

Народный Комиссариат Здравоохранения

Том I

Выпуск V—VI

# ИЗВЕСТИЯ

## ФИЗИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

ПРИ

МОСКОВСКОМ НАУЧНОМ ИНСТИТУТЕ

И

## ИНСТИТУТА БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ПРИ

НАРОДНОМ КОМИССАРИАТЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

П. П. ЛАЗАРЕВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА 1921

Печатание окончено 1 апреля.

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ:

<i>Стр.</i>	<i>Строка.</i>	<i>Напечатано:</i>	<i>Должно быть:</i>
169	13 снизу	—	K—коэф. теплопроводности
—	10 "	сфере	сфере
—	5 "	$\frac{du}{dr} = \lambda r f(r) e + x \frac{d^2u}{dr^2}$	$\frac{du}{dr} = \beta r f(r) e + x \frac{d^2u}{dr^2}$
170	13 сверху	$(r - 2nr - r')^2$	$(r - 2uR - r')^2$
—	10 снизу	2bx	2bR
172	12 сверху	необычайности	необходимости
197	15 "	$\left(m - \frac{\alpha^2}{2}\right)^2$	$\left(m - \frac{\alpha_2 l}{2}\right)^2$
213	2 "	$\frac{V_2}{T^2}$	$\frac{V_z}{T_2}$
214	3 "	$\frac{V_2}{T^2}$	$\frac{V_z}{T_2}$
215	10 "	$r^2$	$r'^2$
—	— "	$\rho^2$	$\rho$
216	6 "	$\alpha_m$	$a_m$
—	5 снизу	HN	hv
242	9 сверху	не намагничена	намагничена

Том I.

Выпуск V и VI.

# ИЗВЕСТИЯ

## ФИЗИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

ПРИ

МОСКОВСКОМ НАУЧНОМ ИНСТИТУТЕ

И

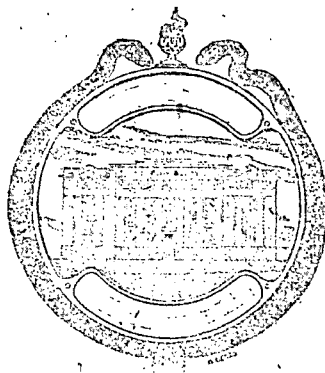
ИНСТИТУТА БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ПРИ

НАРОДНОМ КОМИССАРИАТЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ.

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

П. П. ЛАЗАРЕВА.



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА 1921.



## О законе слияния мельканий при периферическом зрении в монохроматическом свете.

М. Поликарпов.

Исходя из общих представлений квантовой теории возбуждения *И. П. Лазарев*<sup>1)</sup> теоретически показал, что для слияния мельканий при периферическом зрении должно удовлетворяться следующее соотношение:

$$(n - n_0) \sqrt{n^2 + \alpha_2^2} = 2\pi\alpha_1 k J M C \dots \dots \dots (1)$$

где  $n = 2\pi N$ ,  $N$  — наблюдаемое число мельканий;  $n_0 = 2\pi N_0$  и  $N_0$  — предельное число мельканий при рубежном по яркости освещении;  $\alpha_2$  — коэффициент, характеризующий скорость удаления продуктов реакции;  $\alpha_1$  — постоянная фотохимической реакции, текущей в пигменте глаза;  $k$  — коэффициент абсорбции;  $J$  — яркость света;  $C$  — концентрация пигмента и  $M$  — постоянная.

Для центрального зрения соотношение (1) упрощается вследствие малости  $\alpha_2$ :

$$n(n - n_0) = B J \dots \dots \dots (2)$$

где  $B$  — постоянная.

Экспериментально этот закон слияния мельканий для периферического и центрального зрения в *белом свете* был проверен *И. П. Лазаревым*<sup>2)</sup> и совпадение теории и опыта получилось достаточно хорошим. По предложению *И. П. Лазарева* мною была предпринята проверка этого закона в *монохроматическом свете* для *центрального зрения*<sup>3)</sup>, и закон оказался справедливым. Настоящее исследование имеет целью поверить то же соотношение для *периферического зрения в монохроматическом свете*.

Метод и расположение приборов в общих чертах был тождественен с методом, уже примененным мною в предыдущей работе<sup>4)</sup>. Лучи от штифта Nernst'a  $N$  концентрировались на щели коллиматора спектроסקопа.

Перед щелью коллиматора помещался диск  $D$  с 4-мя вырезами по  $45^\circ$  каждый, прикрепленный к оси мотора, скорость вращения которого точно регулировалась реостатом с подвижным контактом. Число оборотов диска определялось при помощи велосипедного счетчика, прикрепленного к оси мотора. В фокальной плоскости спектроסקопа получался спектр длиной около 3 см. и из него при помощи щели  $E_1$  (шириною в 1 мм.) можно было вырезать пучек монохроматических

лучей. Длина волны соответствующего участка спектра определялась путем сравнения с источником монохроматических лучей (бунзеновская горелка, в пламя которой вводились соли  $Na$ ,  $Li$  или  $Ta$ ). Для работы с периферическим зрением щель коллиматора закрывалась целой серией пластинок матового или молочного стекла; таким образом можно было добиться того, что отдельные цвета спекта переставали наблюдаться, как таковые, — весь спектр делался бесцветным, существовало только различие в яркости в различных участках спектра. При этом максимум яркости, находящийся обычно в желтозеленой части спектра, перемещался в зеленую часть.

На прозрачном экране  $E_2$  получалось при помощи линзы увеличенное изображение „фокальной“ щели, где оно и рассматривалось. При начале опытов глаз после продолжительного пребывания в темноте подвергался „вторичной адаптации“ <sup>5)</sup> в течение 10 минут. Пуская в ход диск, наблюдатель ускорял его при помощи реостата до тех пор, пока мелькания исчезали. Таким образом находилось  $N$ .

Яркость света  $J$  изменялась уменьшением или увеличением ширины щели коллиматора. Для определения яркости  $J$  матовые стекла коллиматора удалялись, и к щели в экране  $E_1$  придвигался линейный термоэлемент *Rubens'a*. Помещая термоэлемент сначала в монохроматические лучи, а затем в радиацию черного тела (при  $100^\circ$ ), можно было узнать в абсолютной мере количество энергии, падающей на термоэлемент <sup>6)</sup>. Избирательное поглощение матовых и молочных стекол, которые закрывали щель коллиматора при наблюдении мельканий при периферическом зрении, измерялось при помощи спектрофотометра *König-Martens'a*. Зная избирательное поглощение стекол и распределение энергии в спектре без них, можно легко было получить относительную яркость  $J$  света, падающего в глаз.

Результаты опытов собраны в следующих 3-х таблицах для различных длин волн  $\lambda$  спектра ( $535\mu$ ,  $589\mu$ ,  $671\mu$ ) „при вторичной адаптации“  $T = 10$  мин.;  $N_0$  определялось отдельно при очень слабом освещении и поверялось путем графической интерполяции. Яркость света  $J$  выражена в  $\frac{gr. cal.}{cm^2. sec.}$ .  $\alpha_2 = 9,75$  взято из работы П. П. Даварова <sup>7)</sup>.

Таблица I.

$\lambda = 535\mu$ (зелен.); $T = 10$ мин.; $N_0 = 8,7$					
$N$	10,8	11,6	13,2	14,3	15,0
$J$	750	1010	1680	1960	2430.10 <sup>-10</sup>
$(n - n_0) \sqrt{n^2 + \alpha_2^2}$	893	1326	2324	3169	3320
$(n - n_0) \sqrt{n^2 + \alpha_2^2}$	1,2	1,3	1,3	1,6	1,5
$J$					

Таблица II.

$\lambda = 589\mu\mu$  (желт.);  $T = 10$  мин.;  $N_0 = 9,1$

$N$	10	11,1	11,8	13,3
$J$	1700	3100	5200	$7500 \cdot 10^{-10}$
$(n - n_0) \sqrt{n^2 + \alpha^2}$	389	919	1269	2396
$\frac{(n - n_0) \sqrt{n^2 + \alpha^2}}{J}$	0,23	0,29	0,24	0,31

Таблица III.

$\lambda = 671\mu\mu$  (красн.);  $T = 10$  мин.;  $N_0 = 5,6$

$N$	8,8	9,3	10,0	11,1
$J$	4700	6000	7600	$8600 \cdot 10^{-10}$
$(n - n_0) \sqrt{n^2 + \alpha^2}$	1117	1435	1785	2474
$\frac{(n - n_0) \sqrt{n^2 + \alpha^2}}{J}$	0,23	0,23	0,24	0,28

Из таблиц видно, что величина  $\frac{(n - n_0) \sqrt{n^2 + \alpha^2}}{J}$  сохраняет в пределах погрешностей постоянное значение, как это и следует из теории П. П. Лазарева.

Настоящая работа выполнена в Институте Биологической Физики.

Приношу глубокую благодарность академику П. П. Лазареву за предложение темы и руководство работою, ассистенту института Н. К. Щодро за ценные указания и советы при выполнении работы; Institut Solvay de physique за средства, переданные в распоряжение П. П. Лазарева для научных работ.

1) П. Лазарев. „Изв. Физ. Инст.“ при М. Н. И. Том I, вып. I, р. 9 и р. 11.

2) Ibid.

3) М. Поликарпов. „Изв. Физ. Инст.“ при М. Н. И. Том I, вып. 2, р. 85.

4) Ibid.

5) Я. Шехтман. „Изв. Физ. Инст.“ при М. Н. И. Том I, вып. 2, р. 97.

6) П. Лазарев. Выцветание красок и пигментов и видимом спектре. Москва, 1911.

7) П. Лазарев. Исследования по полной теории возбуждения. Москва, 1916. Часть I, р. 99.

Также П. Лазарев. Приложение № 5 к „Временнику“ Общ. им. Х. С. Леденцова.

## О распространении химических реакций в виде волн в связи с распространением возбуждения в нервном волокне.

П. Лазарев.

В предыдущих работах <sup>1)</sup> мною было показано, что если допустить, что у простейших животных распространение возбуждения зависит от переноса соли диффузией, то получаются результаты, достаточно хорошо согласующиеся с действительностью, при чем скорость распространения возбуждения достигает величины порядка миллиметра в мин. Мы можем получить значительное увеличение этой скорости, создавая на границе пониженой среды химическую реакцию, выделяющую ионы. Как было отмечено мною позднее <sup>2)</sup>, этой модели распространения возбуждения соответствует распространение возбуждения у более высоко организованных животных. Имеется ли возможность свести процессы распространения возбуждения в нервах на чисто химический процесс, — этот вопрос являлся в высшей степени важным, и в настоящей статье мы постараемся более обстоятельно, чем в первой статье (Известия Физ. Инст. М. Н. И. стр. 15, 1919), выяснить условия возможности такого процесса. Мы будем допускать, что процесс должен иметь характер волны, при чем он не должен показывать затухания, как это наблюдается при распространении возбуждения в нерве; кроме того процесс должен соответствовать определенной химической реакции, скорость которой должна быть получена из уравнения распространения волны, если предположить, что градиент концентрации в среде, представляющей нерв, равен нулю и система однородна. В этом случае полученная связь концентрации  $C$  и времени  $t$  и дает то, что называется уравнением реакции. Поставленным условиям задачи может удовлетворить уравнение

$$\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = A \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + B(C - C_0) \dots \dots \dots (I)$$

где,  $A$ ,  $B$  и  $C_0$  постоянные, член с  $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  характеризует диффузионный процесс, а член с  $(C - C_0)$  — скорость возникающей в нервном волокне химической реакции. Уравнение (I), принимаемое нами за уравнение распространения химической волны в нервных отростках, нарочно нами принимается в форме, близкой к волне акустической, так как кинематические свойства волн возбуждения, распространяющихся вдоль нерва, весьма близки к упругим волнам, что позволило некоторым авторам (напр. *Sutherland'y*) считать, что волна возбуждения прямо представляет упругую волну в тонких трубках.

Взятое в виде гипотезы уравнение движения процесса изменения концентрации в нерве должно нам дать при дальнейшем анализе свой-



ства тех реакций, которые могут этому уравнению удовлетворить. Для интегрирования уравнения (I) мы допустим, что исходным началом реакции в nerve есть реакция в нервной клетке, протекающая, как показывает ряд наблюдений, как наших, так и других авторов, периодически с определенным периодом, и, следовательно, мы будем представлять, что реакция в первом отростке является последовательной реакцией, вызванной колебаниями концентраций веществ, полученных при возбуждении центра. Мы сделаем простейшее допущение, что реакция в клетке, помещенной в начале координат (при  $x = 0$ ), течет по уравнению

$$\left. \begin{aligned} C &= C_0 \sin nt + C_1 \\ \text{при чем } C_1 &> C_0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (II)$$

Если сравнить волну, получаемую в химической системе, представляющей нерв и уравнение (I) при условии (II) с акустической волной мы должны сказать, что нервная клетка дает вибрации, соответствующие движениям источника звука, приводящего окружающую среду в вынужденные колебания. Эти вопросы граничных условий у меня не были точно указаны в первой статье, и я предполагал их ясными для лиц, знакомых с физиологической деятельностью центров.

Однако, как справедливо указал мне А. Н. Крылов, в той форме, как вопрос был трактован в первой статье, он мог повести к ряду недоумений, и я пользуюсь случаем и разбираю все детали явления у границы среды подробно, причем приношу благодарность А. Н. Крылову, указавшему мне на недоумения, которые могли возникнуть по поводу первой статьи (Изв. Физич. Инст. М. Н. И. р. 15. 1919).

Как интеграл уравнения (I), удовлетворяющий условиям (II), мы можем взять выражение  $C = C_0 \sin (nt + Mx) + C_1$ , где  $M$  постоянная. Отсюда имеем:

$$C_1 = C_0' \text{ и } M = \pm \sqrt{\frac{n^2 + B}{A}}$$

Таким образом интеграл уравнения (I), удовлетворяющий пограничным условиям, есть

$$C = C_0 \sin \left( nt \pm \sqrt{\frac{n^2 + B}{A}} \cdot x \right) + C_1$$

и, следовательно, концентрация распространяется в виде волны со скоростью

$$v = \frac{x}{t} = \frac{n}{\sqrt{\frac{n^2 + B}{A}}} = \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{1 + \frac{B}{n^2}}}$$

при большом  $n$  скорость приближается к величине  $\sqrt{A}$ .

Посмотрим, каково уравнение реакции, которая допускает существование волны. Под уравнением реакции нужно подразумевать дифференциальное уравнение течения процесса при допущении существования однородности среды, когда в данное время все точки реагирующей среды имеют одну и ту же концентрацию принимающего участие в реакции вещества.

В этом случае дифференциальное уравнение (I), в котором  $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$ ,

переходит в такое:  $\frac{d^2 C}{dt^2} = B(C - C_0)$ , а это уравнение равносильно уравнению

$\frac{dC}{dt} = \sqrt{B}(C - C_0)$ , так как из этого последнего уравнения

прямо получается, что  $\frac{d^2 C}{dt^2} = \sqrt{B} \frac{dC}{dt}$  и следовательно  $\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = B(C - C_0)$ .

Мы видим, что уравнение реакции есть  $\frac{dC}{dt} = \sqrt{B}(C - C_1) = \alpha(C - C_0)$ ,

где  $\alpha$  постоянная. Это допущение о ходе реакции и было сделано мною в предыдущей статье, помещенной в Изв. Физич. Инст. М. Н. И. (Т. 1, вып. 1, стр. 16. 1919).

1) P. Lazareff Pflüger's Archiv. 135 p. 202—1910.

2) П. Лазарев журнал Р. Ф. Х. О., часть физич. 43 p. 157—1911.

(Поступила в редакцию 15 сентября 1920 г.).

### К вопросу о числе излучающих атомов разных размеров в газообразном водороде, рассматриваемом с точки зрения Вольфовской модели атома.

П. Лазарев.

Как показывают работы Вольфа <sup>1)</sup> размеры атома водорода определяются радиусом  $a$  электрона, движущегося вокруг центрального ядра так:

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \tau^2 \dots \dots \dots (I)$$

$h$  есть Планк'овская постоянная,  $m$  масса электрона,  $e$  его заряд и  $\tau$  целое число от 1 до  $\infty$ , представляющее порядок устойчивой орбиты электрона. Если у нас имеется только один атом, то его размеры определяются формулой (I) и эти размеры произвольны. Как легко понять, если имеется ряд атомов, испытывающих соударения, то размер орбит электронов не может превосходить известного предела благодаря вза-

ипному влиянию полей. И опыт показывает на самом деле, что, согласно серии Balmer'a, в которой имеются члены с  $\tau$ , изменяющимся от 3 до 15, орбиты электронов имеют размеры

$$\begin{aligned} \text{от } 2a &= 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ с/м. } (\tau = 1), \\ \text{до } 2a &= 247,5 \cdot 10^{-8} \text{ с/м. } (\tau = 15) \end{aligned}$$

Орбиты больше этой последней, невозможны из за столкновений атомов и взаимного влияния полей. Разрежение газа должно увеличивать максимальные размеры атомов, и в звездных спектрах действительно найдены спектральные линии водорода, указывающие на существование атомов с орбитой электрона порядка 33. Интересным представляется определение относительного числа атомов, принимающих участие в излучении газа и имеющих орбиты электронов разного порядка.

Как известно, Bohr показывает, что излучение происходит в водороде, когда электрон перескакивает с одной устойчивой орбиты порядка  $\tau$  на другую устойчивую же орбиту порядка  $\tau_1$ , причем световая энергия, излучаемая при таком перескакивании, равна  $q = h\nu$ , где  $\nu$  число колебаний, даваемое излучаемой линией, а  $q$  определяется соотношением

$$q = \frac{2\pi^2 me^4}{k^2} \left( \frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{\tau^2} \right) \dots \dots \dots (II)$$

Если в газе имеется  $N$  атомов, дающих за единицу времени при перескакивании электрона с  $\tau$  орбиты на  $\tau_1$  орбиту излучение с длиной волны  $\lambda$  (число колебаний  $\nu$ ), то световая энергия, излучаемая газом за единицу времени, будет равна

$$E = qN$$

Так как  $q = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ , где  $c$  скорость света, то

$$E = \frac{Nhc}{\lambda} \text{ или } N = \frac{E\lambda}{hc}$$

Если назвать через  $N_{max}$  и  $(E\lambda)_{max}$  максимальные значения  $N$  и  $E\lambda$ , то

$$\frac{N}{N_{max}} = \frac{E \cdot \lambda}{(E \cdot \lambda)_{max}} \dots \dots \dots (III)$$

Таким образом, зная в абсолютных единицах количества энергии определенных спектральных линий  $E_1, E_2, \dots$  и им соответствующие длины волны  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ , можно найти относительные количества

$N$  в долях максимальной величины  $n$ , следовательно, распределение излучающих атомов по отдельным категориям.

В настоящей работе нами определены относительные количества атомов, у которых электроны соскакивают с третьей, четвертой и пятой орбит на вторую, давая излучение 3 первых линий серии Balmer'a, имеющих длины волн, равные 656, 486 и 434  $\mu$ . Для нахождения энергии определенной спектральной линии, спектр водорода в Гейслеровской трубке сравнивался спектрофотометрически с яркостью Непнер'овской лампы, для которой распределение энергии в спектре было изучено Angström'ом. Зная относительную яркость линии  $J_0$  и энергию, соответствующую радиации той же длины волны в лампе Непнер'a  $J_H$ , мы получаем относительное значение  $E$  равное  $J_0 J_H$ . Умножая  $J_0 J_H$  на соответствующее значение  $\lambda$ , мы находим относительное значение  $N$ , которое, будучи разделено на  $(J_0 J_H \lambda)_{max}$ , дает  $N$  в долях максимальной величины, принятой за единицу.

Гейслерова водородная трубка питалась большим индуктором с газовым прерывателем Арех. Прерываемый ток подбирался такой силы, чтобы яркость освещения поля спектрофотометра König-Martens'a была удобна для фотометрирования.

Трубка располагалась параллельно щели спектрофотометра и при помощи линзы проектировалась на одну щель; против другой щели располагалась призма с полным внутренним отражением, посылавшая в эту вторую щель лучи от лампы Непнер'a.

Ниже в таблице I приведены полученные результаты, причем  $\tau$  обозначает порядок орбиты, с которой соскакивает электрон на вторую орбиту.

ТАБЛИЦА I

$\lambda$	$\tau$	$J_0$	$\frac{N}{N_{max}}$
656	3	0.448	1.000
486	4	2.231	0.251
434	5	4.203	0.175

Из приведенных измерений видно, что в светящейся под влиянием электрического разряда Гейслеровой трубке, наполненной водородом, большинство электронов, создающих излучение, перескакивает с третьей орбиты на вторую. Число электронов, соскакивающих с четвертой орбиты на вторую, составляет всего только 25% этой первой величины  $n$ , наконец, число электронов, перескакивающих с пятой орбиты на вторую, составляет только 17%.

Таким образом по мере удаления от ядра число перескакивающих электронов уменьшается. Интересным представляется изучение дальнейших членов серии Balmer'a, а также изучение серии Lyman'a.

которая обуславливается перескакиванием электронов на первую орбиту.

Первая из этих задач намечена к исследованию в Физическом Институте.

В заключение приношу благодарность В. П. Лазареву за выполнение фотометрирования и помощь в расчетах.

1) N. Bohr. Philos. Mag. 26 p. 1 и 416 1913.

(Поступила в редакцию 1 октября 1920 г.).

## Исследования по ионной теории возбуждения органов чувств.

Статья первая.

П. Лазарев.

### § 1. Об ионной теории периферического зрения.

В моих предыдущих работах<sup>1)</sup> мне удалось показать, что процессы периферического зрения могут быть сведены к явлениям раздражения нервных окончаний в сетчатке ионами, выделяющимися из зрительного пурпура при фотохимическом процессе в нем.

Реакция в пурпуре предполагается двоякая; во первых, реакция на свету течет по уравнению.

$$\frac{dC_1'}{dt} = \alpha_1 k J C - \alpha_2 C_1' \dots \dots \dots (I)$$

$C_1'$  — концентрация продуктов распада, пропорциональная концентрации ионов,  $C$  — концентрация зрительного пурпура,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — постоянные реакции световой ( $\alpha_1$ ) и темновой ( $\alpha_2$ ), уводящей продукты распада,  $k$  коэффициент абсорпции и  $J$  яркость света.

В темноте должна течь реакция восстановления зрительного пурпура по уравнению.

$$\frac{dC}{dt} = \alpha_3 (C_0 - C) \dots \dots \dots (II)$$

где  $C_0$  и  $\alpha_3$  постоянные.

Легко получить, пользуясь вышеприведенными уравнениями, условия для стационарного состояния, при чем приходится иметь в виду, что состояние восстановления пурпура (II) имеет неизмеримо медленный характер по отношению к установлению состояния при освещении сетчатки, так что, если мы имеем сетчатку, из которой удален осве-

щением пурпур и  $C = 0$ , то восстановление происходит на основании (II) по закону

$$C = C_0 (1 - e^{-\alpha_3 T}) \dots \dots \dots (III)$$

и мгновенное значение  $C$ , изменяющееся чрезвычайно медленно, со временем, дается уравнением III.

