspersyjnym przypisać też rolę czynną w mechanizmie tworzenia się cząsteczek z atomów, przeto ich liczba w cząsteczkach różnych gazów musi być w ogóle zależna od natury gazu. Niechaj liczba cząsteczek w jednostce objętości będzie q, liczba zaś elektronów dyspersyjnych w każdej cząsteczce niech będzie p; pisząc

$$pq = N,$$

wprowadzimy do naszych rozważań wspomniane uogólnienie, nie zmieniając rachunków pod względem formalnym.

Drude[1] wyraził przypuszczenie, że liczbę p będzie można ocenić z wartościowości (w) pierwiastków składających cząsteczkę gazu. Połóżmy

$$p = \Sigma w = v. \qquad (1)$$

Dla gazów, których dyspersya wyraża się wzorem

[1] P. Drude, Ann. d. Phys. l. c.

$$\nu^2 - 1 = \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \tag{2}$$

mamy związek

$$p\frac{e}{m} = 7{,}3\frac{D}{\lambda_0^2}. \tag{3}$$

Równość (2) jest równoważna wzorowi

$$\nu - 1 = \frac{C}{n_0^2 - n^2}, \tag{4}$$

ponieważ

$$D = \frac{2C\lambda_0^2}{c_0^2}. \tag{5}$$

Dzieląc (5) przez (3), otrzymamy

$$\frac{C}{p} = \text{const.}, \tag{6}$$

czyli, na mocy (1),

$$\frac{C}{v} = \text{const.}$$

Wniosek ten sprawdza się istotnie w wodorze, tlenie i azocie:

Gaz	C w 10^{27}	$\frac{v}{2}$	$2\frac{C}{v}$
H_2	1,692	1	1,692
O_2	3,397	2	1,698
N_2	5,034	3	1,678

Zawodzi jednak w zastosowaniu do innych gazów:

Gaz	C w 10^{27}	$\frac{v}{2}$	$2\frac{C}{v}$
P	7,61	$4\frac{1}{2}$ (?)	1,691
S	4,808	3 (?)	1,603

Analogiczne obliczenie wykonywał Natanson[1] przy pomocy stałej

$$\Delta = 3\pi c_0^2 \frac{m}{e^2 N}, \tag{7}$$

którą obliczyć można z dwóch wartości spółczynników załamania ν_1 i ν_2 dla λ_1 i λ_2. Z równania (3) w Rozdz. V otrzymamy

[1]) L. Natanson, Bull. de l'Ac. des Sc. de Cracovie za kwiecień 1907 i za grudzień 1909.

$$\Delta = \frac{3(\nu_1 - \nu_2)\lambda_1^2\lambda_2^2}{2(\nu_1 - 1)(\nu_2 - 1)(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)}. \tag{8}$$

Łatwo okazać, że stała Δ związana jest prostym związkiem ze stałą C.

Iloczyn

$$p\Delta = v\Delta = \frac{3\pi c_0^2}{\frac{e^2}{m}\cdot q} = \text{const.} \tag{9}$$

powinien być niezależny od natury gazu. Natanson wyrachował $v\Delta$ dla całego szeregu gazów:

Gaz	Δ w 10^{-7} cm²	$v\Delta$	Autor
H_2 ($v = 2$) . .	7,39	14,78	Ketteler
	8,35	16,70	Lorenz
	8,34	16,68	Perreau
	7,88	15,76	Koch (1905)
	7,60	15,20	Scheel
	8,45	16,90	Koch (1909)
	7,98	15,96	C. i M. Cuthbertson
O_2 ($v = 4$) . .	3,76	15,04	Lorenz
	3,73	14,92	Mascart
	3,95	15,80	Koch (1905)
	3,70	14,80	Rentschler
	4,11	16,44	Ahrberg
	3,97	15,90	Cuthbertson
	3,87	15,48	Koch (1909)
N_2 ($v = 6$) . .	2,67	16,02	Cuthbertson
	2,80	16,66	Rentschler
CO_2 ($v = 8$) . .	2,09	16,72	Mascart
	2,15	17,20	Perreau
	2,18	17,44	Rentschler
	2,22	17,76	Koch
	2,63	21,04 (?)	Gruschke
	2,96	23,65 (?)	Stuckert
CS_2	2,22	17,76	Lorenz
SO_2 ($v = 8$) . .	2,10	16,80	Ketteler
	2,36	18,80	Cuthbertson
H_2S ($v = 6$) . .	2,80	16,80	Cuthbertson
CO $v = 4$) . .	3,67	14,68	Perreau
	3,71	14,84	Mascart
	3,69	14,76	Koch (1909)
	3,64	14,57	Gruschke

Jeżeli opuścimy wartości Gruschkego i Stuckerta dla CO_2, jako jaskrawo niezgodne z innemi, otrzymamy średnią:

$$v\Delta = 16{,}3 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}^2 .$$

Średnie dla poszczególnych gazów wahają się około tej liczby w granicach 10%, ale i wartości w obrębie jednego gazu wykazują wahania nie mniejsze.