Так как установившееся состояние при освещении сетчатки наступает в чрезвычайно короткое время, в течение которого  $C$  не успевает заметно измениться, то, полагая  $\frac{dC_1'}{dt} = 0$ , находим для установившегося состояния при освещении постоянным светом

$$C_1' = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} k J C.$$

Подставляя в это выражение значение  $C$  из (III), имеем

$$C_1' = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} k J C_0 (1 - e^{-\alpha_3 T}) \dots \dots \dots (IV)$$

Это уравнение показывает, что, если глаз освещать смешанным светом, разрушившим зрительный пурпур, и дать затем пурпuru постоянно восстанавливаться, то в каждый данный момент  $T$  концентрация полученных при действии света продуктов распада  $C_1'$  определяется уравнением (IV).

Здесь мы не делаем никакого предположения о связи  $C_1'$ ,  $C$  и  $C_0$  в фотохимической реакции. При этом допускается, что исчезновение ионов происходит при реакции чрезвычайно быстро и дается уравнением (I), при чем, если  $J = 0$ , то

$$-\frac{dC_1'}{dt} = \alpha_2 C_1'$$

Чтобы иметь возможность интегрировать уравнение (I), можно поступать разными способами, и мы в дальнейшем приведем возможные гипотезы, которые при этом приходится сделать.

Можно просто предположить, что уравнения I и II совместны, и тогда легко найти интеграл уравнения (I).

Проще всего допустить, что при реакции восстановления (II) всегда  $C_0 - C = C_1'$ , тогда

$$\frac{dC}{dt} = \alpha_3 C_1'$$

С другой стороны, взяв производную (I), имеем

$$\frac{d^2 C_1'}{dt^2} = \alpha_1 k J \frac{dC}{dt} - \alpha_2 \frac{dC_1'}{dt}$$

или, подставляя значение  $\frac{dC}{dt}$ , имеем

$$\frac{d^2 C'}{dt^2} + \alpha_2 \frac{dC_1'}{dt} - \alpha_1 \alpha_3 k J C_1' = 0$$

Интеграл этого уравнения есть

$$C_1' = C_0' e^{\left(-\frac{\alpha_2}{2} \pm \sqrt{\frac{\alpha_2^2}{4} + \alpha_1 \alpha_3 k J}\right) t} \quad (V)$$

где  $C_0'$  постоянная.

Корень необходимо брать со знаком минус, иначе получается, что при  $J=0$  концентрация  $C_1'$  не изменяется, чего быть не должно, таким образом

$$C_1' = C_0' e^{-\left(\frac{\alpha_2}{2} + \sqrt{\frac{\alpha_2^2}{4} + \alpha_1 k J \alpha_3}\right) t} \quad (V_a)$$

Это уравнение однако не удовлетворяет действительности.

В самом деле, при рубезжном раздражении, когда  $C_1' = \text{Const} = m$ ,

$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \sqrt{\frac{\alpha_2^2}{4} + \alpha_1 k J \alpha_3}\right) t$  должно оставаться постоянным и равным  $m$ , так что  $J$  должно для получения едва заметного ощущения все время меняться по закону

$$J = \frac{\left(m - \frac{\alpha_2}{2}\right)^2}{\alpha_1 \alpha_3 k} \cdot \frac{1}{t^2} - \frac{\alpha_2^2}{4 \alpha_1 \alpha_3 k}$$

Между тем мы знаем, что порог получается постоянным в течение довольно продолжительного времени при постоянстве адаптации.

Приходится сделать иные гипотезы и прежде всего считать, что помимо процесса восстановления пурпура на свету, зависящего от члена  $\alpha_3 C_1'$  имеется процесс, текущий в темноте и выражаемый уравнением (II), при чем оба процесса независимы, и явление таково, что при полном отсутствии освещения коэффициент обратной реакции восстановления  $\alpha = \alpha_3$  в то время, как при свете даже самом слабом  $\alpha = \alpha_2$ ; мы можем представить такой случай, если положим

$$\alpha = \alpha_3 \varphi_1(J) + \alpha_2 \varphi_2(J) \dots (R)$$

при чем  $\varphi_1(J)$  и  $\varphi_2(J)$  удовлетворяют условиям:

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_1(J) = 0 \quad \text{при } J > 0 \\ \varphi_1(J) = 1 \quad \text{при } J = 0 \end{array} \right\} (A)$$

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_2(J) = 0 \quad \text{при } J = 0 \\ \varphi_2(J) = 1 \quad \text{при } J > 0 \end{array} \right\} (B)$$

Легко подыскать функции такого рода, практически выполняющие условия *A* и *B*. В самом деле, функция

$$\varphi_1(J) = e^{-\mu^2 J}$$

при бесконечно большом (практически весьма большом)  $\mu$  делается при  $J=0$  равной 1; при  $J$  большем нуля функция делается сколь угодно малой и следовательно удовлетворяет условию (*A*).

С другой стороны функция

$$\varphi_2(J) = 1 - e^{-\mu^2 J}$$

при тех же значениях  $\mu$  удовлетворяет условию *B*, обращаясь при  $J=0$  в нуль и при  $J > 0$ , делаясь близкой к единице. Функция  $\alpha$  (*B*) тогда получает вид

$$\alpha = \alpha_3 e^{-\mu^2 J} + \alpha_2 (1 - e^{-\mu^2 J}) = (\alpha_3 - \alpha_2) e^{-\mu^2 J} + \alpha_2.$$

Подбор функций  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  можно сделать рядом способов, как это, например, делается для функций, обладающих теми же свойствами при выводе уравнений диффракции.

(См. у Kirchhoff. Vorlesungen über mathem. Optik, p. 24 Leipzig 1891, также Н. в. Helmholtz. Vorlesungen über die elektromagnet. Theorie des Lichts p. 134. Leipzig und Hamburg 1897).

Изменение восстановления пурпура на свету и в темноте, происходящее от деятельности клеток, может зависеть от движения отростков клеток пигментного эпителия, от движения зерен пигмента и от освобождения под влиянием света в пигментных клетках веществ, ускоряющих или замедляющих процесс. Реакция на свету течет, таким образом, по уравнению

$$\frac{dC_1'}{dt} = \alpha_1 k J C - \alpha_2 C_1' \dots \dots \dots (I_a)$$

В темноте течет реакция

$$\frac{dC}{dt} = \alpha_3 (C_0 - C) \dots \dots \dots (II_a)$$

Относительно реакции, текущей по уравнению (*I<sub>a</sub>*) мы сделаем еще предположение, что  $C_1' + C = C_0'$ , где  $C_0'$  значение концентрации, которую мы можем считать в течение процесса освещения постоянной, и которая чрезвычайно медленно изменяется по уравнению (*II<sub>a</sub>*) в темноте.

Уравнения (*I<sub>a</sub>*) и (*II<sub>a</sub>*) при указанных гипотезах могут быть объединены, при чем быстро устанавливающийся процесс (*I<sub>a</sub>*) течет по уравнению

$$C_1' = \frac{\alpha_1 k J C_0'}{\alpha_1 k J + \alpha_2} \left[ 1 - e^{-(\alpha_1 k J + \alpha_2)t} \right] \dots \dots \dots (I_b)$$



Медленно текущий процесс восстановления пурпура в темноте дает после интегрирования (II<sub>a</sub>) в предположении, что при  $t=0$   $C_0' = C = 0$  для  $C = C_0'$  величину

$$C_0' = C_0(1 - e^{-\alpha_3 T}) \dots \dots \dots (II_b)$$

$T$  — время адаптации к темноте.

Уравнения (I<sub>b</sub>) и (II<sub>b</sub>) дают ответ на все вопросы теории периферического зрения и позволяют практически разрешить все задачи, поставленные опытом.

Так, например, при длительном действии света мы имеем по (I<sub>a</sub>)

$$C_1' = \frac{\alpha_1 k J C_0'}{\alpha_1 k J + \alpha_2}$$

и так как

$$C_0' = C_0(1 - e^{-\alpha_3 T}),$$

то после адаптации к темноте в течение времени  $T$  после яркого предварительного освещения концентрация  $C_1'$  равна

$$C_1' = \frac{\alpha_1 k J C_0}{\alpha_1 k J + \alpha_2} (1 - e^{-\alpha_3 T})$$

Если мы определяем порог раздражения, то  $J$  мало и  $C_1' = B$ , тогда

$$1 = \frac{\alpha_1 k J C_0}{\alpha_2 B} (1 - e^{-\alpha_3 T})$$

и чувствительность глаза  $E$ , равная  $\frac{1}{J}$ , представляется так:

$$E = \frac{1}{J} = \frac{\alpha_1 k C_0}{\alpha_2 B} (1 - e^{-\alpha_3 T}) \dots \dots \dots (VI)$$

Формула (VI) хорошо совпадает с опытом.

Для адаптации к свету мы имеем такие соотношения:

Если после полной адаптации к темноте, когда  $C_0' = C_0$  мы будем воздействовать светом в течение времени  $t$ , то количество продуктов распада зрительного пурпура  $C_1''$  выразится так:

$$C_1'' = C_0 \frac{\alpha_1 k J_1}{\alpha_1 k J_1 + \alpha_2} \left[ 1 - e^{-(\alpha_1 k J_1 + \alpha_2) t} \right]$$

Оставшееся количество пурпура есть

$$C_0 - C_1'' = C_0 \left\{ 1 - \frac{\alpha_1 k J_1}{\alpha_1 k J_1 + \alpha_2} \left[ 1 - e^{-(\alpha_1 k J_1 + \alpha_2) t} \right] \right\}$$

Если мы теперь дадим быстро вососаться ионам, раздражающим глаз, и будем определять чувствительность глаза, равную  $E = \frac{1}{J}$ , где  $J$  соответствующая порогу яркость света, то

$$E = \frac{1}{J} = \frac{\alpha_1 k}{\alpha_2 B} C_0 \left\{ 1 - \frac{\alpha_1 k J_1}{\alpha_1 k J_1 + \alpha_2} \left[ 1 - e^{-(\alpha_1 k J_1 + \alpha_2) t} \right] \right\}. \quad (\text{VII})$$

Если брать  $t$  достаточно большим при установившемся состоянии, то

$$E = \frac{\alpha_1 k C_0}{B} \cdot \frac{1}{\alpha_1 k J_1 + \alpha_2}$$

Если  $J$  достаточно велико, то  $E$  приблизительно равно  $E_1 = \frac{C_0}{B J_1}$  таким образом, получается соотношение, открытое нами раньше.

### § 2. Проверка результатов теории периферического зрения.

В последующем параграфе мы изложим результаты точных определений, выполненных по моему предложению Б. В. Дерягиным. Прежде всего мы приведем результаты исследования кратковременных освещений, позволяющих получить как это было обнаружено нами ранее,  $\alpha_2$ .

Для нахождения связи  $Jt$  и  $t$  Дерягин пользовался тем же методом, который был применен мной и Шехтманом. Результаты приведены в таблице I.

Таблица I.

$t$ сек.	$J$												$J$ сред.
0.011	290	340	300	350	390	400	350	490	390	380	400	340	368
0.022	305	300	280	260	285	360	300	300	250	250	300	300	291
0.033	305	250	260	300	260	310	250	230	195	195	270	270	258
0.067	210	250	200	200	200	310	200	150	180	195	240	150	207

Пользуясь этими данными, получалось значение  $Jt$ , которое одновременно вычислялось по линейной формуле  $Jt = 2,4 + 176 t = a + bt$ .

Таблица II.

$t$ сек.	$Jt$	$Jt$
	наб.	выч.
0.011	4.09	4.36
0.022	6.47	6.32
0.033	8.60	8.28
0.067	13.80	14.13

$\alpha_2$  определялось из формулы так:  $\frac{2b}{a} = \frac{2 \cdot 176}{2.4} = 147 = \alpha_2$ .

Сравнивая результаты для  $\alpha_2$ , полученные Шехтманом, мы находим, что  $\alpha_2$  у Шехтмана равна 163, то есть весьма близко к тому, что найдено Дерягиним.

В последнее время в измерениях, выполненных В. И. Федоровой, Б. В. Дерягиним, О. С. Познышевым, Е. С. Качауновым найден минимум  $Jt$ , соответственно  $t = 0.001$  или  $t = 0,0015$ . Существование минимума как показывает теория (См. P. Lasareff. Archives des Sciences physiques Vol. I fas. I p. 3. — 1918) может зависеть от того, что реакция в пурпуре ведет к появлению веществ, вызывающих вторую реакцию, дающую возбуждающие ионы. Для стационарных явлений теория и здесь остается неизменной.

Адаптация к темноте изучалась Дерягиним по тому же способу, как это сделано Шехтманом.

Если разложение зрительного пурпура полное, то спустя время  $T$  после затемнения глаза

$$E = E_0 \left( 1 - e^{-\alpha_3 T} \right)$$

где  $E_0$  чувствительность при  $T = \infty$

Если разложение пурпура неполное, то

$$E = E_0 \left( 1 - \beta e^{-\alpha_3 T} \right)$$

где  $\beta$  правильная дробь.

Результаты наблюдений произведены в таблице (III), при чем вычисленное  $E$  получено из формулы  $E = 3,5 - 2,8 e^{-0,05T}$ .

Наблюденное значение  $E$  получено, как среднее из 20 отсчетов, сделанных в течение 6 дней.

Т а б л и ц а III.

$T$ в мин.	$E$ пabl.	$E$ вычис.	
5	1,41	1,32	
10	1,73	1,80	
15	2,04	2,18	
20	2,45	2,47	$\alpha_3 = 0,05$ ( $t$ в мин.)
25	2,83	2,70	
30	2,29	2,87	$\alpha_3 = 0,00083$ ( $t$ в сек.)
35	2,73	3,01	
40	3,17	3,12	
50	3,38	3,27	
60	3,35	3,36	
70	3,83	3,42	
80	3,49	3,45	
90	3,46	3,47	

Как видим, у Дерягина величина, вычисленная из опыта, также хорошо совпадает с теорией, как и у Шехтмана.

$\alpha_3$  у Дерягина, как мы видели, равна 0,05.

$\alpha_3$  у Шехтмана было определено от 0,03 до 0,04.

Уравнение адаптации к свету имеет по теории вид:

$$\frac{E}{E_0} = 1 - \frac{\alpha_1 k J}{\alpha_1 k J + \alpha_2} \left[ 1 - e^{-(\alpha_1 k J + \alpha_2)t} \right] = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 k J + \alpha_2} + \frac{\alpha_1 k J}{\alpha_1 k J + \alpha_2} \cdot e^{-(\alpha_1 k J + \alpha_2)t}$$

или

$$\frac{E}{E_0} = A + (1 - A)e^{-\lambda t}$$

где

$$A = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 k J + \alpha_2} \quad 1 - A = \frac{\alpha_1 k J}{\alpha_1 k J + \alpha_2} \quad \text{и } \lambda = \alpha_1 k J + \alpha_2$$

Опыты с адаптацией к свету велись следующим образом. Глаз в течение длительного времени (от 1 до 3 часов) адаптировался в темноте. Затем при помощи адаетометра, у которого выдвигением поглощающих экранов была достигнута максимальная яркость света, освещающего стекло, при помощи раздвижения щели, получалось освещение глаза различной яркости, которое в относительных единицах выражалось так: 0,02, 0,5, 1,0, 4,0, 10,0 и соответственно каждой яркости находился ход для  $E$  и подбирались значения  $A$ ,  $(1 - A)$  и  $\lambda$ .

Результаты приведены в таблице IV. Величины  $\frac{E}{E_0}$  наблюдаемые, взяты как среднее из 20 наблюдений, при чем в течение одного дня сделано было от 3 до 6 наблюдений.

Т а б л и ц а IV.

		$t$	$\frac{E}{E_0}$ набл.	$\frac{E}{E_0} = 0,75 + 0,25e^{-0,021t}$
I.	$J = 0,02$	10	0,950	0,952
		20	0,888	0,914
		30	0,901	0,883
		40	0,864	0,858
		50	0,846	0,837
		60	0,825	0,821
		120	0,758	0,770

		$t$	$\frac{E}{E_0}$ набл.	$\frac{E}{E_0} = 0,54 + 0,46e^{-0,033t}$
II. $J = 0,5$	{	10	0,813	0,870
		20	0,774	0,777
		30	0,732	0,710
		40	0,688	0,662
		50	0,700	0,628
		60	0,605	0,603
		120	0,527	0,549
		180	0,532	0,541

		$t$	$\frac{E}{E_0}$ набл.	$\frac{E}{E_0} = 0,50 + 0,50e^{-0,046t}$
III. $J = 1,0$	{	10	0,739	0,816
		20	0,698	0,699
		30	0,626	0,626
		40	0,633	0,579
		50	0,556	0,550
		60	0,570	0,535
		120	0,492	0,502

		$t$	$\frac{E}{E_0}$ набл.	$\frac{E}{E_0} = 0,294 + 0,706e^{-0,076t}$
IV. $J = 4,0$	{	10	0,618	0,624
		20	0,457	0,448
		30	0,342	0,366
		40	0,335	0,328
		50	0,316	0,310
		60	0,302	0,301
		90	0,295	0,295

		$t$	$\frac{E}{E_0}$ набл.	$\frac{E}{E_0} = 0,208 + 0,792e^{-0,09t}$
V. $J = 10$	{	10	0,480	0,531
		20	0,318	0,340
		30	0,264	0,261
		40	0,245	0,230
		50	0,221	0,217
		60	0,212	0,212

Таким образом мы видим, что общая связь  $\frac{E}{E_0}$  и  $t$  соответствует вполне теории. Для дальнейшей проверки теории необходимо исследо-

вать связь  $A$ ,  $(I-A)$  и  $\lambda$  как они находятся из опыта и как они получаются по теории.

По теории  $\frac{1}{A} = \frac{\alpha_1 k J + \alpha_2}{\alpha_2}$  и  $\lambda = \alpha_1 k J + \alpha_2$ , то есть  $\frac{1}{A}$  и  $\lambda$  пропорциональны и  $A\lambda = \alpha_2$ .

Таблица V.

$J$	$A$	$\frac{1}{A}$	$\lambda$ наб.	$\lambda = 0.020 \frac{1}{A}$	$\lambda A = \alpha_2$
0.02	0.75	1.33	0.021	0.026	0.0157
0.5	0.54	1.85	0.033	0.037	0.0178
1.0	0.50	2.00	0.046	0.040	0.0230
4.0	0.294	3.4	0.076	0.068	0.0224
10.	0.208	4.8	0.090	0.096	0.0188
					сред. 0.0195

Как видим,  $\lambda$  и  $\frac{1}{A}$  связаны пропорциональностью и  $\alpha_2$ , которое выражает коэффициент скорости, обратной реакции восстановления пурпура, остается в пределах погрешности постоянным.

Далее, по теории  $\lambda$  и  $J$  должны быть линейно связаны, при чем связь должна выражаться формулой (при  $\alpha_2 = 0.02$ )

$$\lambda = \alpha_1 k J + \alpha_2 = 0.020 + B J$$

где  $B$  постоянная; мы полагаем  $B$  равной 0.009, тогда  $\lambda$  набл. есть  $\lambda$ , взятая из таблицы V, и  $\lambda$  выч. есть  $\lambda = 0.02 + 0.009 J$ .

Таблица VI.

$J$	$\lambda$ набл.	$\lambda$ вычис.
0.02	0.021	0.020
0.5	0.033	0.025
1.0	0.046	0.030
4.0	0.076	0.060
10.0	0.090	0.120

Таким образом связь  $\lambda$  и  $J$  является достаточно хорошо установленной.

Как можно было видеть из опытов Шехтмана и опытов Дерягина, с кратковременным освещением после адаптации в 60 мин.,  $\alpha_2$  получает значение от 147 (Дерягин) до 163 (Шехтман). Мы имеем в этом случае темное состояние сетчатки, когда пигмент вполне удаляется в пигментные клетки и отростки пигментных клеток, заходящие между палочками, свободны от пигмента. В этом случае восстановление пигмента происходит с огромною скоростью, характеризуемую величинами  $\alpha_2 = 147$  или  $\alpha_2 = 163$ .

Если вызвана слабая адаптация к свету, как это сделано в наших опытах, то отростки отчасти заполняются пигментом, и если на восстановление пурпура это движение может оказывать влияние путем выделения веществ, ускоряющих или замедляющих процесс,  $\alpha_2$  должно изменяться, и мы из таблиц видим, что  $\alpha_2$  резко уменьшается до  $\alpha_2 = 0.02$ , если вызвана слабая адаптация к свету. Если адаптация к свету вызвана очень большая, то естественно ожидать еще большего уменьшения  $\alpha_2$ , и в этом случае реакция восстановления, характеризуемая коэффициентом  $\alpha_2$ , должна делаться еще более медленной и приближается к реакции восстановления пурпура с коэффициентом  $\alpha_3$ , получающейся после сильного освещения. Мы действительно наблюдаем, что после воздействия сильного света, например, от ярко освещенного лампой куска бумаги, стоящей на близком расстоянии от исследуемого глаза, когда отростки пигментных клеток должны быть почти сплошь заполнены пигментом, коэффициент восстановления пурпура, равный после долгого пребывания в темноте 147 (при изучении кратковременного освещения) переходит в весьма малый коэффициент восстановления пурпура  $\alpha_3$ , равный 0.00083 у Дерягина и 0.00067 у Шехтмана (время выражается в секундах).

Из сказанного легко видеть, что, ослабляя яркость радиации, вызывающей адаптацию к свету, можно ожидать получить увеличение  $\alpha_3$ , и это замечается на следующей таблице, где приведены (для Б. В. Дерягина) данные адаптации к темноте, после полной адаптации к темноте и затем освещения глаза светом яркости  $J$ , изменявшейся от очень большей яркости, когда  $\alpha_3$  должно быть наименьшим, до малой предельной яркости, когда  $\alpha_3$  максимально. При опытах предварительная адаптация к темноте продолжалась 60 мин. Значения  $E$  получены из 50 наблюдений.

Т А Б Л И Ц А VII.

$J = \infty$

$J = 10$

(освещенный ярко лист бумаги)

$J = \infty$			$J = 10$		
$t$	$E_{набл.}$	$E_{вычисл.} = 125(1 - e^{-0.138t})$ $\alpha_3 = 0.138$	$t$	$E_{набл.}$	$E_{вычисл.} = 9.7 - 8.5e^{-0.16t}$ $\alpha_3 = 0.16$
0	0.0	0.0	0	0.90	1.2
5	60.2	62.4	5	6.71	5.87
10	96.7	93.5	10	8.15	7.98
15	107.3	109.2	15	8.97	8.93
20	113.5	117.3	20	9.61	9.35
25	118.5	121.0	25	9.29	9.55
30	121.2	123.0	30	9.78	9.63
35	124.3	124.0			

$J = 4$			$J = 1$			$J = 0.1$		
$t$	$E_{наб.}$	$E_{выч.} = 9 - 7.3e^{-0.2t}$ $\alpha_3 = 0.2$	$t$	$E_{наб.}$	$E_{выч.} = 10.2 - 7.7e^{-0.25t}$ $\alpha_3 = 0.25$	$t$	$E_{наб.}$	$E_{выч.} = 11 - 6.e^{-0.3t}$ $\alpha_3 = 0.3$
0	1.59	1.7	0	2.22	2.50	0	4.17	5.00
5	6.47	6.31	5	8.44	7.99	5	10.27	9.66
10	8.40	8.01	10	9.16	9.57	10	10.92	10.7
15	8.51	8.63	15	9.76	10.02	15	11.34	10.98
20	8.40	8.87	20	9.61	10.15	20	10.68	10.98
25	8.97	8.95	25	10.57	10.19	25	11.51	11.00
30	9.09	8.98	30	10.81	10.20	30	10.75	11.00

как видим,  $\alpha_3$  закономерно изменяется, причем это изменение для  $J$  от 0.1 до 10.0 следует закону  $\alpha_3 = \alpha + Be^{-\mu J}$ , где  $\alpha$ ,  $B$  и  $\mu$  постоянные.

### Т А Б Л И Ц А VIII.

$J$	$\alpha_{3наб.}$	$\alpha_3 = 0.153 + 0.14 \cdot e^{-0.3J}$
0.1	0.30	0.29
1.0	0.25	0.26
4.0	0.20	0.20
10.0	0.16	0.16

Таким образом изменение  $\alpha_3$  такое, как мы предполагали, т. е.  $\alpha = \alpha_2 + (\alpha_3 - \alpha_2)e^{-\mu J}$ . Однако нельзя на основании полученного материала судить, можно ли получить и дальнейшее возрастание  $\alpha$ , доводящее ее до величины  $\alpha_2 = 147$  ( $tb$  сек.), полученной при кратковременных раздражениях, пока не будут сделаны опыты с очень длительной адаптацией к темноте. Во всяком случае необходимо отметить, что на основании формулы, приведенной выше для изменения  $\alpha_3$  с яркостью света, процесс изменения  $\alpha_3$  имеет пределы 0.15 ( $J = \infty$ ) и 0.29 ( $J = 0$ ). При слабом освещении  $\alpha_3$  больше и оно уменьшается при увеличении освещения, а так как с изменением освещения связано перемещение темного пигмента к палочкам и оно больше, когда свет сильнее, то можно с некоторою вероятностью заключить, что приближение пигмента к палочкам уменьшает  $\alpha_3$  и следовательно замедляет новообразование пигмента.

#### § 3. О вкусовой адаптации.

Как было показано мной (Изв. Физ. Инст. т. I, вып. II, стр. 39. 1920 г.) вкусовая адаптация следует тем же законам, как и зрительная,

$$E = E_0 (1 - e^{-\alpha_3 T}),$$

где  $\alpha_3$  коэффициент восстановления вкусовоуствительного вещества.



Интересно было далее произвести опыты с адаптацией определенными классами веществ близкого вкуса, доводя адаптацию до предела, так чтобы вслед за адаптацией  $E$  было весьма близко к 0. Изучая далее восстановление со временем, мы должны получить одну и ту же кривую, если для измерения величины  $E$  (где  $E = \frac{1}{C_2}$ ,  $C_2$  концентрация вкусового вещества, напр. сахара, при пороге ощущения) применяется одно и то же вещество.

Для опытов, выполненных *В. В. Ефимовым* после сильной предварительной адаптации растворами в одном случае сахара, в другом равно сладкого раствора сахарина, изучалось восстановление, определяемое растворами сахара, которые брались в рот из заранее приготовленных растворов. Для этого определялось время  $t$ , когда раствор давал определенный вкус. Связь  $E$  со временем найдена одна и та же, как это видно на таблице.

Т А Б Л И Ц А IX.

Адаптация сахарином ( $E$ определяется растворами сахара).			Адаптация сахаром ( $E$ определяется растворами сахара).		
$t$	$E_{наб.}$	$E_{выч.} = 11.5 (1 - e^{-0.16t})$	$t$	$E_{наб.}$	$E_{выч.} = 11.5 (1 - e^{-0.16t})$
1.5	4	2.5	1	2	1.7
4.5	6	2.5	2	4	3.1
7.5	8	8.05	5	6	6.4
16.5	10	10.6	7	5.7	7.7
48	12.5	11.5	9	8	8.8
			13	10.5	10.0
			17	8.9	10.8
			19	10.0	11.0
			22	11.1	11.2
			37	11.7	11.5
			40	12.1	11.5

§ 4. О действии средств, расширяющих сосуды на органы чувств.

По теории периферического зрения и слуха уравнения кинетики этих двух процессов по форме тождественны, при чем и самый механизм реакции аналогичен, так что свет и звук играют одну и ту же роль, создавая реакцию, скорость которой пропорциональна поглощенной энергии (световой и звуковой).

Чувствительность органа при установившемся состоянии равна

$$E = \frac{\alpha_1 k \mathcal{O}}{\alpha_2 B}$$

где  $\alpha_1$  коэффициент прямой реакции (световой, звуковой),  $\alpha_2$  коэффициент реакции восстановления вещества,  $k$  коэффициент поглощения,  $C$  концентрация чувствительного вещества и  $B$  постоянная.

Если мы будем изменять кровенаполнение в органах, вызывая прилив крови на периферию, то  $\alpha_2$  должно изменяться, между тем как  $\alpha_1$ ,  $k$ ,  $C$  и величина  $B$ , характеризующая начальную рубежную концентрацию, должны оставаться постоянными. С увеличением  $\alpha_2$   $E$  должно падать, и наоборот. Естественно ожидать, что одни и те же воздействия и на слух и на зрение должны вызывать одни и те же изменения в чувствительности, и мы приведем ниже наблюдения порога чувствительности при периферическом зрении и при слухе, выполненные рядом моих сотрудников.

Нужно при этом отметить, что уже ранее мной в Известиях Академии Наук было экспериментально показано, что при кратковременных раздражениях глаза  $\alpha_2$  меняется, если исследуемый субъект вдыхает *amylum nitrosum*.

При этом вдыхание *amylī nitrosi* всегда увеличивало  $J$  и следовательно уменьшало чувствительность  $E$ .

В настоящей статье мы приведем наблюдения Б. В. Дерягина, выполненные по моему предложению для длительного освещения, при чем чувствительность определялась адатометром и была равна  $E = \frac{1}{J}$ , где  $J$  яркость света, измеренного по шкале адатометра в относительных единицах. Наблюдения сделаны после 100 мин. адаптации к темноте.  $J$  и  $E$  взяты как средние из 100 наблюдений.

Таблица X.

		$J$	$E$
до вдыхания	} <i>amyl.</i>	171.4	0.00583
после вдыхания		187.5	0.00533
спустя сутки	} <i>nitros.</i>	171.65	0.00582
после вдыхания			

Уменьшение чувствительности равно в нашем случае 8,7%.

Совершенно такие же изменения протекают и в органе слуха, и чувствительность его при действии *amylī nitrosi* также падает, только это падение гораздо значительнее.

Для определения относительной чувствительности уха применялся телефон, включенный в цепь с подобранными емкостью и самоиндукцией; цепь телефона индуктивно связывалась с цепью колебаний, содержащей емкость и самоиндукцию настроенной в резонанс с первой, а также с периодом питающего переменного тока от генератора не затухающих колебаний<sup>2)</sup>.

В цепь телефона включался термоэлемент, связанный с гальванометром, позволявшим определять относительную силу звука, даваемого телефоном  $U$ , из измерения силы тока.

Телефон имел малую чувствительность; его отверстия закрывались слоем ваты и прикрывались пластинкой с малым отверстием, через которое звук попадал в ухо наблюдателя, помещающегося на расстоянии  $R$  (в метрах) от телефона.

Сила тона в телефоне и, следовательно, сила звука в нем регулировалась реостатом, находящимся в руках наблюдателя. Наблюдатель мог периодически замкнуть ток, получая звук, и снова его разомкнуть.

Результаты наблюдений, приведенные в таблице XI, определялись как среднее из 10—30 отсчетов, при чем для  $U$  без вдыхания обычно брались 10 отсчетов.

Число колебаний звука  $N$  измерялось аппаратом Quincke

$U_0$  и  $E_0$  означают  $U$  и  $E$  без вдыхания *ampli nitrosi*  
 $U_1$  и  $E_1$  означают  $U$  и  $E$  после вдыхания " "

Таблица XI.

(Наблюдатель П. Н. Великов).

$U_0$	$U_1$	$E_0$	$E_1$	$N$
8.5	1±.3	0.118	0.070	1020
242.7	289.3	0.00412	0.00346	1050
75.7	234.4	0.0132	0.00426	1000

В дальнейшем мы приведем таблицы ослабления чувствительности для разных наблюдателей в разное время.

Вдыхание производилось 2—3 раза в течение опыта по капле.

Таблица XII.

Наблюдатели	$\frac{U_1}{U_0}$	дата наблюдения	
В. С. Шустов.	0.73	29 мая	1920 г.
	0.67	3 августа	" "
	0.55	6 "	" "
Г. С. Васильев.	0.33	2 "	" "
	0.58	4 "	" "
	0.51	7 "	" "
М. Я. Крафт.	0.81	6 июня	" "
	0.75	5 августа	" "

Как видно, чувствительность при действии *amyl nitrosi* изменяется как у глаза, так и у уха в одном направлении, доказывая, что предположения, сделанные об аналогиях в механизме процессов зрения и слуха, достаточно обоснованы.

Конечно, в изложенном случае возможны и изменения чувствительности центров, которые могут принимать участие в процессе. Эту рода изменения изучаются в настоящее время в Институте Биологической Физики.

В заключение приношу благодарность П. Н. Беликову, Б. В. Деягину, В. В. Ефимову, Г. С. Васильеву, М. Я. Крафту и В. С. Шустову за выполнение наблюдений.

---

1) P. Lasareff. Pflüger's Archiv 154 p. 459—1913, 155 p. 310—1914.

P. Lasareff. Recherches sur la théorie ionique de l'excitation p. 95—117. Moscou, 1918.

2) П. Беликов. Извест. Инст. Био-Физ. т. I, вып. III, p. 103.

(Поступила в редакцию 1 окт. 1920 г.).

---

## Об одном типе атомного резонатора..

### С о о б щ е н и е I.

*А. Предводителев.*

(Доложено в Институте Биологической Физики Ц. К. З. 14 мая 1920 г.).

Простейший тип атомного резонатора с квазиупругой связью (упругий резонатор) оказывается совершенно непригодным для объяснения целого ряда оптических явлений.

Явления флюоресценции, фотоэлектрического эффекта и фотохимических реакций не укладываются в дифференциальные уравнения движения упругого резонатора.

Далее в теории теплового излучения упругий резонатор, действующий на электромагнитных основаниях, по общему прочно установившемуся мнению, не может привести к правильной формуле распределения энергии по спектру черного тела. Только упругий планковский резонатор, действующий вопреки законам электродинамики (непрерывно поглощает и порциями, квантами излучает), дает верную картину теплового излучения. Огромный ряд бесспорно положительных результатов, полученных из квантовой теории теплового излучения не только для перечисленных выше оптических явлений, но и для всех почти областей физики и химии,—все-таки не примиряет теоретическую мысль с указанной особенностью в излучении планковского резонатора.

Мысль, что законы электродинамики приблизительно точны и не применимы к системам атомных размеров, встречает сочувствие лишь у немногих ученых.

Сам *Планк* скорее склонен думать, что скачок от электромагнитной теории теплового излучения *Рэля-Джинса* к квантовой теории происходит не потому, что электродинамика дошла до границ своего применения, а потому, что мы не знаем еще законов взаимодействия отдельных резонаторов, а вместе с тем и природы квазиупругих сил. Весьма вероятно, опыты исследований в этом направлении несколько сгладят противоречия теории *Планка* с классической электродинамикой.

Однако нужно заметить, в литературе эта мысль просачивается с крайним трудом; отчасти, быть может, потому, что общая электродинамическая постановка вопроса очень сложна.

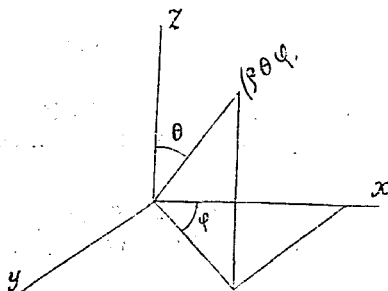
*П. Лебедев* в своей работе „о подемоторном взаимодействии электромагнитных резонаторов“ и кн. *Голицын* в работе „о природе молекулярных сил“— ясно очертили путь, по которому, на основах электродинамики, следует идти в вопросе о происхождении связей в молекулярном или атомном резонаторе. Эти связи обусловлены силами механического, электростатического и электродинамического происхождения и никаких других сил, как например, квазиупругих сил дисперсионного типа, повидимому, нет.

Ниже делается попытка несколько ближе проследить поведение такого неупругого резонатора.

§ 1. Представим себе ящик неправильной формы с идеально отражающими стенками.

Пусть в некоторый момент в направлении оси *X-ов* пущена плоская электромагнитная волна спусоидального типа. Тогда через некоторое время эта волна превратится в излучение, которое приблизительно геометрически можно охарактеризовать тем, что в любой точке ящика конец вектора Пойтинга описывает в пространстве петли весьма сложного вида. Эти петли за конечный, правда очень большой, промежуток времени почти сплошь заполняют область, ограниченную максимальным значением вектора Пойтинга. Поместим в поле такого излучения резонатор, состоящий из положительного ядра и электрона.

Пусть центр ядра совпадает с началом декартовой системы координат (см. черт. 1), а центр электрона определяется величинами  $\rho$ ;  $\Theta$ ;  $\varphi$ , где  $\rho$ — радиус вектор;  $\Theta$ — угол, составляемый радиусом вектором с осью *z-ов*;  $\varphi$ — угол между осью *x-ов* и проекцией радиуса вектора на плоскость *xy-ов*.



Черт. № 1.

Всегда мыслимо, не нарушая общности задачи, из всех возможных начальных движений <sup>1)</sup> электрона выбрать только такие, для которых мгновенное вращение его вокруг ядра допускает для проекции скорости на ось  $x$ -ов выражение:

$$\rho\omega \cos\varphi \cos\theta$$

где  $\omega$  мгновенная угловая скорость электрона. Указанное выражение в виду отсутствия ясной картины в движении конца вектора Поиттинга, есть неопределенная функция времени. Электрон, имея начальное движение, вообще говоря, не вполне следует за движением конца вектора Поиттинга. Допустим, что это запаздывание в движении электрона относительно конца вектора Поиттинга таково, что выражение:

$$\rho\omega \cos\varphi \cos\theta \cdot t \dots \dots \dots (1)$$

( $t$ —время) есть медленная функция времени. Следовательно, функция (1) за некоторый достаточно большой интервал времени  $\Delta t$  медленно растёт или медленно убывает.

Условие (1) несомненно значительно суживает нашу задачу, но за то оно позволяет вести расчеты в совершенно элементарной форме.

Мы спрашиваем себя, при каких условиях наш резонатор при вышеуказанных связях может находиться в термодинамическом равновесии с только что описанным полем при ограничении (1) в начальном движении электрона.

§ 2. Если принять, что плоская волна для данного мгновения задана видом

$$E_z = E_0 \sin(2\pi\nu t - \psi) \dots \dots \dots (2)$$

то дифференциальное уравнение движения для ядра в отсутствии электрона, пренебрегая членом с затуханием, напишется:

$$\frac{d^2z_1}{dt^2} = \frac{e}{m_1} E_0 \sin(2\pi\nu t - \psi) \dots \dots \dots (3)$$

Дифференциальное уравнение движения для электрона в отсутствии ядра, принимая во внимание принцип *Допплера*, напишется:

$$\frac{d^2z_1}{dt^2} = \frac{e}{m} E_0 \sin \left[ 2\pi\nu \left( 1 + \frac{\rho\omega \cos\varphi \cos\theta}{c} \right) t - \psi_1 \right] \dots \dots \dots (4)$$

Интегрируя уравнения (3) и (4) один раз по времени при ограничениях прошлого параграфа, будем иметь следующие скорости соответственно для ядра и электрона:

<sup>1)</sup> Т.-е. таких, которые возможны в отсутствии диффузного поля.

$$\left. \begin{aligned} V_z' &= - \frac{e E_0}{m_1 2\pi v} \cdot Cs (2\pi vt - \psi) \\ V_z &= + \frac{e E_0}{m 2\pi v} Cs \left[ 2\pi v \left( 1 \pm \frac{q\omega Cs\varphi Cs\theta}{c} \right) t - \psi_1 \right] + V_{oz} \end{aligned} \right\} \dots (5)$$

где  $V_{oz}$  — компонента на ось  $Z$ -ов скорости начального движения электрона.

Начальная скорость ядра положена равной нулю.

§ 3. Связи, которым подчиняется движение ядра и электрона, должны удовлетворять следующим условиям:

А. Среднее значение за интервал времени  $\Delta t$  полного кинетического потенциала равно потенциальной энергии резонатора, т.-е.

$$T = m \frac{v^2}{2} + m \frac{v_o^2}{2} + m_1 \frac{v_1^2}{2} - \frac{e^2}{c^2} \cdot \frac{v \cdot v_1}{\rho} Cs\gamma = + \frac{e^2}{\rho} \dots (6)$$

В. Динамическое равновесие резонатора поддерживается кулоновой силой, амперовой силой и центробежной силой, т.-е.

$$\frac{\partial T}{\partial \rho} = \frac{e^2}{\rho^2} \dots (7)$$

Интервал времени  $\Delta t$  определяется начальными движениями электрона и лежит в границах условия (1) первого параграфа.

§ 4. Среднее значение во времени живой силы ядра определяется интегралом:

$$\begin{aligned} \frac{m_1 v_z'^2}{2} &= \frac{m_1}{2} \cdot \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t + \Delta t} \frac{e^2}{m_1^2} \cdot \frac{E_0^2}{4\pi^2 v^2} Cs^2 (2\pi vt - \psi) dt = \\ &= \frac{e^2}{m_1} \cdot \frac{E_0^2}{16\pi^2 v^2} = \frac{e^2}{m_1} \cdot \frac{U}{2\pi v^2} \end{aligned}$$

где  $U = \frac{E_0^2}{8\pi}$ .

Такое же выражение даст магнитный вектор поля ящика, поэтому окончательно имеем для живой силы ядра:

$$\bar{T}_1 = \frac{e^2}{m_1} \cdot \frac{U}{\pi v^2} \dots (8)$$

Пользуясь теоремой о средних значениях, мы можем вычислить соответствующий интеграл для электрона:

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \frac{e^2}{m^2} \frac{E_0^2}{4\pi^2 r^2} Cs^2 \left[ 2\pi v \left( 1 \pm \frac{\rho \omega C \varphi Cs \Theta}{C} \right) t - \psi_1 \right] dt = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{U}{2\pi v^2}$$

Окончательно будем иметь:

$$\overline{T^2} = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{U}{\pi v^2} + \frac{mv_0^2}{2} \dots \dots \dots (9)$$

§ 5. Среднее значение во времени электрокинетического потенциала вычисляется по формуле:

$$\overline{T}_3' = \frac{e^2}{c^2} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} v \cdot v_1 Cs \gamma dt.$$

В нашем случае  $Cs\gamma = -1$ , поэтому

$$\overline{T}_3' = \frac{e^2}{c^2} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{m_1} \frac{E_0^2}{4\pi^2 v^2} Cs \left[ 2\pi v \left( 1 \pm \frac{\rho \omega Cs \varphi Cs \Theta}{c} \right) t - \psi \right] Cs (2\pi vt - \psi) dt$$

Применяя теорему средних значений, получим:

$$\overline{T}_3' = \frac{e^2}{m_1} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{U}{c^2 \pi v^2} \cdot \frac{1}{\rho} Cs \left[ \frac{2\pi v \overline{\rho \omega Cs \varphi Cs \Theta} \Delta t}{C} \right],$$

если отбросить величину  $\psi_1 - \psi$ , как весьма малую. Удвоивая это выражение, получим окончательно значение электрокинетического потенциала среднего во времени:

$$\overline{T}_3 = \frac{e^2}{m_1} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{U}{c^2 \pi v^2} \cdot \frac{2}{\rho} Cs \left[ \frac{2\pi v \overline{\rho \omega Cs \varphi Cs \Theta} \Delta t}{c} \right] \dots \dots \dots (10)$$

Вероятность соотношения (10), как не трудно понять, определится выражением:

$$\frac{dv}{v} = \frac{\overline{a^2 Cs \Theta da \bar{d} \bar{\Theta} d\varphi}}{4/3 \pi a_m^3}$$

где  $a_m$  — наибольшее значение, которое может принимать величина:

$$\frac{2\pi v \overline{\rho \omega} \Delta t}{c}$$



Отсюда среднее значение электрокинетического потенциала по пространству будет:

$$\begin{aligned} \overline{T_3} &= \frac{e^2}{m_1} \cdot \frac{e^2}{m} \frac{U}{c^2 \pi v^2} \frac{2}{\rho} \iiint C_s \left[ \frac{2\pi v \overline{\rho \omega} C_s \overline{\rho} C_s \overline{\Theta} \alpha \Delta t}{C} \right] \frac{a^2 da d\varphi d\Theta C_s \Theta}{4/3 \pi a^3 m} = \\ &= \frac{e^2}{m_1} \frac{e^2}{m} \cdot \frac{U}{c^2 \pi^2 v^2} \cdot \frac{12}{\rho} \cdot \frac{sn a_m}{a_m} \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

§ 6. На основании формул (8), (9) и (11) первое условие для связи нашего резонатора, распространенное на три степени свободы, можно написать, если  $U$  заменить через интенсивность поля ящика, припоминая, что для не поляризованного света

$$K_\nu = \frac{S}{2\pi}$$

где  $S$  значение вектора Пойтинга:

$$\frac{3e^2}{m_1} \frac{K_\nu}{c v^2} + \frac{3e^2}{m} \cdot \frac{K_\nu}{c v^2} + \frac{m v_0^2}{2} - \frac{36e^2}{m_1} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{K_\nu}{c^3 \pi v^2} \cdot \frac{sn a_m}{\rho a_m} = \frac{e^2}{\rho^2} \dots \dots \dots (12)$$

Второе условие напишется так:

$$\begin{aligned} &\frac{36e^2}{m_1} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{K_\nu}{c^3 \pi v^2} \cdot \frac{sn a_m}{\rho a_m} + \frac{36e^2}{m_1} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{K_\nu}{c^3 \pi v^2} \cdot \frac{sn a_m}{\rho a_m} \cdot \frac{\partial a_m}{\partial \rho} \\ &- \frac{36e^2}{m_1} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{K_\nu}{c^3 \pi v^2} \cdot \frac{C_s a_m}{\rho a_m} \cdot \frac{\partial a_m}{\partial \rho} = \frac{e^2}{\rho^2} - \frac{m v_0^2}{\rho} \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

Уравнения связей (12) и (13) допускают два возможных класса резонаторов. Для одного из них средний электрокинетический потенциал равен нулю; для другого удерживается при некотором постоянном значении. Для первого класса мы имеем условие:

$$sn a_m = 0 \dots \dots \dots (14)$$

Для второго—делением уравнения (13) на 12), находим:

$$tg a_m = a_m + h \dots \dots \dots (15)$$

§ 7. Для первого класса резонаторов уравнения связей (12) и (13) принимают следующий упрощенный вид:

$$\frac{3e^2}{m_1} \cdot \frac{K_\nu}{c v^2} + \frac{3e^2}{m} \cdot \frac{K_\nu}{c v^2} + \frac{m v_0^2}{2} = + \frac{e^2}{\rho} \dots \dots \dots (16)$$

$$- \frac{36e^2}{m_1} \frac{e^2}{m} \cdot \frac{K_\nu}{c^3 \pi v^2} \frac{C_s a_m}{\rho a_m} \cdot \frac{\partial a_m}{\partial \rho} = \frac{e^2}{\rho^2} - \frac{m v_0^2}{\rho} \dots \dots \dots (17)$$

Полагая, что первые два слагаемые левой части соотношения (16) малы по сравнению с последним, будем иметь следующее упрощенное соотношение силовой связи (17):

$$\frac{36e}{m_1} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{K_\nu}{c^3 \pi v^2} \cdot \frac{C s \alpha_m}{\rho \alpha_m} \cdot \frac{\partial \alpha_m}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho^2}$$

или, так как  $\frac{\partial \alpha_m}{\partial \rho} \cdot \rho = \alpha_m$ , то будет:

$$\frac{e}{m_1} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{36 K_\nu}{c^3 \pi v^2} \cdot C s \alpha_m = 1 \dots \dots \dots (18)$$

По смыслу этого выражения только следующие решения transcendентного уравнения

$$S n \alpha_m = 0$$

будут иметь значение для нашего резонатора:

$$\alpha_m = 2n\pi \dots \dots \dots (18_a)$$

где  $n$  целое число.