Istnieje jednak cały szereg gazów, dla których $v\Delta$ okazuje się znacznie różne od owej średniej wartości. I tak

Gaz	Δ	$v\Delta$	Autor
CH_4 ($v = 8$) . .	4,48	35,84	Loria
	2,73	21,84	Koch
	3,27	26,16	Kessler
C_2H_2 ($v = 10$) .	2,84	28,4	Stuckert
	4,05	40,5	Loria
C_2H_4 ($v = 12$) .	3,10	37,2	Loria
	2,40	28,8	Stuckert
	2,68	32,16	Kessler
C_2H_6 ($v = 14$) .	2,03	28,42	Loria
	1,61	22,54	Stuckert

Faktowi temu nie można dziś jeszcze przypisywać donioślejszego znaczenia, ponieważ pomiary te są bardzo między sobą niezgodne i wymagają rewizyi.

Niezupełnie jasne jest zachowanie się gazów t. z. szlachetnych, które wykazują także dyspersyę spółczynnika załamania:

Gaz	Δ	Autor
He . . .	10,2	Cuthbertson-Metcalfe
	9,4	Burton
	51,2	Herrmann
Ag . . .	2,93	Burton
	4,06	Ahrberg

Są to gazy nieczynne, nie biorą udziału w łączeniu się w cząsteczki, nie można więc stosować do nich pojęcia v ni reguły $v\Delta$.

Nadmienić także wypada, że reguła $v\Delta$ jest niezmiernie czułym probierzem dokładności pomiarów. Prawdopodobnie nie wystarczają też dotychczasowe pomiary dyspersyi w gazach do ścisłego jej sprawdzenia. Wypowiedziana z zastrzeżeniem, jako hypoteza robocza nie rości sobie jednak bynajmniej praw reguły ogólnej.

ROZDZIAŁ VII.

Anormalna dyspersya w gazach.

W rozdziałach poprzednich ograniczaliśmy rozważania nasze wyłącznie do tych obszarów widma, które są dostatecznie odległe od dziedzin absorbcyi; przebieg dyspersyi jest w nich normalny. O t. zw. anormalnej dyspersyi wspominaliśmy tylko okolicznościowo, podnosząc, że przebiegu spółczynnika załamania w obrębie wązkiego prążka absorbcyi nie udało się dotychczas prześledzić w doświadczeniu. Dostępne są tylko szybkie zmiany spółczynników załamania w najbliższem otoczeniu prążków absorbcyjnych. Koch stwierdził w ten sposób anomalie w CO_2, CO i CH_4 w podczerwonej części widma. Zaobserwowano anormalny przebieg krzywej dyspersyi w parach metali alkalicznych [1] oraz w wodorze [2] i rtęci [3], świecących pod wpływem prądu elektrycznego. Szczegółowe sprawozdanie z wyników tych badań wykracza poza ramy niniejszej monografii. Dlatego pokrótce tylko wspomnę o kilku najważniejszych spostrzeżeniach, które mają bezpośredni związek z obchodzącą nas sprawą budowy atomu.

Rozważania, oparte na dyskusyi materyału doświadczalnego w zakresie dyspersyi normalnej, doprowadziły do wniosku, że liczba elektronów, biorących czynny udział w dyspersyi, jest w ogóle bardzo mała w porównaniu z liczbą atomów gazu. Taki sam wniosek wyprowadzić można z pomiarów dyspersyi światła w nieświecącej parze sodu [4] w otoczeniu linij D_1 i D_2 oraz ze spostrzeżeń Bevana odnośnie do pary potasu [5]. Jeszcze słabsza jest jonizacya optyczna w wodorze [6] świecącym w rurce Geisslera: na kilkadziesiąt tysięcy atomów wodoru przypada tu średnio jeden elektron dyspersyjny. Obserwacye Bevana, Roschdestwenskyego i Ladenburga wykazały, że liczba elektronów dyspersyjnych różnych kategoryj jest w ogóle różna i zależy od warunków emisyi, względnie absorbcyi. Z pomiarów Bevana wynika, że N zależy od temperatury absorbującej pary. Ladenburg stwierdził, że w wodorze świecącym N rośnie proporcyonalnie do amplitudy prądu. Ważne dla sprawy budowy atomu będą niewątpliwie spo-

[1]) Por. monografię autora p. t. „O dyspersyi światła w parach metali". Rozpr. Akademii Umiejętności. A **49**, str. 445 (1910).

[2]) P. Ladenburg i S. Loria, Wiad mat. T. **13** (1909).

[3]) P. P. Koch i W. Friedrich, Phys. Zt **12** str. 1193 (1911).

[4]) S. Loria, Bull. Acad. Cracovie, Juin (1909), str. 39 D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, str. 307 (1912).

[5]) P. V. Bevan, Proc. Roy. Soc. **82**, str. 72 (1910). **83**, str. 421 (1910); **84**, str. 209 (1910); **85**, str. 54 (1911); **85**, str. 58 (1911).