Следовательно выражение (18) переписывается окончательно так:

$$\frac{e}{m_1} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{36 K_\nu}{c^3 \pi v^2} = 1. \dots \dots \dots (19)$$

§ 8. Разрешая уравнение (19) относительно  $K_\nu$  будем иметь:

$$K_\nu = \frac{m_1}{e} \cdot \frac{m}{e} \cdot \frac{c^3 \pi v^2}{36}$$

Отсюда энергия, протекая через поверхность нашего резонатора за единицу времени, переписывается:

$$J_\nu = \frac{m}{e} \cdot \frac{m}{e} \cdot \frac{c^3 \pi^2 \cdot v^2 \cdot \rho^2}{9}$$

Если через  $\beta$  обозначить отношение энергии, излученной за один период времени, к энергии, протекающей через резонатор в тот же промежуток времени ( $\beta$ —атомный коэффициент поглощения), то будем иметь:

$$J'_\nu = \beta J_\nu \text{ или } J'_\nu = \frac{m_1}{e} \cdot \frac{m}{e} \cdot \frac{c^3 \pi^2 \rho^2 \beta v}{9} = h N \dots \dots \dots (20)$$

где

$$h = \frac{m_1}{e} \cdot \frac{m}{e} \cdot \frac{c^3 \pi^2 \rho^2 \beta}{9}$$

Очевидно, для резонатора данных размеров  $h$  есть величина постоянная.

§ 9. Подставляя в уравнение (18<sub>а</sub>) значение  $a_m$ , будем иметь:

$$v = n \frac{c}{\rho \omega \alpha \Delta t} = n v_0.$$

Мы видим, что  $v$  кратно некоторому  $v_0$ .

Если в нашем ящике имеется смешанное излучение, находящееся в термодинамическом равновесии с очень большим числом резонаторов, то для каждого из них энергия, выброшенная за период времени, будет управляться соотношением:

$$E = nhv_0.$$

Отсюда средняя энергия, приходящаяся на один резонатор, определяется формулой:

$$\bar{U} = \frac{\sum nhv_0 e^{-\frac{nhv_0}{\alpha T}}}{\sum e^{-\frac{nhv_0}{\alpha T}}} = \frac{hv_0}{e^{\frac{hv_0}{\alpha T}} - 1}. \quad (21)$$

§ 10. Опыт показывает, что величина  $h$  для резонаторов всех размеров остается величиной постоянной; поэтому атомный коэффициент поглощения будет наибольшим тогда, когда расстояние между электроном и ядром достигнет минимума. Эти соображения дают возможность получить для  $h$  такое выражение:

$$h = \frac{m}{e} \cdot \frac{m_1}{e} \frac{\pi^2 \cdot c^4}{9} \lim \beta q^2 = \frac{m}{e} \cdot \frac{m_1}{e} \frac{\pi^2 c^3}{9} q_0^2.$$

Минимальное расстояние между ядром и электроном порядка радиуса электрона, который задают от  $2 \cdot 10^{-13}$  до  $1,7 \cdot 10^{-13}$  см.

Полагая  $q_0 = 1,85 \cdot 10^{-13}$ ;  $\frac{c}{m} = 5,29 \cdot 10^{17}$ ;  $\frac{e}{m_1} = 2,9 \cdot 10^{14}$

Получим  $h = 6,606 \cdot 10^{-27}$ .

Эта неточность в величине  $h$  объясняется повидимому тем, что размеры электрона не вполне точно определены. Изменяя  $q_0$  только на  $0,01 \cdot 10^{-13}$  см., мы уже получим для  $h$  величину, близкую к истинной, именно:

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27}$$

Если нет грубых ошибок в построении теории нашего неупругого резонатора, то само собою понятно, что надлежащим подбором входящих в величину  $h$  констант можно получить и более точную величину.

(Поступила в редакцию 5 октября 1920 г.).

## К кинетике коллоидных и эмульсионных процессов.

В. В. Ильин.

(Доложено на коллоквиуме Научного Института 2 октября 1920 г.)

*Perrin*'ом <sup>1)</sup> для случая стационарного распределения частиц эмульсии или раствора было дано уравнение:

$$\frac{2}{3} W \log \frac{n_h}{n_0} = \varphi (A - \delta) g h \dots \dots \dots (1)$$

где  $h$  — высота слоя ( $h$  положительно в сторону возрастающих концентраций),  $n_h$  — число частиц в соответствующем слое,  $n_0$  — значение  $n_h$  для  $h = 0$ ,  $W$  — средняя энергия частицы;  $\varphi$  — объем каждой частицы;  $A - \delta$  разность плотностей частицы и окружающей среды;  $g$  — ускорение силы тяжести.

Во многих случаях представляется важным узнать число частиц  $n$  в определенном слое  $h$  и тогда, когда равновесие еще не установилось, когда эмульсия или раствор из состояния равномерного распределения гранул по всем высотам переходит в состояние равновесия, определяемого соотношением (1).

Решить этот вопрос можно, если исходить из предположения, что изменение числа частиц  $dn$  за время  $dt$  определяется уравнением

$$dn = \alpha_1 (a - n) dt - f(n) dt \dots \dots \dots (2)$$

где первый член выражает приток частиц за время  $dt$ , а второй — убыль за то же время;  $\alpha_1$  и  $a$  константы.

Если сделать простейшее предположение, что  $f(n) = \alpha_2 n$ , где  $\alpha_2$  — постоянная, то при условии для  $t = 0$   $n = n_0$ , где  $n_0$  начальная концентрация, получим интеграл уравнения (2) в виде:

$$n = \frac{\alpha_1 a - [\alpha_1 a - (\alpha_1 + \alpha_2) n_0] e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) t}}{\alpha_1 + \alpha_2} \dots \dots \dots (3)$$

Положив для  $t = \infty$ ,  $n = n_h$ , где  $n_h$  — значение концентрации на данной высоте  $h$  при равновесии, получим связь между  $a$  и  $n_h$ :

$$n_h = \frac{\alpha_1 a}{\alpha_1 + \alpha_2} \dots \dots \dots (4)$$

и соотношение (3) преобразуется в:

$$n = n_h - (n_h - n_0) e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) t} \dots \dots \dots (5)$$

которое и определяет зависимость  $n$  от времени  $t$ . В пределе для  $t = \infty$  уравнение (5) переходит в уравнение *Perrin*'а (1).

Полученное соотношение можно проверить методом <sup>2)</sup>, примененным мною для проверки закона *Perrin'a* (1).

Кроме самодовлеющего значения рассмотренное явление представляет интерес, как макроскопическая модель адсорпции.

<sup>1)</sup> Perrin, Ann. Ch. Phys. 18 (1909).

<sup>2)</sup> В. Ильин Ж. Р. Ф.-Х. О. 43 (1911) стр. 134. *Jlin.* Die Höheverteilung der Teilchen bei Brownschen Bewegung. Zt. phys. Chem. 87 (1914) p. 366.

(Поступила в редакцию 30 октября 1920 г.).

### К теории сорпционных явлений.

В. В. Ильин.

(Должено на коллоквиуме института Биологической физики Н. К. З. 25 сент. 1920 г.).

Сорпционные явления (*adsorption* и *absorption*) имеют большое значение как для физики и химии (поверхностная энергия, капиллярные силы), так и для биологии (явления усвоения тканями, роста и питания).

В общем случае, как показал ряд исследователей <sup>1)</sup>, *sorption*—явление сложное и может слагаться из адсорпции, абсорпции и химического взаимодействия.

#### 1. Течение адсорпции во времени.

Если исходить из простейшего случая, то можно считать, что изменение концентрации поглощенного вещества  $dc$  за время  $dt$  определяется соотношением:

$$dc = \varphi(N) dt - \psi(c) dt \dots \dots \dots (1)$$

где первый член представляет приток поглощаемого вещества в сорбенте,  $\varphi(N)$  —возрастающая функция  $N$ ,  $N$ —число свободных связей сорбента. Второй член уравнения дает убыль за то же время;  $\psi(c)$  —возрастающая функция  $c$ , где  $c$ —концентрация поглощенного вещества в сорбенте.

Проще всего предположить, что  $\varphi(N) = a(a-c)$ , где  $a$  и  $a$  константы, так как по мере хода процесса число свободных связей  $N$  убывает вследствие замещения их прибывающими молекулами  $c$ .  $\psi(c) = \beta c$ , где  $\beta$ —константа, так как убыль вещества можно считать пропорциональной концентрации этого вещества  $c$ .

При этих предположениях уравнение (1) переходит в:

$$dc = a(a - c) dt - \beta c dt \dots \dots \dots (2)$$

При пограничном условии для  $t=0$  и  $c=0$  интеграл уравнения (2)

$$C = \frac{\alpha \cdot a}{\alpha + \beta} \left[ 1 - e^{-(\alpha + \beta)t} \right] \dots \dots \dots (3) ^2$$

Для  $t = \infty$  имеем предельное значение для  $c$ , которое можно назвать сорбционной емкостью:

$$C_{\infty} = \frac{\alpha \cdot a}{\alpha + \beta} \dots \dots \dots (4)$$

И уравнение (3) может быть дано в виде:

$$C = c_{\infty} \left( 1 - e^{-kt} \right) \dots \dots \dots (5) ^3$$

формально совпадающее с уравнением мономолекулярной реакции <sup>4)</sup>  $k$  — константа.

Если продифференцировать  $c$ , получим значение для скорости адсорпции:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_{\infty} e^{-kt} \dots \dots \dots (6)$$

В некоторых случаях уравнение (5) хорошо выражает результаты опытов <sup>5)</sup>.

Во многих случаях нужно думать, что явление сорпции состоит из наложения процессов, каждый из которых совершается по уравнению (5). Раковский <sup>6)</sup> дает для оводнения коллоидов формулу

$$x = x_1 + x_2,$$

где  $x_1 = a_1 (1 - e^{-k_1 t})$  и  $x_2 = a_2 (1 - e^{-k_2 t})$ .

McCain <sup>7)</sup> считает, что адсорпция водорода углем состоит из конденсации на поверхности и из диффузии внутрь угля. Оказывается, что последний член с достаточной степенью точности может быть выражен соотношением:

$$Q = a \left( \frac{\pi^2}{8} - e^{-kt} \right),$$

т. е. функцией, течение которой подобно течению функции вида (5).

Наконец, Bergter <sup>8)</sup> для абсорпции воздуха углем дает эмпирическую формулу:

$$m' = m_1 \frac{t}{a + b} + m_2 \frac{t}{b + t},$$

которая может быть получена из суммы двух членов вида (5). Для азота *Bergter*'ом же дается эмпирическое соотношение:

$$m = m_0 \left( 1 - 0.95 e^{-3.5t} - 0.05 e^{-0.15t} \right)$$

## 2. Уравнение изотермы адсорпции.

Как показывает опыт, с увеличением концентрации адсорбируемого вещества вне адсорбента  $p$  увеличивается и сорпционная емкость  $c_\infty$ , при чем, повидимому, имеют значение не абсолютные значения  $p$  и  $c_\infty$ , а их отношение. Поэтому  $dc_\infty$  можно считать функцией  $\frac{c_\infty}{p}$ :

$$dc_\infty = F\left(\frac{c_\infty}{p}\right) dp \dots \dots \dots (7)$$

В простейшем случае:

$$dc_\infty = \gamma \frac{C_\infty}{p} dp \dots \dots \dots (8)$$

где  $\gamma$  — константа.

Интеграл этого уравнения:

$$C_\infty = \omega p \gamma \dots \dots \dots (9)$$

где  $\omega$  — новая константа. Это общеизвестное уравнение изотермы адсорпции <sup>9)</sup>.

Как известно, вместо (9) для изотермы адсорпции *Schmidt* <sup>10)</sup> дана эмпирическая формула:

$$\lg \frac{S}{S - c_\infty} - A c_\infty = kp, \text{ где } S, A \text{ и } k \text{ — константы.}$$

*Arrhenius* <sup>11)</sup> приходит к более сложному эмпирическому соотношению:

$$\frac{dC_\infty}{dp} = k \frac{S - c_\infty}{C_\infty^n}$$

## 3. Зависимость сорпционной емкости от температуры.

Связь  $c_\infty$  с абсолютной температурой  $T$  можно установить, если исходить из предположения, что изменения  $dC_\infty$  определяется уравнением:

$$dc_\infty = dA - bc_\infty dv \dots \dots \dots (10),$$

где  $dA$  — изменение  $c_\infty$ , зависящее от изменения с температурой молекулярных сил, а  $-bc_\infty dv$  зависит от изменения  $dv$  скорости молекул  $V$ . Так как  $dA$  можно считать равным 0, то интеграл уравнения (10):

$$c_\infty = c_0 e^{-\delta \sqrt{T}} \dots \dots \dots (11)$$

где  $c_0$  и  $\delta$  константы.

Для зависимости  $c_{\infty}$  от температуры *Freundlich* (12) дает эмпирическую формулу:

$$\log c_{\infty} = \log c_0 - \varepsilon T \dots \dots \dots (III)$$

С другой стороны *Eucken*'ом (13) выведено соотношение:

$$c_{\infty} = \frac{ae^{\frac{c}{T}}}{\mu^{\frac{c}{T}}}, \dots \dots \dots (I)$$

где  $a$ ,  $c$  и  $\mu$ —постоянные.

Нижеприводимые таблицы I, II, III и IV и график I дают представление о зависимости  $c_{\infty}$  от  $T$  (на графике I точки получены из

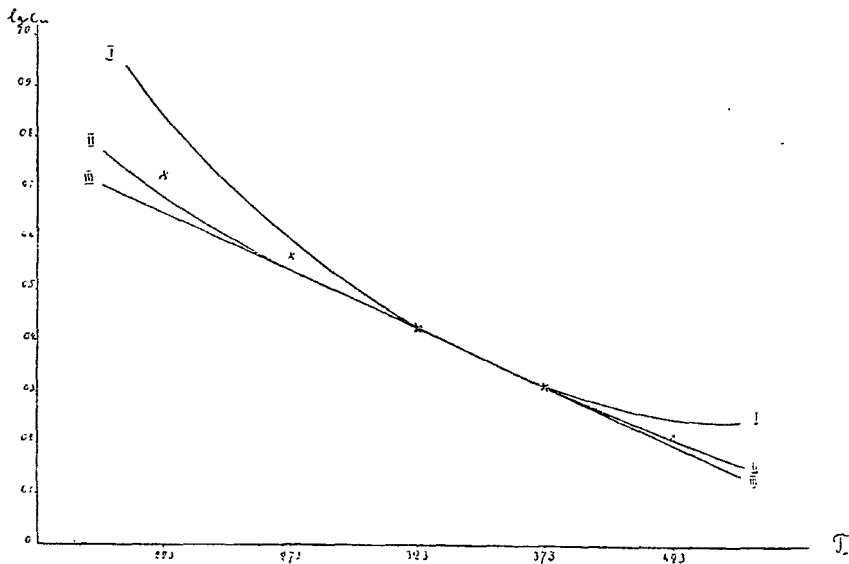


График I.

опыта, кривая I—по формуле *Eucken*'а, кривая II—по формуле (11) и кривая III—по формуле *Freundlich*'а).

ТАБЛИЦА I (график I).

Азот,  $lgr = 1.00$  (эмпир. данные из диссертации *Тимова*. Об адсорпции газов углем. Москва 1910).

T	(lg c <sub>∞</sub> ) наблюд.	lg c <sub>∞</sub> , вычисл. по формулам:		
		<i>Freundlich</i>	<i>Ильин</i> .	<i>Eucken</i>
223 <sup>0</sup>	0.73	0.66	0.68	0.84
273 <sup>0</sup>	0.57	0.54	0.54	0.60
323 <sup>0</sup>	0.43	0.43	0.43	0.43
373 <sup>0</sup>	0.32	0.32	0.32	0.32
423 <sup>0</sup>	0.22	0.20	0.21	0.25



ТАБЛИЦА II<sup>1)</sup>.

Аргон (I. F. Hofmayer).

T	(log c <sub>∞</sub> ) набл.	(log c <sub>∞</sub> ) выч. по форм:		откл. у Ильина	откл. у Eucken
		Ильин <sup>13)</sup>	Eucken		
373 <sup>0</sup>	0.30	0.29	0.32	+0.01	-0.02
351	0.46	0.45	0.46	+0.01	+0
321	0.67	0.68	0.66	-0.01	+0.01
273	1.09	1.10	1.08	-0.01	+0.01
194.7	2.04	1.85	2.28	+0.19	-0.24

ТАБЛИЦА III.

Углекислота (I. F. Hofmayer).

T	(log c <sub>∞</sub> ) набл.	(log c <sub>∞</sub> ) выч. по форм.		откл. у Ильина	откл. у Eucken
		Ильин	Eucken		
455	0.81	0.77	0.81	+0.04	+0
405	1.12	1.16	1.15	-0.04	-0.03
373	1.43	1.43	1.41	+0	+0.02
351	1.63	1.63	1.63	+0	+0
319	1.92	1.90	1.99	+0.02	-0.07

ТАБЛИЦА IV.

Водород (A. Titoff).

T	log (c <sub>∞</sub> ) набл.	log c <sub>∞</sub> выч. по формул.		откл. у Ильина	откл. у Eucken
		Ильин	Eucken		
353	-0.21	-0.21	-0.19	+0	-0.02
273	0.20	0.18	0.20	+0.02	+0
194	0.61	0.61	0.96	+0	-0.35

<sup>1)</sup> Van-Bemmelen, die Absorption, Dresden 1910.

Mc-Bain. Zt. phys. Ch. 68, 471 (1909) и др.

Löwenstein. Zt. anorg. Ch. 63, 69 (1909).

Раковский. К учению об адсорпции. Ж. Р. Х. О. 41 (1912) p. 836.

Шолов. Монография: Адсорпция электролитов и молекулярные силы, стр. 42.

Bergter. Ann. d. Ph. 37, 472 (1917).

Ogung. Adsorptionsverbindungen Ferri-arsenite. K-Zt. 22, 149 (1918).

<sup>2)</sup> Необходимость подчеркнуть, что  $a \neq c_{\infty}$  была указана мне на colloquium'e Физ. Института М. Н. И-та П. П. Лазаревым и Н. К. Шолов, которым приношу мою благодарность.

<sup>3)</sup> В общем случае K-функция температуры.

<sup>4)</sup> Freundlich. Kapillarchemie p. 113.

<sup>5)</sup> Giesen. Drud. Ann. 10, 838 (1903) и Freundlich loc. cit.

<sup>6)</sup> Rakowski. Zt. f. Chemie u. Industrie der Kolloide 1912, 11 p. 19.

7) Mc-Bain. Zt. Phys. Ch. 68 (1909) p. 477.

8) Bergter. Ann. d. Physik 37 (1912) p. 509.

9) Freundlich. Kappillarchemie p. 92.

10) Schmidt. Zt. Phys. Chem. 74 (1910) p. 716.

11) Arrhenius. Das Hauptgesetz der Adsorptionerscheinungen. Meddelanden Nobelinstitut Bd. 2 № 7 (1910).

12) Freundlich. Kapillarchemie p. 103.

13) Eucken. Berichte d. d. Phys. Ges. 1914, Heft. 7, p. 345.

14) Материалом для таблиц II, III и IV послужили эксперим. данные I. F. Homfray (Zt. Phys. Ch. 74, 1910, p. 128) и А. Titoff (Zt. Ph. Ch. 74, 641, 1910) перечисленные Eucken'ом, Ber. d. d. Phys. Ges. 1914 Н. 7, p. 353.‡

(Поступила в ред. 30 октября 1920 г.).

## Зависимость набухания животных и растительных тканей от температуры.

*В. В. Ильин.*

(Доложено на коллоквиуме Института Биологической Физики Н. К. З. 9 октября 1920 г.)

Адсорпция и абсорпция представляют большой интерес для биологии и физиологии, где эти явления, повидимому, обуславливают целый ряд процессов, как нормальных, так и патологических (рост, развитие, питание и набухание тканей, свертывание, выпадение коллоидов).

Зависимость количества поглощенного вещества  $C$  от времени  $t$  может быть представлена соотношением <sup>1)</sup>

$$C = C_{\infty} (1 - e^{-kt}) \dots \dots \dots (I)$$

где  $C_{\infty}$  значение  $C$  для  $t = \infty$ , а  $K$  — константа.

Сорпционная емкость (максимум набухания)  $C_{\infty}$  связана с абсолютной температурой  $T$  уравнением:

$$C_{\infty} = C_0 \cdot e^{-\delta \sqrt{T}} \dots \dots \dots (II)$$

или 
$$\log C_{\infty} = \log C_0 - \delta \sqrt{T} \log e \dots \dots \dots (III)$$

Уравнения эти были проверены мною на работах по абсорпции Giesen <sup>2)</sup>, Homfray <sup>3)</sup>, Тимова <sup>4)</sup>, Раковского <sup>5)</sup>, Bergter <sup>6)</sup>.

Настоящая работа имеет целью показать, что для случаев, исследованных Hauberrisser—Schönfeld и Серебровским, теми же уравнениями I, II, III определяется набухание животных и растительных тканей, а следовательно, и самое явление обуславливается общими физико-химическими причинами. Hauberrisser и Schönfeld <sup>7)</sup> изучали поглощение соединительной тканью быка физиологического раствора (Ringerlösung) и сыворотки (serum).

Таблица 1. содержит в строках с отметкой  $C$  exper. экспериментальные значения для поглощения  $C$  физиологического раствора в % начального веса, взятые из опытных кривых *Hauberrisser'a*, в строках с отметкой „по формуле I“—соответствующие значения  $C$ , вычисленные по формуле (I).

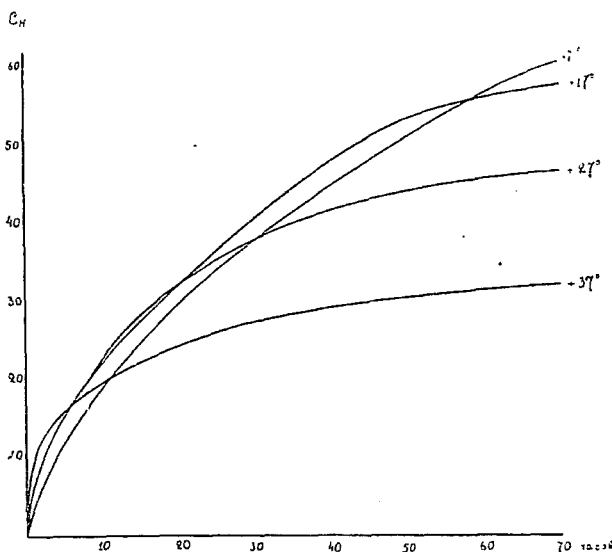


График 1.

Т А Б Л И Ц А 1 (график 1).

*Ringerlösung.*

Время, протекшее с начала поглощения, → в часах		10 ч.	20 ч.	30 ч.	40 ч.	50 ч.	60 ч.	70 ч.
Температура:								
37° C	$C$ exper.	19	25	29	30	31	32	33
	по форм. I.	17	25	29	31	32	33	33
27° C	$C$ exper.	24	33	39	43	46	47	47
	$C$ exper.	24	33	42	49	55	57	60
7° C	$C$ exper.	20	30	38	46	52	58	63
	по форм. I.	16	30	40	48	54	60	64

Согласно с опытом вполне хорошее.

Таблица 2 (график 2) дает зависимость максимума набухания  $C_{\infty}$  при абсорпции физиологического раствора от абсолютной температуры  $T$ . В столбце ( $\log C_{\infty}$ ) exper.  $C_{\infty}$  взяты из опытных кривых *Hauberrisser'a*. Когда эти кривые не дают maximum'a набухания, то  $C_{\infty}$  определялось по формуле

$$C = C_{\infty} (1 - e^{-kt}),$$

где  $C$  и  $K$  известны из опытных кривых.

В столбце ( $\log C_{\infty}$ ) по форм. III помещены соответствующие значения для  $\log C_{\infty}$ , вычисленные по формуле III.

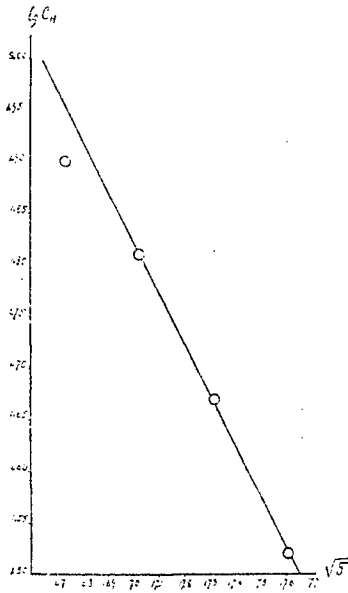


График 2.

Т А Б Л И Ц А 2 (график 2).

*Ringerlösung.*

$T$	$\sqrt{T}$	$K$	( $C_{\infty}$ ) эксп.	( $\log C_{\infty}$ ) эксп.	( $\log C_{\infty}$ ) по форме III.
280°	16.73	$\frac{0.01}{\log e}$	80	1.90	1.96
290	17.03	$\frac{0.016}{\log e}$	64	1.81	1.81
300	17.32	$\frac{0.025}{\log e}$	47	1.67	1.67
310	17.61	$\frac{0.032}{\log e}$	33	1.52	1.52

Согласие с опытом для  $\log C_{\infty}$  вполне хорошее, если принять во внимание ошибки наблюдения и то, что значения для  $C_{\infty}$  в некоторых случаях пришлось экстраполировать.

Интересно отметить, что если  $C_{\infty}$  с увеличением  $T$  уменьшается, то  $K$  с увеличением  $T$  увеличивается.

Таблица 3 даст для Ringerlösung пределы, в которых колеблются  $K$  и  $C_{\infty}$  для одной и той же температуры при вычислении по разным точкам одной и той же кривой.

ТАБЛИЦА 3.

*Ringerlösung*

$t = 310^0$		$t = 300^0$		$t = 290^0$		$t = 280$	
<i>Kloge</i>	$C_{\infty}$	<i>Kloge</i>	$C_{\infty}$	<i>Kloge</i>	$C_{\infty}$	<i>Kloge</i>	$C_{\infty}$
0.028	37	0.043	47	0.043	77	0.03	100
35	33	26		16	64	1	81
33	33	23		15	63	1	76
взято 0.032	32	взято 0.025		взято 0.016	64	взято 0.01	77
	33				65		79
взято 33				взято 64		взято 80	

Как видно из таблицы 3,  $K$ , вычисляемое по начальным точкам кривой, дает значительные отклонения и неправильный ход и поэтому ненадежно.

Таблицы 4, 5 и 6 содержат соответственно те же данные, что и таблицы 1, 2, 3, но только для поглощения соединительной тканью сыворотки (*serum*).

ТАБЛИЦА 4.

*Serum.*

Время, протекшее с начала поглощения в часах.		10'	20	30	40	50	60
Температура:							
$9^0 C$	} С эксп. по форм. (I).	14	28	37	45	50	56
		15	27	37	—	—	56
$17^0 C$	} С эксп. по форм. (I).	12	24	30	35	38	39
		14	24	—	—	—	40
$37^0 C$	} С эксп. по форм. (I).	9	19	25	31	Zersetzt	
		10	19	25	30	—	

Совпадение с опытом опять вполне хорошее.

ТАБЛИЦА 5.

*Serum.*

$T$	$\sqrt{T}$	<i>klge</i>	$C_{(\infty)}$ экс.	$(\log C_{\infty})$ эксп.
282	16.8	0.010	74	1.87
290	17.0	0.017	44	1.64
310	17.6	0.010(?)	50(?)	1.70(?), Zersetzt.

В таблице 5 значение  $C_{\infty}$  при  $310^0$  получено значительно большее, чем следовало ожидать, но соответствующая экспериментальная кривая вообще находится под сомнением, так как сам автор сопровождает ее примечанием, что при  $37^0 C$  начинается разложение.

ТАБЛИЦА 6.

Serum.					
$T = 9^{\circ} C$		$T = 17^{\circ} C$		$T = 37^{\circ} C$	
Kloge	$C_{\infty}$	Kloge	$C_{\infty}$	Kloge	$C_{\infty}$
0.011	70	0.017	38	0.01	45
10	76	17	44	1	51
взято 0.010	74	взято 0.017	44	взято 0.01	50
	75		44		51
	74		44		взято 50
	75		43		
	взято 74		взято 44		

Для случая поглощения растительными тканями были использованы результаты опытов *Серебровского* <sup>8)</sup> над влиянием температуры на набухание семян гороха в воде.

Таблица 7 (график 3) в столбце ( $\log C_{\infty}$ ) эксп. дает для  $C_{\infty}$  экспериментальные цифры *Серебровского*, в столбце ( $\log C_{\infty}$ ) по форм. III—соответствующие цифры, вычисленные по формуле III.

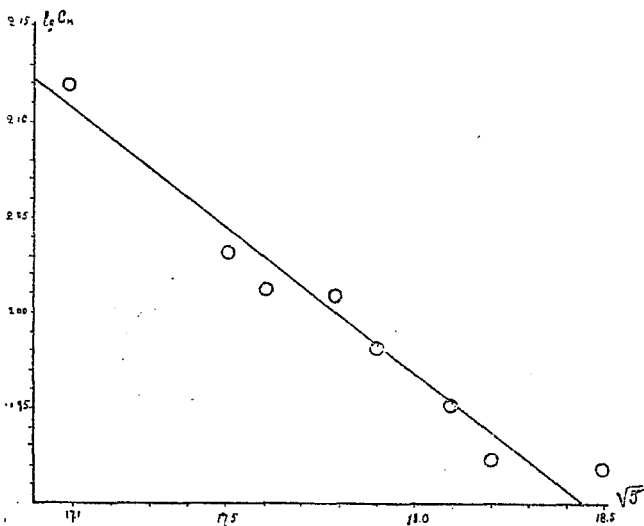


График 3.

ТАБЛИЦА 7 (график 3).

Поглощение воды семенами гороха.

$T$	$\sqrt{T}$	$(C_{\infty})$ эксп.	$(\log C_{\infty})$ эксп.	$(\log C_{\infty})$ по форм. III.
342	18.5	84 <sup>0/10</sup>	1.92	1.89
331	18.2	84	1.92	1.94

326	18.1	88	1.95	1.95
320	17.9	95	1.98	1.98
315	17.8	103	2.01	2.00
311	17.6	102	2.01	2.03
305	17.5	> 106	> 2.03	2.04
291	17.1	132	2.12	2.11

Согласие с опытом удовлетворительное.

Полученные результаты говорят в пользу сорпционной теории связывания тканями жидкостей (M. Fischer), так как объяснить понижение maximum'a набухания с повышением температуры с точки зрения диффузионной теории Бючли невозможно.

В заключение считаю нужным отметить, что уравнения кинетики, построенные на основании соображений, аналогичных вышеприведенным, хорошо выражают результаты опытов и в более сложных случаях физиологических и биологических процессов<sup>9)</sup>.

1) Ильин. К теории сорпционных явлений.

2) Giesen. *Drud. Ann.* 10, 838 (1903).

3) Homfray *Zt. phys. Ch.* 74 (1910) p. 128.

4) Титов. Об адсорпции газов углем. Москва 1910.

5) Rakowski. *Zt. f. Chem. u. ind. d. Kolloide* 11 (1912) p. 19.

6) Bergter. *Ann. d. Ph.* 37 (1912) p. 509.

7) Hauberrisser u Schönfeld. *Arch. f. exper. Pathologie* 71 (1913) p. 102.

8) Сребровский. Влияние температуры на набухание семян гороха. Из Ученых Записок Моск. Городского Университета им. Шанявского. Труды Биологической Лаборатории 1915 т. I вып. 1.

9) См., например, Arrhenius. *Die Gesetze der Verdauung u. Resorption*, Nobelinstitut 1 (1909) № 14.

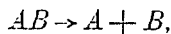
Lasareff. *La théorie ionique de l'excitation.*

## К обоснованию уравнения фотохимической кинетики.

С. Вавилов.

(Доложено 27 ноября 1920 г.)

Ход простейшей фотохимической реакции типа:



сопровождающейся выделением бесцветных продуктов и необратимой, определяется, как показывает опыт, таким дифференциальным уравнением<sup>1)</sup>:

$$\frac{dNx}{dt} = -\alpha J \left( 1 - e^{-\kappa N(1-x)d} \right) \dots \dots \dots (1)$$

- $N$  — число молекул  $AB$  в одном куб. см. до начала реакции,  
 $x$  — доля распавшихся молекул,  
 $J$  — энергия данного монохроматического света, падающая на 1 кв. см. в 1 сек.,  
 $\alpha$  — доля этой энергии, поглощаемая одной молекулой,  
 $d$  — толщина поглощающего слоя,  
 $a$  — постоянная, вполне определенной величины <sup>2)</sup>, не зависящая от температуры <sup>3)</sup> и в пределах уединенной полосы поглощения, не зависящая от частоты активного света <sup>4)</sup>.

Для газа при небольшом давлении и при  $d=1$ , уравнение (1) примет вид:

$$\frac{dN_x}{dt} = -\alpha \alpha J N (1 - x) \dots \dots \dots (1')$$

Форма закона *Beer'a*, примененная нами в урав. (1), предполагает, что все молекулы  $AB$  в данный момент поглощают свет в разной мере, что подтверждается опытными результатами применения теории абсорбции и дисперсии *Drude* к ряду простых, а также и сложных веществ <sup>5)</sup>.

Таким образом всякая попытка обосновать урав. (1) должна привести к таким следствиям:

- a) Скорость реакции пропорциональна поглощенной энергии.
- b) Все молекулы реагирующего вещества поглощают свет одинаково.
- c) Постоянная  $\alpha$  не зависит от температуры.
- d) В пределах изолированной полосы поглощения  $\alpha$  не зависит от частоты активного света.
- e) Численное значение  $\alpha$  совпадает с опытным.

Попытки привлечения к решению задачи так называемых „активных“ молекул, т.-е. молекул, обладающих скоростями большими некоторой, вполне определенной, в данном случае обречены на неудачу. Выбирая определенную скорость так, чтобы постоянная  $\alpha$  имела опытное значение, т.-е. соблюдалось бы условие e), мы получим обычный, чрезвычайно большой температурный коэффициент, т.-е. нарушится условие c). Обратное при выборе предельной скорости такой величины, чтобы температурная зависимость получалась ничтожной, мы приходим к значению  $\alpha$ , чрезвычайно резко отклоняющемуся от найденного из опыта.

II. II. *Лазаревым* <sup>6)</sup> высказано в очень сжатой форме предположение, что фактором, определяющим ход фотохимической реакции, является, может быть, время свободного пробега молекулы.

Нетрудно, однако, показать, что такого рода гипотеза приведет к нарушению условия a). В самом деле, число молекул, между двумя



последовательными соударениями, которых протекает время от  $\tau$  до  $\tau + dt$  может быть положено  $\tau$ ) равным:

$$\frac{N}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} \dots \dots \dots (2)$$

где  $\tau_0$  — среднее время свободного пробега. Полагая, что распаду подвергаются только те молекулы, у которых время свободного пробега настолько велико, что поглощенная за это время энергия превышает некоторую определенную величину, найдем число распавшихся молекул, интегрируя (2) от  $\tau_1$  до  $\infty$

$$\frac{N}{\tau_0} \int_{\tau_1}^{\infty} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} dt = Ne^{-\frac{\tau_1}{\tau_0}}$$

$\tau_1$  должно быть очевидно обратно пропорциональным интенсивности падающего света, т.е.

$$\tau_1 = \frac{h}{J}$$

Для числа распавшихся молекул найдем таким образом выражение

$$Ne^{-\frac{h}{J\tau_0}}$$

т.е. условие а) нарушится, не соблюдается и условие с).

Таким образом одни кинетические представления не в состоянии одновременно охватить все пять изложенных нами, условий.

Численное значение постоянной  $\alpha$  предсказано *Einstein*’ом на основании гипотезы световых квантов <sup>8)</sup>, причем число распавшихся молекул по *Einstein*’у:

$$\frac{N(1-x)\alpha \cdot J}{hr} \dots \dots \dots (3)$$

где  $h$  постоянная *Planck*’а,  $r$  — частота падающего света. Формула *Einstein*’а противоречит условию d), экспериментально найденному *И. И. Назаревым* <sup>9)</sup>. Совпадение величины  $\alpha$ , найденной из опыта *Warburg*’ом, с величиною (3), объясняется узостью полос абсорбции в случае поглощения газов. *Einstein* сделал попытку обосновать (3) и чисто термодинамически <sup>10)</sup>, исходя из ряда гипотез, в том числе заранее налагая условие а). В результате *Einstein* пришел к закону распределения энергии черного излучения, *Wien*’а, т.е. выводу, выполняющемуся только ограниченно.

Предлагаемое нами толкование (1) основано на применении теории квантов в ее наиболее приемлемой форме второго варианта *Planck'a* <sup>11)</sup> и обычных кинетических представлений.

Пусть имеется пространство черного тела, заполненное молекулами газа *AB*. Из условия независимости коэффициента поглощения от времени *Planck* выводит <sup>12)</sup> следующий закон распределения внутренней энергии между молекулами:

$$Nf(nhv_0 + \Delta E) d\Delta E = N \frac{(1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}})}{h\nu_0} e^{-\frac{nh\nu_0}{kT}} d\Delta E \dots (4)$$

где  $\nu_0$  — собственная частота молекулы,  $\Delta E < h\nu_0$ . Графически (4) представится ступенчатой линией. Из числа молекул, обладающих энергией в интервале от  $nh\nu_0 + \Delta E$  до  $nh\nu_0 + \Delta E + d\Delta E$  по форм. (2) будет обладать временем свободного пробега от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$  число молекул:

$$N \frac{(1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}})}{h\nu_0} e^{-\frac{nh\nu_0}{kT}} \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau d\Delta E \dots (5)$$

Мы вводим следующую гипотезу: из числа всех молекул могут претерпевать диссоциацию только те, энергия которых к концу свободного пробега, т. е. за время соударения, будет кратной  $h\nu_0$ .

Энергия, аккумулируемая молекулой за время свободного пробега  $\tau$  будет  $\alpha J\tau$ . Вводимая нами гипотеза равносильна наложению следующего ограничения на  $\tau$

$$\alpha J\tau + \Delta E = nh\nu_0$$

или

$$\tau = \frac{nh\nu_0 - \Delta E}{\alpha J} \dots (6)$$

причем  $\alpha$  может иметь все значения от 1 до  $\infty$ .

Число всех распадающихся молекул по сделанной нами гипотезе выразится так:

$$-dNx = N(1-x) \frac{(1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}})}{\tau_0 h\nu_0} \left\{ \sum_0^{\infty} e^{-\frac{nh\nu_0}{kT}} \right\} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sum_1} e^{-\frac{nh\nu_0 + \Delta E}{J\alpha\tau_0}} dt d\Delta E (7)$$

$$\sum_0^{\infty} e^{-\frac{nh\nu_0}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}}; \sum_1^{\infty} e^{-\frac{nh\nu_0}{J\alpha\tau_0}} = \frac{e^{-\frac{h\nu_0}{J\alpha\tau_0}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_0}{J\alpha\tau_0}}}; \int_0^{\infty} e^{-\frac{\Delta E}{J\alpha\tau_0}} d\Delta E = J\alpha\tau_0 \left( e^{\frac{h\nu_0}{J\alpha\tau_0}} - 1 \right)$$

Таким образом

$$-dNx = \frac{N(1-x)}{hv_0} Jx \cdot dt \dots \dots \dots (8)$$

или

$$\frac{dNx}{dt} = \frac{1}{hv_0} xJN(1-x) \dots \dots \dots (9)$$

Уравнение (9) вполне совпадает с уравнением (1<sup>1</sup>) и при значительном  $N$  примет очевидно форму (1).

Все наложенные нами условия  $a), b), c), d), e)$  выполняются, условие  $b)$  следует из основной предпосылки непрерывности поглощения второго варианта теории *Planck'a*.

$$\alpha = \frac{1}{hv_0} \dots \dots \dots (10)$$

в отличие от формулы *Einstein'a*:

$$\alpha = \frac{1}{hv}$$

В пределах уединенной полосы поглощения  $\alpha$  — постоянна, она убывает обратно пропорционально частоте  $\nu_0$  при переходе из одной полосы в другую, как это подтверждается опытом<sup>13)</sup>.

<sup>1)</sup> Ср. напр., *П. Лазарев*. Основы учения о химич. действии света, Петроград часть 1, с. 46, 1920.

<sup>2)</sup> *E. Warburg*. Naturwissenschaften (5) p. 489, 1917.

<sup>3)</sup> Наблюдающийся небольшой температурный коэффициент вызывается, повидному, неучтенными темновыми реакциями или другими побочными химическими процессами.

<sup>4)</sup> *P. Lasareff*. Ann. d. Phys. 24, p. 661, 1907.

<sup>5)</sup> Ср. напр., *St. Loria* Lichtbrechung in Gasen, 1914 и *Т. П. Кравец*. Абсорпция света в растворах окраш. веществ. Москва, 1912.

<sup>6)</sup> *П. Лазарев* loc. cit, стр. 41, 43.

<sup>7)</sup> Ср. напр.: *O. E. Meyer*. Die kinetische Theorie der Gase, p. 304, 1887 или *W. C. Mundersloot* Jahrb d. Rad. und Elect. (13) p. 1, 1916.

<sup>8)</sup> *A. Einstein*. Ann. d. Phys., 17, p. 132, 1905.

<sup>9)</sup> *P. Lasareff* loc. cit.

<sup>10)</sup> *A. Einstein*. Jour. d. Physique. (3), p. 277, 1913.

<sup>11)</sup> *M. Planck* Wärmestrahlung 2-te Auflage, S. 158, 1913.

<sup>12)</sup> *С. Васильев*. И. М. Н. И. (П) вып. III, с. 99. 1920.

<sup>13)</sup> Ср., напр., *M. Boll*, Annales de Physique 2, p. 242, 1914.

(Поступила в ред. 15.ноября 1920 г.).

# О молекулярных электрических диполях (в жидком кислороде.)

*Вас. Шулейкин.*

(Доложено в Московском Научном Институте 13 декабря 1919 г.).

Сильная зависимость диэлектрической постоянной жидкостей от температуры заставила Дебая<sup>1)</sup>, автора кинетической теории диэлектриков, предположить, что, кроме эластично связанных электронов, в молекулах существуют постоянные электрические диполи, которые, под влиянием электростатического поля, могут поворачиваться вместе с молекулами. Теория эта очень хорошо согласуется с результатами опытов Абега и Зейца<sup>2)</sup>, Хазенэрла<sup>3)</sup>, Беджера<sup>4)</sup>, Тангла<sup>5)</sup>, Ратца<sup>6)</sup>, приводящих к линейной зависимости дроби:  $\frac{1}{\epsilon} \frac{E - 1}{E + 2}$ . Т. Клаузиуса-Мосотти от температуры.

В 1913 году Ратновский<sup>7)</sup> наблюдал изменение диэлектрической постоянной при увеличении напряжения электрического поля (кривая аналогична кривой намагничивания), и его замечательная работа как будто подтверждает реальность диполей Дебая. Но изменения диэлектрической постоянной, дающие опору для этого вывода, так малы, что место для сомнения в существовании электрических диполей все-таки остается.

Теория Дебая построена совершенно аналогично теории парамагнетизма Лянжевена<sup>8)</sup>, и молекулярные электрические диполи Дебая, очевидно, укладываются в молекулах рядом с магнитными диполями Лянжевена.

Естественно поэтому возникает вопрос: что же будет, если, подействовав на один из диполей внешним полем, мы повернем все молекулы жидкости в одном определенном направлении? Так как оба диполя связаны между собою внутри молекулярными силами<sup>9)</sup>, то, поместив парамагнитный диэлектрик в магнитное поле, мы повернем на некоторый угол и электрические диполи, и вызовем тем самым электрическую поляризацию его.

Величину этой поляризации нетрудно подсчитать. При воздействии магнитного поля на молекулы магнитные диполи последних займут такое положение, что средний магнитный момент их окажется, по Лянжевону, равным:

$$\bar{M} = M \left( \text{ctgh} \frac{MH}{kT} - \frac{kT}{MH} \right) \dots \dots \dots (1)$$

где  $\bar{M}$  и  $M$  — средний и максимальный магнитные моменты диполей;  $H$  — напряжение магнитного поля;  $k$  — константа Больцмана-Планка;  $T$  — абсолютная температура.

Предположим сначала, что связь между магнитным и электрическим диполями — жесткая.

Тогда, очевидно:

$$\frac{\bar{m}}{m} = \frac{\bar{M}}{M} \quad \text{и} \quad \bar{m} = \frac{\bar{M}}{M} \cdot m \quad \dots \dots \dots (2)$$

где  $\bar{m}$  и  $m$  среднее и максимальное значение момента электрического диполя. Если число молекул в единице объема есть  $N$ , то возникающая, при повороте молекул, электростатическая поляризация  $P$  равна:

$$P = N \cdot \bar{m},$$

или:

$$P = m \cdot N \cdot \left( \text{Ctgh} \frac{MH}{kT} - \frac{kT}{MH} \right) \dots \dots \dots (3)$$

Разложив в ряд выражение, стоящее в скобках, можно, в интересующем нас случае, пренебречь членами, содержащими степени  $MH$ , выше первой. Тогда получится:

$$P = m \cdot N \cdot \frac{MH}{3kT} \dots \dots \dots (3)$$

Величины, входящие сюда, могут быть выражены через величины, обычно приводимые в физико-химических таблицах.