[6]) R. Ladenburg i S. Loria j. w. R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **38**, str. 250 (1912).

strzeżenia, dotyczące stosunku liczb elektronów dyspersyjnych różnych kategoryj, odpowiadających stale ze sobą związanym liniom, tworzącym serye widmowe. Roschdestwensky znalazł w sodzie dla dubletu seryi głównej (D_1 i D_2):

$$\frac{N_{D_1}}{N_{D_2}} = 1{,}98.$$

Gouy[1] stwierdził w rubidzie dla dubletu 420,2 μμ i 421,5 μμ

$$\frac{N_2}{N_1} = 3.$$

Z pomiarów Ladenburga wynika:

$$\frac{N_{H_\alpha}}{N_{H_\beta}} = 4{,}8$$

Schaefer[2] zauważył, że N_i t. zn. liczba elektronów „kategoryi n_{0i}" jest dla danej seryi tem mniejsza, im większa jest częstość drgania własnego. Jeśli więc gaz wysyła i linij tworzących seryę ($i = 1, 2, 3, \ldots n$), to N_i będzie tem mniejsze, im wyższy weźmiemy numer porządkowy i. Reguła ta, którą poprzeć można wynikami doświadczeń Bevana i Ladenburga, jest jednak zgodna z przypuszczeniem, że linie widmowe, należące do jednej seryi, są wysyłane przez jeden tylko twór drgający, a nie przez elektrony „różnych kategoryj".

Zaznaczyliśmy na początku niniejszego studyum, że rozwój wiadomości o naturze światła usprawiedliwia pytanie: czy i co nam o budowie atomów powiedzieć mogą losy fal świetlnych w materyi. Pytanie takie nie wydaje się nam dzisiaj zbyt śmiałem; równocześnie bowiem i w innych dziedzinach wiedzy fizycznej (promieniotwórczość, jonizacya i t. p.) wre praca nad wytworzeniem obrazu elektronowej struktury atomu.

Gdybyśmy atoli zechcieli przy pomocy tych przez teoryę i doświadczenie nagromadzonych wiadomości o refrakcyi i dyspersyi światła w gazie (najlepiej pod względem fizycznych scharakteryzowanym dziś stanie materyi) pokusić się o odpowiedź — nie byłaby ona zadawalającą. Wszystko, czego się dotychczas dowiedzieliśmy o liczbie elektronów dyspersyjnych, o częstości ich drgania własnego, nie wyłączając nawet i tego, czego się ewentualnie z badań nad absorbcyą dowiedzieć zdołamy o czynniku dysypacyjnym w równaniu drgania elektronu, ma charakter ogólnikowych tylko wskazówek lub domysłów. Produkcyjnym stanie się niewątpliwie ten zasób wiedzy wówczas dopiero, gdy zdobędziemy dość prosty, a zarazem do wytłómaczenia zawiłych zjawisko elektro- i magneto-optycznych nadający się model atomu.

[1]) Gouy, Ann. de Chim. et. de Phys. **18**, str. 70 (1879).
[2]) C. Schaefer, Ann. d. Phys. **41**, str. 866 (1913).

WITOLD RYBCZYŃSKI.

Spółczesne teorye powstawania promieni Röntgena.

Les théories modernes relatives à l'origine des rayons Röntgen.

§ 1. Teorya elektromagnetyczna. Podział promieni röntgenowskich.

Niebawem po zdumiewającem odkryciu Röntgena, Stokes[1] w Anglii i Wiechert[2] w Niemczech rozwinęli teoryę, według której promienie röntgenowskie są drganiami elektromagnetycznemi, zawdzięczającemi swą energię przeobrażeniu energii kinetycznej cząsteczek katodowych, zatrzymanych nagle przez substancyę antikatody.

Teorya ta znalazła szereg potwierdzeń, ale równocześnie podległa znacznym modyfikacyom. Ch. Barkla[3] zauważył, że promienie röntgenowskie wtórne składają się z dwojakiego rodzaju drgań: spolaryzowanych i niespolaryzowanych. Następnie Stark[4] wykazał, że tę samą własność posiadają i promienie główne. Barkla w następujący sposób wykonał swe doświadczenia nad polaryzacyą promieni wtórnych. Wiązkę promieni głównych rzucił na ściankę węglową. Jak wiadomo, ciało pod wpływem promieni röntgenowskich staje się samo źródłem promieni t. zw. wtórnych. Z tych wybrał Barkla taką wiązkę, której oś była prostopadła do kierunku promieni głównych. Wiązka wtórna padała znów na płytkę węglową, która pod jej wpływem wysyłała promienie trzeciorzędne. Z tych wyodrębnił pęk, którego oś była prostopadła do osi wiązki wtórnej i badał jego natężenie za pomocą zdolności jonizacyjnej. W ten sposób zmierzył natężenie promieni trzecio-

[1]) Proceedings of the Cambridge Phil. Soc. **9**, (1896).
[2]) Abh. phys. ök. Ges. Königsberg (1896).
[3]) Nature (1904), Phil. Transactions **24** (1905).
[4]) Phys. Zeitschr. **10** (1909).