В самом деле, по Дебаю:

$$\frac{1}{\delta} \frac{E-1}{E+2} = \frac{4\pi \cdot N \cdot n \cdot e^2}{3f\delta} + \frac{4\pi \cdot N \cdot m^2}{9zT \cdot \delta} \dots \dots \dots (4)$$

Здесь величины, входящие в первый член правой части, от температуры не зависят. Поэтому, для двух некоторых температур  $T_1$  и  $T_2$  имеем:

$$\frac{1}{\delta_1} \frac{E_1-1}{E_1+2} - \frac{1}{\delta_2} \frac{E_2-1}{E_2+2} = \frac{4\pi N}{9z\delta} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) m^2 \dots \dots \dots (5)$$

Замечая, что  $\frac{N_1}{\delta_1} = \frac{N_2}{\delta_2} = \frac{N}{\delta} = \frac{1}{(\text{молекулярный вес}) \times (\text{вес атома водорода})}$ , из формулы (5), определим  $m$ .

Затем, по Лянжевену:

$$z = \frac{M^2 \cdot N}{3kT} \dots \dots \dots (6)$$

Следовательно:

$$\frac{MH}{3kT} = H \cdot \left[ \frac{z}{3NkT} \right] \dots \dots \dots (7)$$

Производя вычисления по формулам (5) и (7) и подставляя результаты в формулу (3), найдем поляризацию  $P$  и смещение в диэлектрике:

$$D = 4\pi \cdot P$$

Так как на самом деле в молекуле могут происходить упругие деформации, то, при вращении магнитного диполя, диполь электрический от него отстанет на некоторый угол, под действием сопротивляющихся сил, вызванных создающимся электростатическим полем.

Но, на частном примере, мы ниже покажем, как ничтожны эти силы (по сравнению с магнитными) и как свободно можно считать смещение равным найденной выше величине.

Так как единственной известной мне парамагнитной жидкостью — диэлектриком является *жидкий кислород*, то в нем я и пытался открыть вращение диполей *Дебая*, увлекаемых молекулами, при их ориентации в магнитном поле, по *Лянжсвену*.

Вычисления по приведенным формулам дают для  $D$  величину:

$$D = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot H$$

Дьюаровский сосудик с жидким кислородом помещался в поле сильного электромагнита. В сосудик вводились два цилиндрических электрода (рис. I), покрытых шеллаком (во избежание химического действия). Один из них непосредственно присоединялся к паре квадрантов электрометра<sup>10)</sup>.

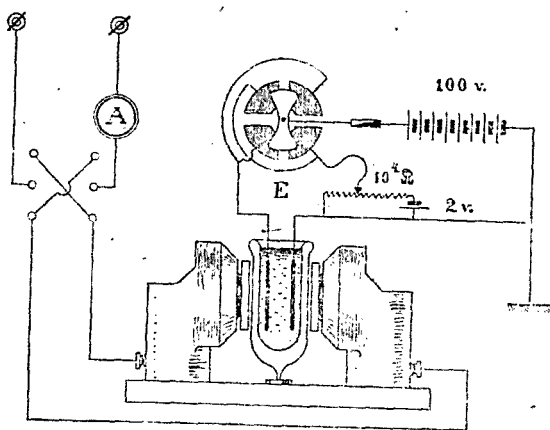


Рис. 1.

Другая пара квадрантов не присоединялась непосредственно к другому электроду, отведенному к земле, а приключалась к магазину со-

противлений на 10000  $\Omega$ , соединенному, по схеме, с элементами (э. д. с. 2 *volt.*). Вынимая соответствующие штепсели, можно было достигнуть компенсации посторонних электродвижущих сил, мешавших наблюдениям. Это же приспособление позволяло в любой момент контролировать чувствительность электрометра.

Последняя оказалась таковой, что разность потенциалов квадратов в 10 *volt* вызывала отклонение 3 *mm* на шкале, поставленной на расстоянии 1-го *mt* от зеркальца.

В электромагнит, создающий магнитное поле, поступал ток 10 *amp* через переключатель, показанный на схеме. Напряжение поля достигало величины:

$$H = 10^4$$

Если отношение емкости электродиков к емкости всей системы (с проводкой и электрометром) назовем через  $\alpha$  и если расстояние между электродиками равно  $d$ , то разность потенциалов квадратов, очевидно, равна:

$$E = D \cdot \alpha \cdot d \text{ (CGS)} = 300 \cdot D \cdot \alpha \cdot d \text{ volt}$$

В нашей установке было:  $\alpha = 10^{-2}$ ;  $d = 1$ .

Следовательно, разность потенциалов квадратов электрометра, при повороте диполей *Дебая*, должна была достигнуть очень большой величины, а именно:

$$E = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 10^4 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 300 = 0,3 \text{ volt.}$$

Нетрудно убедиться, что при вычислении этой величины мы имели право пренебрегать электрическими силами, *сопротивляющимися повороту диполей*. В самом деле, отношение величины этих сил к величине магнитных сил, поворачивающих молекулу, будет того же порядка, как отношение:

$$\frac{mD}{MH}$$

Подставляя сюда найденные величины, получим для последнего отношения число  $10^{-25}$  (!)

Итак, если бы диполи *Дебая* существовали, как нечто реальное, то при создании или перемене знака магнитного поля разность потенциалов между квадратами электрометра достигла бы величины порядка 0,1 — 1,0 *volt*, и отклонение стрелки вышло бы далеко из пределов шкалы. Между тем *опыт не обнаружил ни малейшего отклонения стрелки электрометра*, несмотря на то, что, как уже упоминалось, одно деление шкалы соответствовало около 0,0004 *volt*.

В приведенном изложении нигде не делалось никаких гипотез о природе и легализации магнитных и электрических диполей; несомненно только, что, если последние существуют,—между ними непременно должна быть *механическая связь*. В самом деле, по теории *Ланжевена*, повороты магнитных диполей вдекут за собой повороты целых *частиц*, участвующих в *тепловом движении*. Поворот же этих частиц, по теории *Дебая*, должен привести к повороту диполей электрических.

Опыт не обнаружил поворота электрических диполей, при намагничении парамагнитного диэлектрика, а потому есть основание думать, что *диполи эти не являются чем-либо реальным*, и кинетическая теория *Дебая* есть чисто формальное построение.

Глубокую благодарность приношу академику проф. *П. П. Лазареву* за разрешение поставить опыт в Физическом Институте Моск. Научн. Инст., а также—*Н. К. Щодро* и *Т. К. Молодому* за их любезное содействие.

<sup>1)</sup> P. Debye. Phys. Z. 13. 97, 1912; см. также: Jan Kroö. Phys. Z. 13. 246 1912.

<sup>2)</sup> Abegg & Seitz. Zs. f. Phys. Chem. 29, 242, 491; 1899.

<sup>3)</sup> Hasenöhrl. Wien. Ber. 105, 460, 1896.

<sup>4)</sup> Z. f. Phys. Chem. 36, 305, 1911.

<sup>5)</sup> K. Tangl. A. d. P. 10, 748, 1903.

<sup>6)</sup> Ratz. Z. f. Ph. Chem. 19. 94, 1886.

<sup>7)</sup> Ratnowsky. Verh. D. P. Ges. 15. 497. 1913;

<sup>8)</sup> P. Langevin. Ann. Chim. Ph. (8) 5, 70; 1905.

<sup>9)</sup> Об этом см. в конце настоящей заметки.

<sup>10)</sup> На схеме не показана „защита“ от посторонних полей.

(Поступила в ред. 10 мая 1920 г.).

## Курская магнитная аномалия.

*П. Лазарев.*

Курская магнитная аномалия была открыта Смирновым <sup>1)</sup>, и далее была подробно обследована работами Пильчикова <sup>2)</sup>, Сергиевского, Родда <sup>3)</sup>, и Mougeaux <sup>4)</sup>, которые и показали, что в области Белгорода, Непхаева и Кочетовки имеется весьма значительный аномальный центр и что аномальное поле распространяется далеко от указанного места.

Приведенные выше наблюдения, однако, не доставили такого материала, который позволил бы составить карты изолиний, и поэтому Лейст <sup>5)</sup> предпринял работу по магнитной съемке всей Курской губ., желая выделить места аномальных полей. Многолетняя работа Лейста, при которой он пользовался классическими методами исследования поля, дала значения *D*, *H* и *I* в 4500 точках, рассеянных по всей Курской губернии и позволивших выделить две полосы аномалии. Одна



северная, впервые им найденная и дающая максимальные пункты аномалий, проходит через Дмитровский уезд Орловской губернии и далее через Фатежский, Курский, Щигровский, Тимский уезды Курской губернии и направляется в область Воронежской губернии. К югу от этой первой полосы, отделенный полосой слабого аномального поля, тянется второй аномальный участок, к которому принадлежат впервые открытые аномальные точки Курской губернии. Эта вторая аномальная полоса проходит через Обоянский, Белгородский, Корочанский и Ново-Оскольский уезды Курской губернии. Направление как первой, так и второй аномальной полосы с северо-запада к юго-востоку; ширина около 2—3 верст. Промежуток между сильно аномальными местами является слабым аномальным полем.

Результаты исследований Лейста были им доложены в 1918 г. в Физическом институте Научного Института и представлены для напечатания в Архиве Физических Наук; в рукописи Лейста не было ни карт, ни таблиц, ни координат аномальных мест, так что невозможно было судить о виде аномального поля. Летом 1918 года Лейст, захватив все материалы по курской аномалии, уехал для лечения в Германию, где и скончался. Как выяснилось, осенью 1918 года получить обратно карты и протоколы наблюдений не удалось, и поэтому Академия Наук, в виду большого научного значения изучения аномалии, по инициативе и при поддержке народного комиссара Л. Б. Красина, решила предпринять переисследование аномалии, поручив руководство этой работой академику П. П. Лазареву.

## 1. Общая организация исследования.

Для исследования аномалии при поддержке начальника Главного Гидрографического Управления Е. Л. Вялокова был организован отряд из гидрографов-магнитологов и геодезистов, под начальством К. С. Юркевича и при заведующем магнитной частью А. И. Заборовском.

Отряд имел в 1919 году следующих магнитологов и топографов: П. Овод, В. Рябинин, В. Яковлев, В. Озерецкий, И. Жонголович, Т. Мусятович, В. Свирилин, Я. Беляев, Е. Крушинин. В 1920 году состав отряда был таков: П. Овод, В. Яковлев, Я. Беляев, Т. Мусятович, А. Мусятович, Е. Крушинин, А. Яновский и В. Кулебакин.

Несмотря на крайне трудные условия работы в 1919 году в виду того, что через Тимский и Щигровский уезды проходила линия фронта гражданской войны и отряд оказывался не только в прифронтовой полосе, но иногда даже между противниками, работа в течение 2-х сезонов 1919 г. и 1920 г. дала возможность найти участок с максимальной аномалией и исследовать на пространстве около 500 верст поле, где определены в 2500 точках  $H$ ,  $Z$  и  $D$ .

Для разрешения теоретических вопросов, связанных с работой отряда и для общего руководства съемкой в Москве создана лаборатория и комиссия, руководимые П. П. Назаревым.

## 2. Метод определения $H$ , $Z$ и $D$ .

В виду необходимости получить в возможно короткое время детальную магнитную съемку Курской губернии для исследования  $H$ ,  $Z$  и  $D$ , был применен не обычный классический метод магнитного теодолита и инклинатора, а упрощенный метод дефлектора де-Колонга, применяемый в русском военном флоте для изучения аномалии корабля <sup>6)</sup>. Метод этот, предложенный в магнитной комиссии А. Н. Крыловым, дает достаточную точность (до 0,25%) и в то же время позволяет производить работу чрезвычайно скоро, так что на определение одной точки ( $H$ ,  $Z$ ,  $D$ ) требуется не более 20 минут. Поправка на вариацию поля не производилась, так как вариации в нормальном поле достигают всего 0,15% наблюдаемой величины и, следовательно, меньше ошибки метода.

В аномальном поле влияние вариаций может быть или больше или меньше, чем в нормальном, как это легко видеть из следующего простого рассуждения. Пусть  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  суть горизонтальная северная, горизонтальная западная и вертикальная, направленная к низу, компоненты поля; пусть компоненты возмущающего поля по тем же осям  $X_V$ ,  $Y_V$ ,  $Z_V$ , тогда величина равнодействующего постоянного поля и поля возмущенного определяется компонентами

$$X_1 = X + X_V$$

$$Y_1 = Y + Y_V$$

$$Z_1 = Z + Z_V$$

Величина горизонтальной составляющей  $H_1$  для суммарной величины поля земли и возмущающего поля равна

$$H_1 = \sqrt{(X + X_V)^2 + (Y + Y_V)^2}$$

Вертикальная составляющая  $Z = Z + Z_V$

Наклонение  $I$  определяется так:

$$\operatorname{tg} I = \frac{Z + Z_V}{\sqrt{(X + X_V)^2 + (Y + Y_V)^2}}$$

и склонение

$$D = \frac{Y + Y_V}{X + X_V}$$

Как легко видеть на  $Z$ , если оно велико, влияние вариации мало и меньше, чем в поле нормальном, имеющем меньшее  $Z$ .

Если  $H$  мало и, следовательно,  $X$  и  $Y$  малы, влияние вариации увеличивается и в точках, где  $X$  и  $Y$  — минимум, достигает максимального значения.

Однако, только в редких случаях абсолютная ошибка может превосходить и здесь ошибку метода, так что поправки и в аномальном поле при первом приближении можно не производить.

Идея метода определения  $H$  по способу дефлектора де-Колонга станет ясной из следующего. Пусть  $OH = H$  представляет направление и величину исследуемого земного поля (рис. 1), и пусть  $OM_1 = M_1$  есть направленное в прямо противоположном направлении поле, задаваемое магнитом, причем величину этого поля можно по желанию менять передвижением магнита. Тогда равнодействующая двух полей есть  $OA = H - M_1$ .

Пусть под прямым углом к  $OH$  действует еще слабое поле  $OM_2$ , даваемое магнитом, тогда равнодействующая трех полей  $H$ ,  $M_1$  и  $M_2$  будет направлена по диагонали  $OB$  прямоугольника, у которого стороны суть  $OA$  и  $OM_2$  и угол  $\varphi$  между направлением горизонтальной составляющей исследуемого поля  $OH$  и направлением равнодействующей  $OB$  определяется соотношением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{M_2}{H - M_1}$$

Если мы подберем  $M_1$  так, чтобы оно было равно  $H$ , то  $\varphi = 90^\circ$ , и маленькая магнитная стрелка, находящаяся в поле земном и в поле двух магнитов в точке  $O$ , где поле для данной стрелки можно считать однородным, станет перпендикулярно направлению земного поля.

Магнитная стрелка, вращающаяся на вертикальной оси  $M$ , состоящая из ряда маленьких магнитов, связанных с легким кругом, деленным на градусы, устанавливается сначала в земном поле, затем над осью вращения стрелки помещается дефлектор де-Колонга, состоящий из двух магнитов, одного сильного с осью, лежащей в плоскости земного поля северным концом к северу и перемещаемого вверх и вниз, вследствие чего поле  $M_1$  в области стрелки может быть изменено измеримым образом, и другого слабого, так называемого перпендикулярного магнита, дающего поле  $M_2$ .

Подвижный сильный магнит дефлектора перемещается до тех пор, пока магнитная стрелка не повернется на  $90^\circ$  к своему первоначальному положению. Этот момент и есть момент равенства  $H$  и  $M_1$ , и по расстоянию подвижного магнита дефлектора от стрелки можно судить о величине  $M_1$ .

Для градуирования прибора в абсолютных единицах необходимо сделать одно измерение в поле известного напряжения.

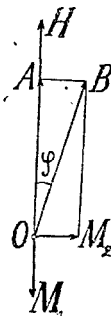


Рис. 1.

Для определения вертикальной составляющей поля имеется маленькая магнитная стрелка, подвешенная на тонкой не закрученной горизонтальной нити, при чем подвес укреплен на легком круге, вращающемся около вертикальной оси (рис. 2).

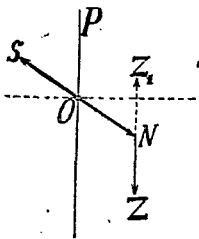


Рис. 2.

Таким образом стрелка может установиться в плоскости земного поля. Центр тяжести стрелки расположен так, что в размагниченном состоянии стрелка размещается горизонтально. Если стрелка не намагничена, то она, как понятно, наклоняется.

Если над стрелкой  $NS$  (рис. 2) на продолжении вертикальной оси вращения  $O$  расположить магнит так, чтобы его ось совпадала с вертикальной осью вращения  $OP$  и поле магнита было направлено обратно земному, то можно при малых размерах стрелки  $NS$  считать поле, даваемое подвижным магнитом, за однородное и, перемещая магнит, можно добиться того, что стрелка станет горизонтально. В этом случае  $Z_1$  даваемое магнитом равно изучаемому  $Z$ , и значение  $Z_1$  легко определяется по положению подвижного магнита.

Градусовка в абсолютных единицах для  $Z$  производится так же как для  $H$ .

Для определения склонения дефлектор удаляется, и стрелка устанавливается в плоскости изучаемого поля. Определяя по солнцу положение географического меридиана и находя угол между меридианом и направлением стрелки, находят склонение  $D$ .

Наклонение  $I$  получалось или по формуле  $tg I = \frac{Z}{H}$ , или же производились непосредственно наблюдения с инклинатором.

### 3. Определение географических координат наблюдаемых точек.

Для производства детальной съемки намечался участок местности, руководствуясь 3-хверстной картой генерального штаба, при чем границы участка, имеющего вид трапеции, выбирался так, чтобы внутри его заключалось, по возможности, не менее 2—3-х, тригонометрических пунктов, с известными координатами (колокольни церкви и т. д.).

После этого на планшет наносились широты и долготы выбранного участка, и, пользуясь уже известными тригонометрическими пунктами, определяли их положение на планшете.

Далее, помещая ориентированный по 2 заданным пунктам планшет в одном из тригонометрических пунктов, топограф определял на планшете при помощи кипрегеля направление поставленных вех, представляющих собою геометрические пункты сети. Производя ту же ориенти-

ровку планшета на втором тригонометрическом пункте и находя направление тех же вех, топограф получает возможность найти координаты вех. По отношению к вехам геометрической сети координаты точек магнитных наблюдений определялись или таким образом, что, пользуясь геометрическими пунктами, задавались направления, идя по которому магнитолог через определенное расстояние, измеряемое лентой, производил наблюдения  $D$ ,  $H$  и  $Z$  или магнитные пункты определялись по отношению к геометрическим кипрегелем с рейкой, или, наконец, секстантом.

Связывая наблюдения с тригонометрическим и геометрическим пунктами можно было их положение определить с точностью масштаба, то-есть до 5 саж. Таким образом работа велась в пределах планшета, обозначенного на прилагаемых картах цифрой I.

Рамки планшета I, составляли:

параллели  $51^{\circ} 37'$  и  $51^{\circ} 50'$   
 меридианы (от Гринвича)  $36^{\circ} 48'$  и  $37^{\circ} 10'$

Тригонометрическими пунктами этого планшета являлись:

Колокольня собора в Тиме	}	$\varphi = 51^{\circ} 37' 14'', 3$ $\lambda = 6^{\circ} 47' 45'', 6$ (от Пулкова) или $\lambda = 37^{\circ} 7' 24'', 2$ (от Гринвича).
Колокольня церкви в Белом	}	$\varphi = 51^{\circ} 43' 56'', 3$ $\lambda = 6^{\circ} 50' 16'', 9$ (от Пулкова) или $\lambda = 37^{\circ} 9' 55'', 5$ (от Гринвича).

Планшет, обозначенный на картах двойным кружком и цифрой II, имел один тригонометрический пункт-колокольню собора Щигров, [ $\varphi = 51^{\circ} 52' 13'', 3$  и  $\lambda = 6^{\circ} 35' 29'', 1$ : (от Пулкова) или  $36^{\circ} 55' 7'', 7$  (от Гринвича)] и потребовал базисного измерения (с точностью до 1%), позволившего при помощи одного пункта (Щигров), находящегося на изучаемом планшете, и другого, принадлежащего соседнему планшету (I, I), определить координаты базисных вех, служивших далее опорными пунктами второго планшета; при этом северо-западная базисная веха имела координаты  $\varphi = 51^{\circ} 52' 48''$  и  $\lambda = 6^{\circ} 30' 18''$  (от Пулкова) или  $\lambda = 36^{\circ} 49' 57''$  (от Гринвича), для юго-восточной вехи  $\varphi = 51^{\circ} 52' 37''$  и  $\lambda = 6^{\circ} 31' 6''$  (от Пулкова), или  $\lambda = 36^{\circ} 50' 45''$  (от Гринвича). В остальном определение мест магнитных пунктов не отличалось от определения на первом планшете.

#### 4. Выделение аномального поля.

Определенные значения  $H$ ,  $Z$  и  $D$  зависят как от нормального поля земли, так и от аномального поля, создаваемого ближе неизвестными причинами.

Для выделения аномального поля применялся следующий прием. Наблюдаемое поле разлагалось по осям координат ( $x$  — к северу,  $y$  — к западу,  $z$  — вертикально книзу), при чем наблюдаемые значения  $H, Z, D$  позволяли определить слагающие поля так:

$$\begin{aligned} X &= H \cdot \cos D \\ Y &= H \cdot \sin D \end{aligned}$$

Отсюда, называя через  $X_n, Y_n, Z_n$ , составляющие нормального поля и через  $X_a, Y_a, Z_a$ , составляющие поля аномального, находим:

$$\begin{aligned} X &= X_n + X_a \\ Y &= Y_n + Y_a \\ Z &= Z_n + Z_a \end{aligned}$$

Величины  $X_n, Y_n, Z_n$  определялись из потенциала земли  $V$ , как это обычно делается так:

$$\begin{aligned} X_n &= -\frac{1}{R} \frac{\partial V}{\partial \varphi} \\ Y_n &= -\frac{1}{R \cdot \cos \varphi} \cdot \frac{\partial V}{\partial \lambda} \\ Z &= -\frac{\partial V}{\partial R} \end{aligned}$$

где  $R$  есть земной радиус и  $V$  потенциал в точке, широта которой  $\varphi$  и долгота  $\lambda$ .  $V$  находится по формуле Carlheim-Gyllensköld (См. Landolt. Phys. Chem. Tabellen p. 791. Berlin—1905) следующим образом:

$$V: R = \Sigma P_m^n \cos(m\lambda + \alpha_m^n) =$$

$$\begin{aligned} &-0.3157 P_0' + 0.0376 P_1' \cos(\lambda + 248^\circ + 0.11^\circ t) - 0.0079 \cdot P_0^2 + \\ &+ 0.0298 P_1^2 \cos(\lambda + 15^\circ + 0.26^\circ t) + 0.0160 P_2^2 \cos(2\lambda + 294^\circ + 0.80^\circ t) + \\ &+ 0.0244 P_0^3 + 0.0132 P_1^3 \cos(\lambda + 169^\circ + 0.27^\circ t) + 0.0144 P_2^3 \cos(2\lambda + \\ &+ 359^\circ + 0.01^\circ t) + 0.0081 P_3^3 \cos(3\lambda + 301^\circ + 0.44^\circ t) + \dots \end{aligned}$$

$$c = \cos \varphi; s = \sin \varphi; P_0' = s; P_1' = c; P_0^2 = \frac{1}{2}(3s^2 - 1);$$

$$P_1^2 = \sqrt{3} cs; P_2^2 = \frac{1}{2} \sqrt{3} c^2;$$

$$P_0^3 = \frac{1}{2}(5s^3 - 3s); P_1^3 = \frac{1}{2} \sqrt{6}(5cs^2 - c); P_2^3 = \frac{1}{2} \sqrt{15} c^2 s; P_3^3 = \frac{1}{2} \sqrt{10} c^3$$

единицы измерения:  $\Gamma = cm^{-1/2}, g^{1/2}, s^{-1}$ ,  $\varphi$  — широта,  $\lambda$  — долгота (от Гринвича),  $t$  время в годах от 1885,0 года,  $R$  радиус земли  $R=6,37 \cdot 10^8$  см.

Кроме того, пользуясь данными Лейста (Э. Лейст. О географическом распределении нормального и аномального геомагнетизма. Ученые

записки Московск. университета Отд. Физ. Матем. вып. 16, Москва, 1899) и поправками для векового изменения магнитных элементов по Тилло, определялись те же значения  $X_n, Y_n, Z_n$ .

В некоторых случаях данные, вычисленные по *Лейсту* и по *Cartheim-Gyllensköld'u*, различались до 6% и, так как основания предпочесть те, а не другие данные не было—брались средние значения из обоих значений элементов.

После получения  $X_n, Y_n$  и  $Z_n$  —  $X_a, Y_a, Z_a$  определялись простым вычитанием. Выполненное под руководством А. И. Заборовского выделение аномального поля могло характеризовать вполне аномальные участки. Однако, в виду того, что выделение поля по разным авторам (*Лейст*, *Cartheim-Gyllensköld*) не дает вполне идентичных результатов, комиссия пришла после доклада П. П. Лазарева к выводу, что выделения делать нет необходимости, тем более что законы, отмеченные ниже в области аномалии, достаточно ясно и определенно указывают на характер возможных возмущающих масс, и без выделения аномального поля.

#### 5. Результаты работ 1919 г. и 1920 г.

На картах (рис. 3, 4, 5), представляющих изученные в 1919—1920 году участки Курской губернии, приведены значения  $D, H$  и  $Z$  при чем  $H$  и  $Z$  выражены в абсолютных единицах CGS для перевода этих величин в единицы Гаусса нужно соответствующие значения умножить на 10<sup>1</sup>). На карте рис. 6, представляющей область максимальной  $Z$  в большом масштабе, в виде точек нанесены места наблюдения, при чем для получения величин  $Z$  в абсолютных единицах нужно цифры, стоящие около точек наблюдения, разделить на 1000.

Как видно из приведенных карт, полоса резкой аномалии с большими измененными значениями  $D, H$  и  $Z$  представляется узкой около 2—3 верст полосой, тянущейся в общем с северо-запада к юго-востоку. Область сильной аномалии быстро переходит в область слабого аномального поля, характеризующего всю Курскую губернию.

Изолинии для  $D, H$  и  $Z$  представляют в общем тянущиеся рядом друг с другом линии, которые иногда замыкаются, отграничивая участки с максимальными или минимальными значениями элементов поля.

Если вдоль полосы проследить максимальные значения  $Z$ , которые отличаются, как легко понять, на постоянную величину (на величину  $Z_n$ ) от  $Z_a$ , то мы получим линию, идущую вдоль аномалий, которую мы назовем осевой линией аномалий.

Осевая линия аномалий характеризуется тем, что узкая область вблизи ее отделяет участки с западным склонением  $D_a$ , лежащие севернее от участков с восточным склонением, расположенных к югу; это же можно наблюдать и на  $D$ , как это легко видеть на карте  $D$ ,

<sup>1</sup>) Гаус брал за единицы: миллим., миллигр., секунду.

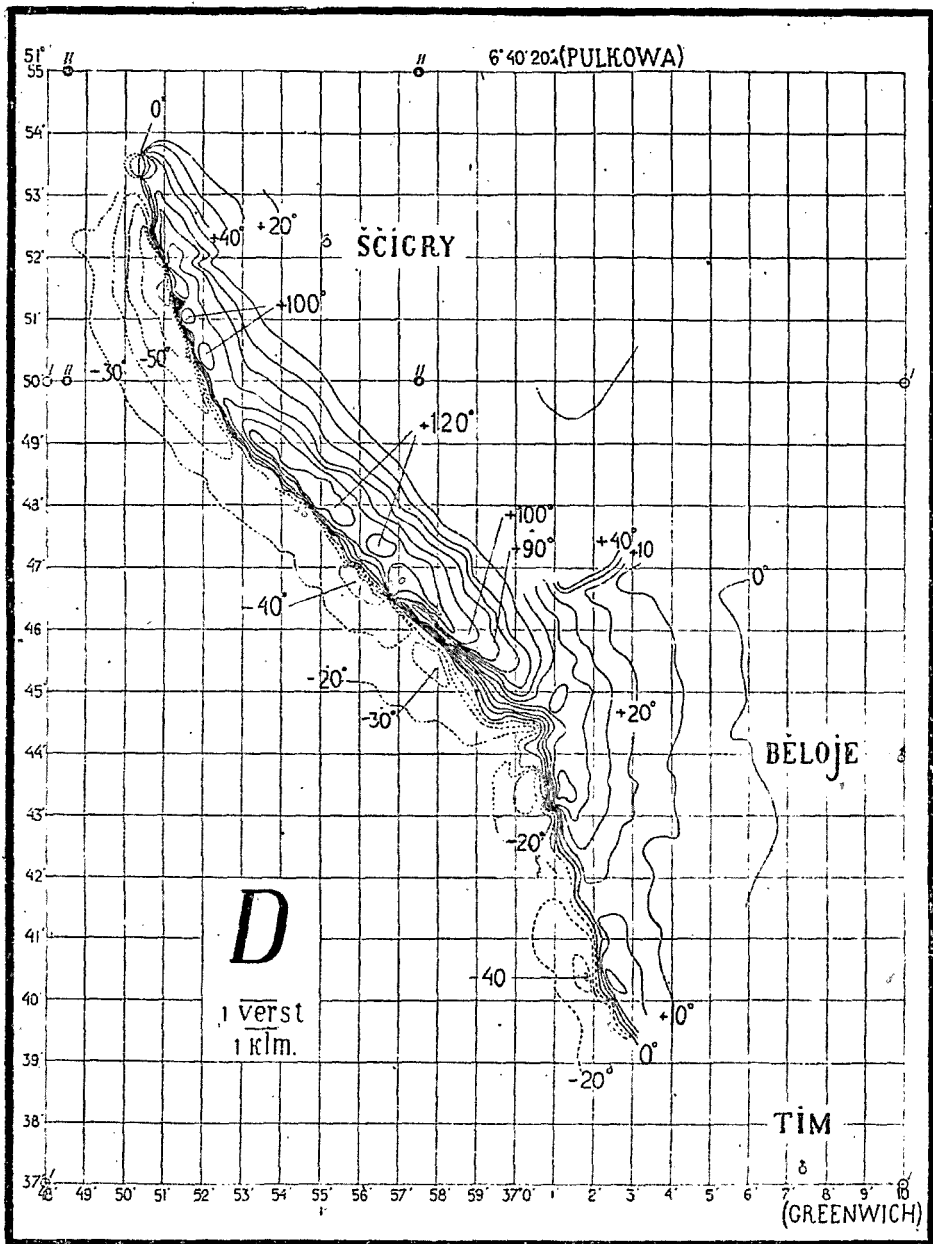


Рис. 3.

где непрерывными линиями обозначено западное склонение, пунктиром—восточное. Осевая линия аномалии лежит весьма близко с минимальными значениями  $H_n$  и с минимальными значениями  $H$ ; далее



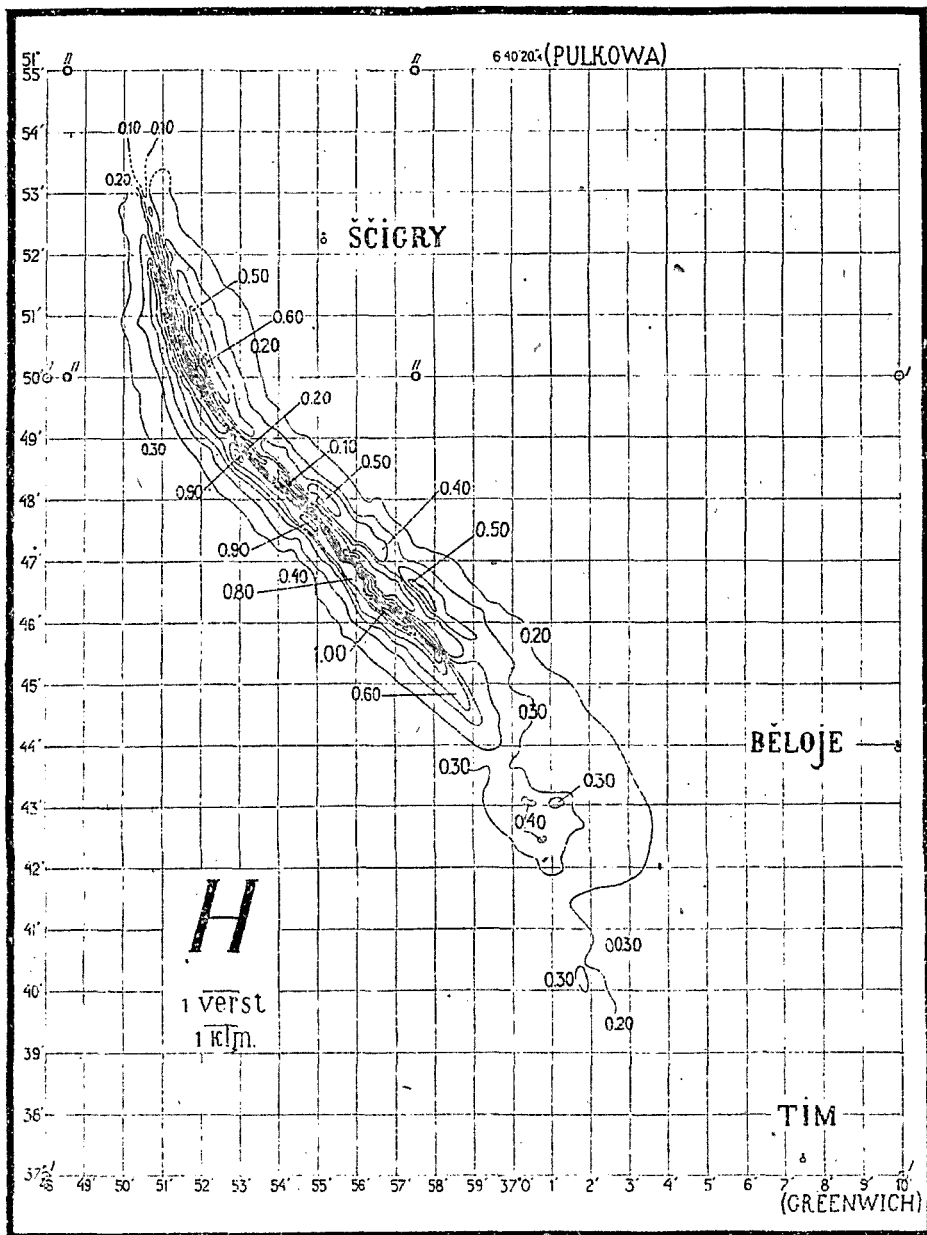


Рис. 4.

осевая линия аномалий проходит весьма близко к максимальным значениям  $J_a$  и полной величины силы поля  $F_a$ . Кроме того к осевой

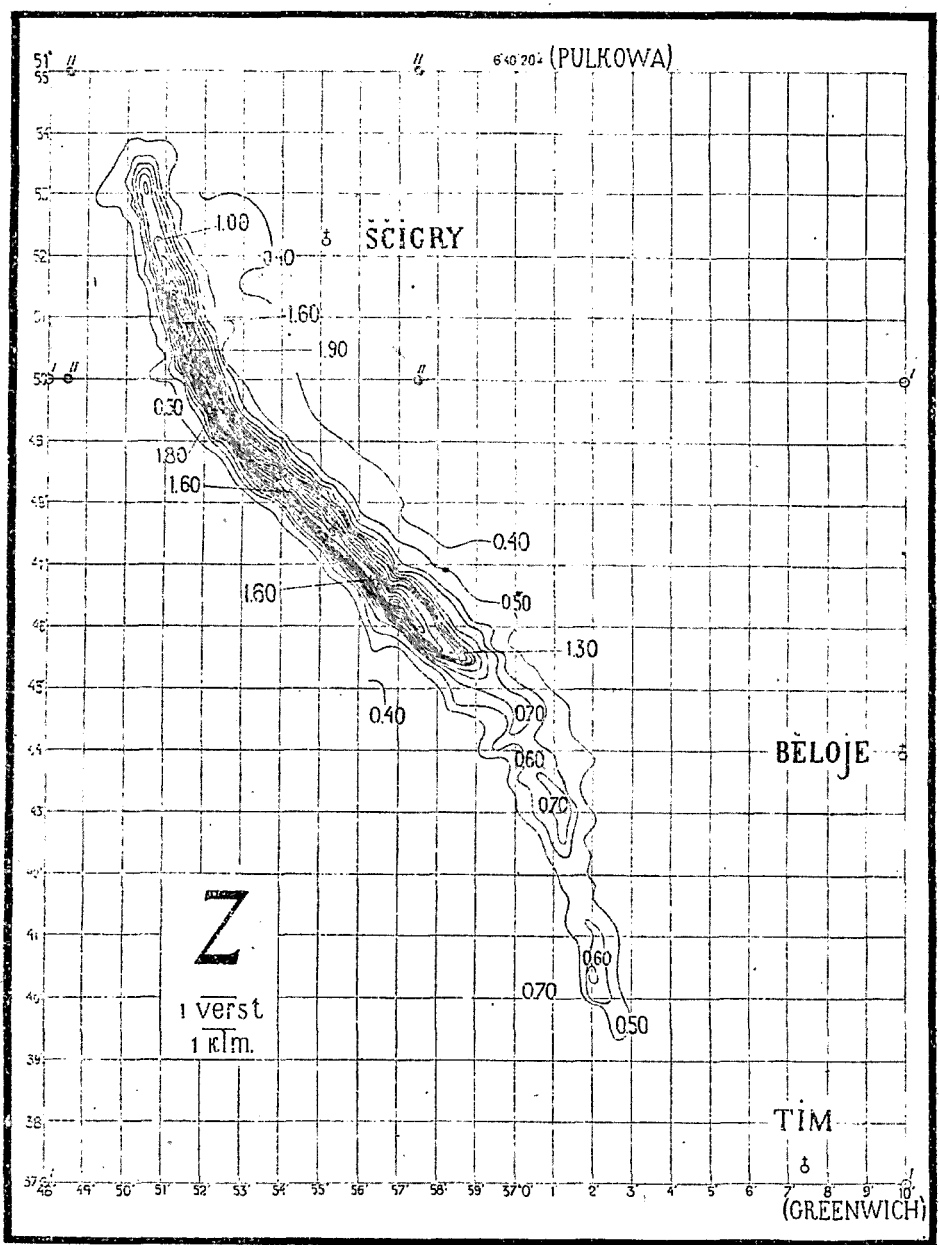


Рис. 5.

линии направлены все аномальные  $H_n$ , тоже приблизительно отнесены к векторам  $H$ .

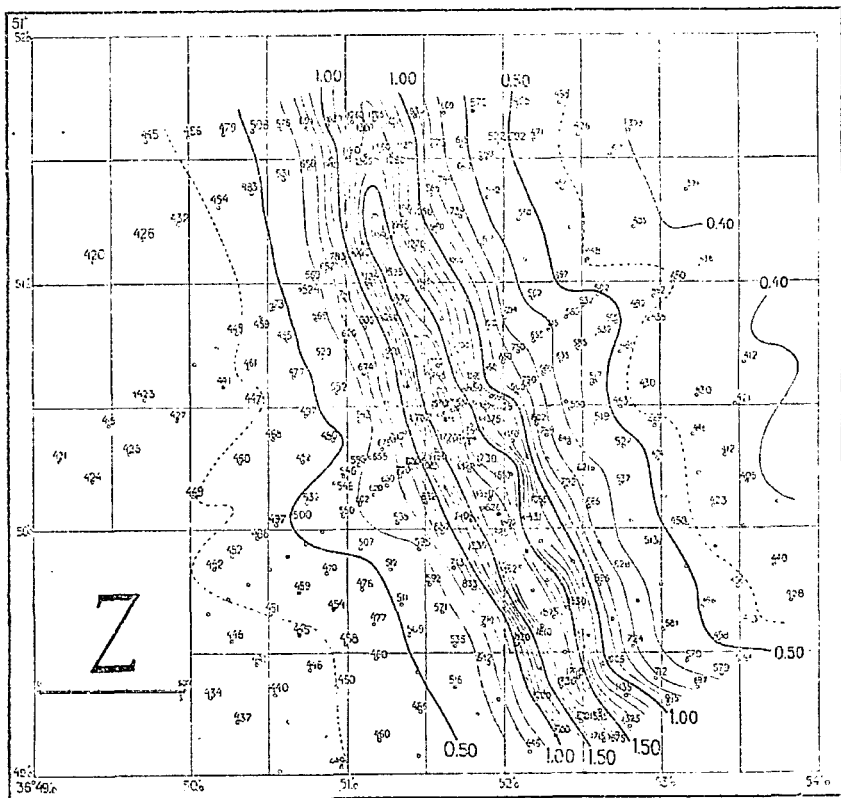


Рис. 6.

### 6. О возможных причинах аномалий по глубине вызывающих аномалии слоев.

В своей работе по курской аномалии *Лейст* считает единственно возможной причиной аномалии залежи железа, мощность которых он подсчитывает во много раз значительнее, чем залежи в Кйгупа (в Лалландии). Однако, с воззрениями *Лейста* едва ли можно согласиться. Мы имеем в Курске настолько обширную аномалию, аномалию превосходящую все до сих пор известные аномалии на земном шаре, что невозможно непосредственно перенести заключения, полученные из рассмотрения уже известных, изученных, более слабых аномалий на аномалию Курскую.

До сих пор причинами аномалии являлись электрические токи, залежи магнитных пород и, наконец, дислокации, которые могут быть связаны с явлениями токов.

Легко видеть, что если бы мы имели электрический ток, текущий вдоль полосы аномалии под землей, то, во-первых, непонятны были бы постоянство аномалии и ее величина, во-вторых, характер аномалии

при токе был бы иной и горизонтальная, составляющая  $H_a$  в области максимальной аномалии была бы максимумом (а не минимумом как в курской аномалии); далее  $H_a$  около максимального значения аномальной горизонтальной составляющей в ту и в другую сторону от нее показывало бы уменьшение, при чем направление  $H_a$  в обе стороны от максимума аномалии было бы одно и то же, почему  $D$  показывало бы постепенное нарастание аномалии до места максимума  $H$  и затем спадание, так что изменения знака  $D$  ни в одном участке аномалии не могло бы возникнуть.

Остается только предположить из известных причин или залежание магнитных пород, или дислокацию сплошных намагниченных слоев, давших, после образования в них разрыва, расхождение пластов, сохранивших свой магнетизм. Возможность образования на местах разрыва пород появления магнитных полюсов, повидимому, может быть признана доказанной наблюдениями *Mougeaux*, цитированными *Arrhenius*'ом <sup>7)</sup>; *Mougeaux* удалось наблюдать при отдаленных землетрясениях движения магнитографов, не зависящие от колебаний почвы. В этом случае расхождение ранее намагниченных пород могло дать повод к появлению новых полюсов, и этот процесс возникновения новых магнитных слоев должен был дать электромагнитную волну, определенную магнитографами. Магнетизм у пород может после расхождения или оставаться или исчезать, и было бы очень важно переисследовать места землетрясений с магнитной стороны. Эти же явления расхождения магнитных слоев, испытавших разрыв в отдаленные геологические эпохи, могут быть

причиной аномалии и в Курской губ. При этом из расположения изолиний нужно ожидать, что пласт, имеющий южный магнетизм на своем свободном крае, должен лежать выше пласта с северным магнетизмом и между ними может быть промежуток, не заполненный магнитной массой. Относительно возможных расположений магнитных масс удалось установить следующие правила. Пусть магнитный пласт образован под землей непрерывным рядом полюсов, расположенных по прямой линии; пусть линия полюсов проектируется на горизонтальную поверхность земли в виде линии  $AA$  (рис. 7). Над этой линией горизонтальная, составляющая аномалии, равна нулю; что касается до вертикальной, то она равна максимуму. В двух точках, лежащих симметрично по отношению к хребту, слагающая аномалии равна  $R$  и направлена в

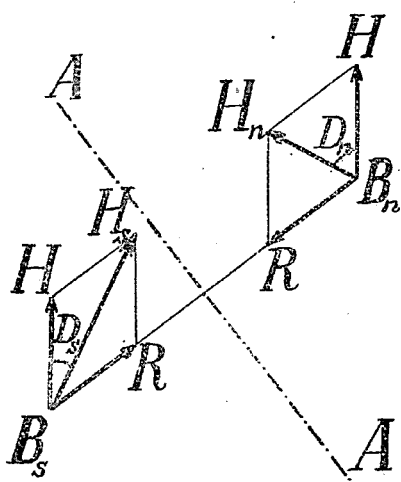


Рис. 7.

горизонтальная, составляющая аномалии, равна нулю; что касается до вертикальной, то она равна максимуму. В двух точках, лежащих симметрично по отношению к хребту, слагающая аномалии равна  $R$  и направлена в

прямо противоположные стороны поэтому, если склонение в области аномалии равно нулю и, следовательно,  $H$ , зависящее от земного поля, направлено по географическому меридиану, то на север от хребта в точке  $B$ , мы будем наблюдать западное склонение, на юге—восточное, как это ясно из рисунка, при чем изгоны параллельны линии  $AA$ . Как мы видели выше, в общем закономерность, указанная выше, выполняется, и мы должны только допустить, чтобы вполне воспроизвести картину изолний, что имеется не только система южных полюсов, но и кроме того система полюсов северных, лежащих от первой системы на определенном расстоянии в горизонтальном и вертикальном направлении.

Если сделать такие предположения, то пользуясь картой для  $I_a$  (см. „Успехи Физич. Наук“ т. II, вып. I, стр. 115 1920) можно определить приблизительные глубины  $d$  верхнего конца слоя от поверхности земли, расстояния полюсов  $l$  и наклон линии полюсов  $\vartheta$  к горизонту. Для одной из точек, наиболее подробно изученных *А. И. Заборовским*, получено

$$d = 490 \text{ метров;}$$

$$l = 600 \text{ метров,}$$

$$\vartheta = 67^\circ.$$

В других местах имеются глубины залегания, определенные в предположении единичных полюсов от 180 до 750 метров.

Эти данные находятся в полном согласии с геологическими сведениями о Курской губернии, по которым до 100 сажен нельзя ожидать найти магнитносного слоя. Конечно, нельзя придавать скольконибудь серьезного значения этим определениям глубин залегания, так как самые разнообразные расположения магнитных масс могут вызвать одно и то же поле и только глубокое бурение может окончательно решить вопрос о породе и глубине возмущающих слоев. Во всяком случае как залежи магнитных пород в виде хребта, так и дислокации их могут дать аномалию, аналогичную курской.

В заключение позволю себе выразить глубочайшую благодарность всем сотрудникам по этой работе и в особенности *А. И. Заборовскому* за его расчетные работы.

1) Результаты определений земного магнетизма по наблюдениям *И. Н. Смирнова*, произведенным на пространстве Европейской России в 1872—1878 годах, обработал *Алексей Тилло*. „Метеор. Сборн.“ т. 9, № 4.

2) *Н. Пильчиков*. „Материалы по вопросу о местных аномалиях земного магнетизма“. 1888 г.

3) *А. Тилло* „Белгородская и иешаевская аномалия земного магнетизма по наблюдениям *И. Н. Смирнова*, *Н. Д. Пильчикова* и *Д. Д. Сергиевского*“. „Изв. Русск. Географ. Общ.“, т. 27, вып. 3, стр. 201.

4) Th. Moureaux. Déterminations magnétiques faites en Russie dans le gouvernement de Koursk („Зап. Русск. Геогр. Общ.“, т. 33).

5) Э. Лейст. Курская магнитная аномалия, Госуд. Изд. Москва, 1921.

6) В. Павлинов. Магнитный компас на корабле. Петербург, 1920.

7) S. Arrhenius. Lehrbuch der Kosmischen Physik, p. 990. Leipzig. 1903 г.

(Поступила в редакцию 30 ноября 1920 г.).

## Колебания связанных систем, обладающих распределенной емкостью и самоиндукцией.

*С. Н. Рюевкин.*

(Доложено на коллоквиуме 11 декабря 1920 г.).

Разберем случай колебаний прямолинейной вертикальной антенны, высоты  $l$ , нагруженной у основания самоиндукцией  $A$  и емкостью  $\Gamma$  (черт. 1) и связанной со вторым контуром  $LC$  с сосредоточенными элементами (на чертеже не указан) магнитною связью с коэффициентом взаимной индукции  $M$ .

Полная емкость антенны  $C_0 = C_e l$ ;

Полная самоиндукция антенны  $L_0 = L_e l$ ,

где  $C_e$  и  $L_e$  емкость и самоиндукция на единицу длины.

Колебательный процесс в такой системе определится следующей системой дифференциальных уравнений с частными производными:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x} &= L_e \frac{\partial i}{\partial t} \\ \frac{\partial i}{\partial x} &= C_e \frac{\partial p}{\partial t} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

где  $p$  и  $i$  — потенциал и ток в точке на высоте  $x$  от основания; самоиндукция  $L_1$  и емкость  $C_1$  сосредоточены в одной точке.

Уравнения (1) суть обычные дифференциальные уравнения колебаний в проводе при отсутствии сопротивления и утечки; влияние включенных у основания самоиндукции  $A$  и емкости  $\Gamma$ , а также связь со вторым контуром  $LC$  скажутся лишь позднее при определении граничных условий при  $x = 0$ .

Предполагая решение системы (1) в форме

$$i = J e^{j\omega t} \quad \text{и} \quad p = P e^{j\omega t},$$

где  $\omega$  — угловая частота во времени, а  $j = \sqrt{-1}$ , найдем для  $P$  и  $J$  следующие выражения:

$$P = P_c \cos m(l - x)$$

$$J = P_c \frac{m}{j\omega L_c} \sin m(l - x) \dots \dots \dots (3)$$

здесь  $P_c = P_{x=c}$ ,  $m = \frac{2\pi}{\lambda}$ , где  $\lambda$  длина волны; отсюда получим  $\omega = mc$ , где  $c$  — скорость распространения волны по проводу, Полный интеграл уравнений (1) будет выражаться суммой:

$$I = \sum J_c e^{j\omega_k t} \quad \Pi = \sum P_k e^{j\omega_k t}$$

где  $\omega_k$  может принимать значения, которые мы определим дальше, а  $J_k$  и  $P_k$  определяются из начальных условий.

При  $x = 0$ , из уравнений (3) мы получим

$$P_1 = P_l \cos me$$

$$J_1 = P_l \frac{m}{j\omega L_c} \sin me \dots \dots \dots (3)'$$

Величина потенциала  $P_1$  в точке, лежащей у основания антенны (но выше емкости  $\Gamma$  и самоиндукции  $A$ ), выразится следующим образом:

$$P_1 = A \frac{dJ_1}{dt} + \frac{1}{\Gamma} \int J_1 dt + M \frac{dJ_2}{dt} \dots \dots \dots (4)$$

где  $J_2$  — сила тока в контуре  $LC$ ; благодаря связи контуров мы будем иметь еще одно уравнение для контура  $LC$ :

$$L \frac{dJ_2}{dt} + \frac{1}{C} \int J_2 dt + M \frac{dJ_1}{dt} = 0 \dots \dots \dots (4)'$$

Исключая из уравнения (4) величину  $J_2$  и подставляя  $P_1$  в выражение (3)', получим два уравнения, определяющих одну и ту же величину  $J_1$ , для совместности которых получим следующее условие:

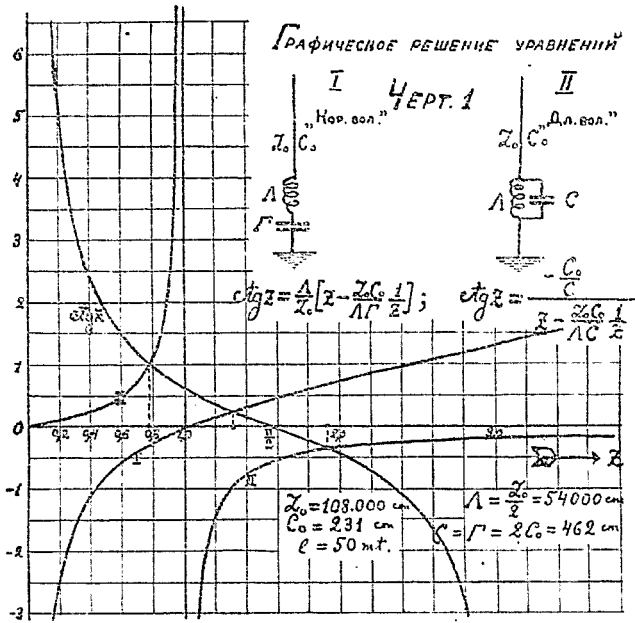
$$\sqrt{\frac{L_c}{C_c}} \operatorname{ctg} ml = ml \left[ A \left( 1 - \frac{L_c C_o}{A \Gamma} \right) - \frac{M^2}{L_2 \left( 1 - \frac{L_o C_o}{LC} \right)} \right] \dots \dots (5),$$

которое и определит нам  $m$ , а значит длину волны и период данной системы.

Вводя обозначение  $z = ml$  и  $h^2 = \frac{M^2}{AL}$ , получим следующее трансцендентное уравнение для определения  $z$ :

$$\operatorname{ctg} z = \frac{A}{L_c} z \left[ \left( 1 - \frac{L_o C_o}{A \Gamma} \right) - \frac{h^2}{\left( 1 - \frac{L_o C_o}{LC} \right)} \right] \dots \dots (5)'$$

На черт. 1 показан графический способ решения этого уравнения для случая I—приемная радиостанция на „короткие волны“ и II—на „длинные волны“. В первом случае придется положить  $k=0$ , во втором  $k=1$  и  $\Gamma=\infty$   $L=A$ ; получим уравнения:



Черт. 1.

$$\text{ctgz} = \frac{A}{L_0} z \left( 1 - \frac{L_0 C_0}{L \Gamma} \frac{1}{z^2} \right) \dots \dots \dots \text{(I)}$$

$$\text{ctgz} = \frac{C_0}{C} \frac{z}{z \left( 1 - \frac{L_0 C_0}{L C} \frac{1}{z^2} \right)} \dots \dots \dots \text{(II)}$$

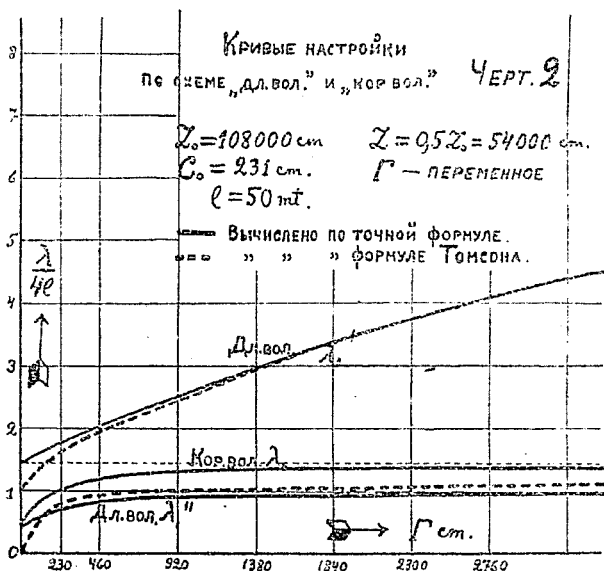
уже выведенные раньше для этих частных случаев *С. И. Вавиловым*<sup>1)</sup>. Для решения уравнений наносим на графику отдельно функции, выражающие правую и левую часть; абсциссы точек пересечения двух кривых дадут решения уравнений.

В случае II мы получим для основного периода два значения, соответственно двум ветвям кривой, что соответствует двум волнам связанных контуров. Абсциссы точек пересечения кривых I и II с дальнейшими ветвями линии  $\text{ctgz}$  дадут значения периодов для обертонов антенны; они будут в данном случае не гармоническими.

На черт. 2 даны результаты вычисления настройки при различных величинах переменной емкости. Следует отметить, что первый ко-



рень уравнения II соответствует длинной волне, второй — короткой (обычно игнорируемой) волне; при сколько-нибудь значительных величинах переменной емкости, эта волна приближается к основной длине волны, ненагруженной антенны, т. е.  $\lambda$ . Пунктирными кривыми показаны результаты вычисления настройки по приближенным формулам, получаемым из формулы Томсона в предположении, что в случае I емкость антенны соединена последовательно с емкостью  $\Gamma$ , а во втором случае параллельно.



Для I случая получим  $\lambda = 2\pi c \sqrt{A \frac{C_0 C_0}{C + C_0}}$  . . . (I)

„ II „ „ „  $\lambda = 2\pi c \sqrt{A(\Gamma + C_0)}$  . . . (II)

Следует отметить, что при больших значениях переменной емкости  $\Gamma$  (или  $C$ ) формула (II) дает значения, приближающиеся к той-той формуле; при  $\Gamma = 0$ , ошибка приближенной формулы (II) для данных числовых значений  $A$  и  $C_0$  составит около 45%. Формула (I) дает при  $C = 0$  ошибку в 100%, а при больших  $C$  ошибка падает, но все-таки остается не меньше 20%.

Обертоны в случае схемы „кор. вол.“ приближаются, разумеется, к типу четных, а в случае „длин. вол.“ — к типу нечетных.

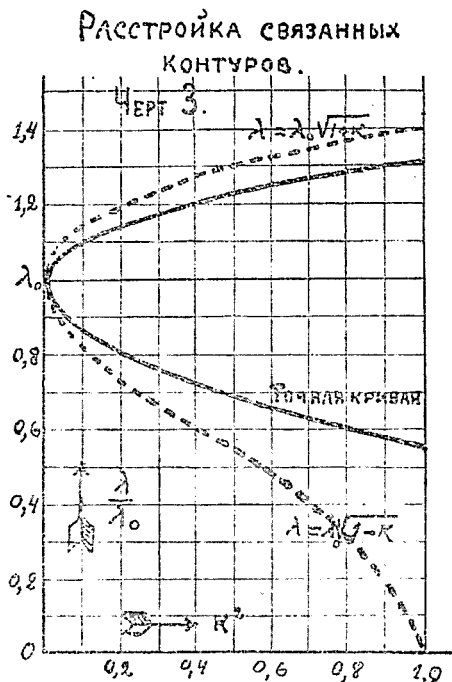
При вычислении двух колебаний в связанных контурах пользуются (для случая резонанса) формулами:

$$\lambda_1 = \lambda_0 \sqrt{1 + k}$$

$$\lambda_2 = \lambda_0 \sqrt{1 - k}$$

При наличии антенны эта формула становится уже не верной и следует прибегать к вычислению по точной формуле (5)'. Такое вычисление проведено для частного случая антенны с теми же данными, как и на черт. 1 и 2, для коэффициентов связи  $k^2 = 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$ .

Результаты нанесены на кривую на черт. 3 вместе с кривой, выражающей уравнения (6). Как видим, расстройка в наличии антенны в действительности меньше, чем дают формулы (6), особенно при сильной связи; при  $k=1$ , формулы (6) дают только одну волну  $\lambda_1 = \lambda_0 \sqrt{2}$ , тогда как в действительности получаются две волны.



Черт. 3

Выражаю свою глубокую благодарность профессору М. В. Шулейкину за руководящие указания при выполнении настоящей работы

Крайне признателен академику профессору П. П. Лазареву, благодаря любезности которого настоящая работа помещается на страницах „Известий Физического Института“.

1) С. П. Вавилов. „Изв. Физ. Инст.“ Вып. I 1, 1919.

(Поступила в ред. 20 декабря 1920 г.)

## Об понизирующей силе растворителей и ее связи с диэлектрической постоянной таковых.

II. Вальден.

I-ая часть.

Теория Аррениуса об электролитической диссоциации возникла в 1884—1887 гг. на почве *водных* растворов, т. е. при изучении электрохимического отношения солей, оснований и кислот в одном и том же растворителе, а именно в воде. Вопрос о влиянии растворителя, о связи понизирующей его способности с другими физическими и химическими свойствами не имел практического и теоретического значения, ибо отсутствовали экспериментальные данные, необходимые для сравнения *различных* растворителей. По мере того, однако, как упрочилась эта теория дальнейшим исследованием водных растворов, стали обращать все возрастающее внимание на *неводные* растворители, органические и неорганические, представляющие собой чрезмерно большое разнообразие своим составом и своей природою и, ввиду своей многочисленности, требующие всестороннего опытного изучения. Еще в 1893 году В. Оствальд <sup>1)</sup> писал: „По отношению к способности образовывать электролитические растворы и разлагать вещества на ионы, вода занимает выдающееся положение, которое не подобает ни одному другому веществу в приблизительно равной мере“. И. Г. Армстронг <sup>2)</sup> утверждал еще в 1895 г.: „Неопровержим факт, вызывающий притом на глубокие размышления, что среди жидкостей *только одна вода является единственным деятельным* (в смысле вызывающего диссоциацию на ионы) *из всевозможных употребляемых ныне растворителей*“. (Курсив английского ученого). Ныне нам известны *десятки* растворителей, понизирующих растворенные вещества; ныне же мы знаем жидкости, которые либо достигают, либо превосходят воду относительно понизирующей силы (шапр., цианистый водород, формамид).

Перед этим многообразием неводных понизаторов-растворителей предстала и потребность о выяснении факторов, обуславливающих понизирующую силу растворителей вообще. С какими физическими или химическими свойствами растворителя связана эта сила? Можно ли для какого-нибудь данного растворителя *предвидеть* и *количественно* предопределить его понизирующую способность?

Из всех попыток, предпринятых до сих пор с целью решения этих вопросов, больше всего внимания заслуживают попытки *Ж. Томсона и В. Нернста*, не только вследствие правдоподобности своих теоретических предположений, но и вследствие достигнутых уже практических приложений. „Если силы“,—говорит *Т. Т. Томсон* <sup>3)</sup>,—„сдерживающие молекулу, по своему происхождению являются электрическими, тогда те же силы значительно уменьшаются, если молекула будет окру-

жена веществом воды, которая имеет очень большую диэлектрическую константу“. А *W. Nernst* <sup>4)</sup> пишет: „Чем больше диэлектрическая константа среды, тем больше будет при прочих равных условиях электролитическая диссоциация растворенных в ней веществ. Мы можем ожидать, что растворители тем сильнее будут расщеплять двойные молекулы, т. е. будут обладать тем большей диссоциирующей силой, чем больше будет их диэлектрическая константа“.

Какое развитие взяли эти предположения *Томсона-Нернста*? Какое качественное и количественное подтверждение выпало на долю их правила? Еще в 1911 году известный американский физико-химик *Г. Джонс (H. C. Jones)* в своих „*Основах физической химии*“ пишет по этому вопросу нижеследующее <sup>5)</sup>: „*Дж. Томсон (1893)* и немного позже *Нернст* показали, что если силы, удерживающие атомы в молекулах, имеют электрическую природу, то растворители с наибольшими величинами диэлектрической постоянной должны иметь наибольшую диссоциирующую способность... Нужно, однако, заметить, что *какой-нибудь пропорциональности между величинами диэлектрической постоянной и диссоциирующей способностью растворителей не существует*“. Итак, здесь ясно и определенно отрицается какая-либо числовая связь. Другой выдающийся специалист *Г. Ян (H. Jahn)* смотрит на этот вопрос не менее отрицательно <sup>6)</sup>:

„*Какую-нибудь простую пропорциональность между электропроводностью и диэлектрической постоянной растворителя нельзя ожидать.*“

В общем и целом измерения подтвердили требуемую *Нернстом* связь, так как в большинстве случаев получилось, что *растворители с высокой диэлектрической постоянной дают растворы, проводящие ток относительно хорошо* (курсив мой). Однако и это правило имеет исключения. Так, например, уксуснокислый этил с относительно малой диэлектрической постоянной (6,5) дает сравнительно хорошо проводящие растворы, во всяком случае столь же хорошо проводящие, как цианокислый этил, которому присуща значительно высшая диэлектрическая постоянная (26,7)“.

Очевидно, что в эти взгляды авторитетного ученого вкралась ошибка, ибо он связывает *электропроводность* с диэлектрической постоянной, т. е. исходит из совершенно неправильного взгляда, что степень диссоциации в *различных* растворителях прямо пропорциональна электропроводности этих растворов, следовательно, растворителю с большей диэлектрической постоянной должна соответствовать большая электропроводность или большая степень диссоциации.

В эту же ошибку впадают и другие исследователи, сравнивая *вместо степеней диссоциации*, электропроводность с диэлектрическими постоянными. Укажем лишь на *Каленберга* и его сотрудников (*Kahlenberg, Lincoln, Patten, Schlund, Sammis, Gates*), которые, начиная с 1899 года, опаривают связь между диэлектрической постоянной и диссо-

цирующей способностью растворителя, руководствуясь при этом электропроводностью растворов при случайных концентрациях. Далее следует отметить, что выбор электролитов-солей не всегда был сделан удачно: вместо простых бинарных солей—1) не реагирующих с растворителем, 2) находящихся в разнообразных растворителях в одинаковом молекулярном состоянии и 3) диссоциирующих в различных растворителях на одни и те же ионы,—вместо таких простых электролитов *KA* были взяты: хлорное железо  $FeCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $AsCl_3$ ,  $BiCl_3$ ,  $AlCl_3$ , и т. д.—*Кэди* (*H. Cadu*), открывший в 1897 г. высокую электропроводность солей в жидком аммиаке, заключил, что понижающая сила аммиака во столько раз выше воды, во сколько раз электропроводность аммиачных растворов превосходит таковую водных растворов.

Не забудем также назвать известного исследователя ненормальных электролитов *В. Плотникова*, изучившего электропроводность в очень значительных концентрациях.

Обратимся, наконец, к самому *В. Нернсту* и посмотрим, что он же, по истечении 20 лет, пишет по поводу закономерной связи между степенью диссоциации и диэлектрической постоянной. В последнем издании своего классического учебника <sup>7)</sup> он дает следующее сопоставление.

С р е д а.	Диэл. по- стоян.	Электролит. диссоциация.
Газовое простран.	1,0	Не обнаруживаема при обыкновенной температуре.
Бензол . . . . .	2,3	Чрезвычайно малая электропроводность, указывающая на следы диссоциации.
Эфир . . . . .	4,1	Заметная электропроводность.
Спирт . . . . .	25	Сравнительно сильная диссоциация.
Муравьиная к-та.	62	Сильная диссоциация растворенных солей.
Вода . . . . .	80	Очень сильная диссоциация.
Синильная к-та.	96	Очень сильная диссоциация.

„Эти и ряд других примеров ставят вне сомнения явную параллельность между электролитической диссоциацией растворенных тел и диэлектрической постоянной растворителя; но не следует забывать, что нельзя ожидать абсолютной параллельности, так как можно предвидеть еще другие влияния, в частности нам ничего неизвестно, в

какой мере действия, направленные на разъединение понов, варьируют с природою среды“ (l. с. 404).

Итак сам *Гернст* априорно исключает возможность „абсолютной параллельности“, указывая при этом на влияние *природы растворителя*. Вполне признавая последнее влияние, необходимо, однако, считаться еще с другим не менее важным фактором, а именно с *природою растворенного электролита*, — на эту сторону вопроса мною обращено было внимание еще в 1900 году. Далее следует напомнить, что мною <sup>8)</sup> неоднократно рассматривалась связь между природою растворителя (химическим составом и строением), диэлектрической постоянной и другими физическими свойствами.

Но всеми приведенными справками не исчерпывается вопрос о связи между диэлектрической постоянной и понижующей силой растворителя, — не упоминалось о том обширном фактическом материале, который мною <sup>9)</sup> был дан еще в 1905 г. с целью *качественной и количественной проверки* правила *Томсона-Гернста*.

В своем обзоре „Электрохимии неводных растворов“ известный специалист в этой области *G. Carrara* <sup>10)</sup> пишет: „В последнее время *Вальдену* удалось открыть для различных органических растворителей важное отношение между диэлектрической константой и объемом, при котором степень диссоциации (одного и того же электролита— $N(C_2H_5)_4J$ ) равна. Он нашел, что в этом случае произведение диэлектрической постоянной на кубический корень объема есть величина постоянная“.

Приведем еще другое авторитетное мнение. *M. Le Blanc* <sup>11)</sup> в своем учебнике электрохимии, посвящая этим моим исследованиям подробный разбор, пишет: „*Гернстом* дано правило: чем больше диэлектрическая постоянная среды, тем больше при прочих равных условиях электрическая диссоциация растворенных в ней веществ... Как мы сейчас увидим, правило *Гернста* хорошо подтверждается измерениями *Вальдена* (*Zeitschr. phys. Ch.* 54, 129. 1905/6). *Вальден* определил диссоциирующую силу полусотни растворителей таким образом, что, растворив в них одну и ту же бинарную соль  $N(C_2H_5)_4J$ , измерил  $\lambda_\infty$  для обширных пределов разбавления, а  $\lambda_\infty$  экстраполировал посредством вычисления; таким образом он подошел к (степени диссоциации)  $\gamma$ , которая при *равных* разбавлениях является масштабом диссоциирующей силы... Кроме того обнаружилось числовое отношение между диэлектрической постоянной  $\epsilon$  и разбавлениями  $v$ , соответствующими *равным* степеням диссоциации в различных растворителях...

$$\epsilon \sqrt[3]{v} = \epsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = \epsilon_2 \sqrt[3]{v_2} = \dots = \text{const.}$$

Где  $\epsilon, \epsilon_1, \epsilon_2 \dots$  означают диэлектрические постоянные отдельных растворителей, а  $v, v_1, v_2$  — соответствующие разбавления при равной степени диссоциации  $\gamma$ “.

Присовокупим, что подобное соотношение было предложено *Malmström-Bau*'ом <sup>12)</sup> и что мои результаты послужили предметом экспериментальных проверок, напр., у *C. Сепкова* и *J. Tischler'a* <sup>13)</sup>, и теоретических исследований со стороны *W. Sutherland'a*, *Mc Coy* и *F. Krüger'a* <sup>14)</sup>.

Для иллюстрации вышеупомянутого числового отношения я приведу из моей работы (стр. 228—229) нижеследующие данные, добытые при помощи нормального электролита  $N(C_2H_5)_4J$ , при температуре  $t = 25^0$ , и обнимающие различные степени диссоциации  $\alpha$ .

I.  $\alpha = 0,47$ .

Растворители.	Диэлетр. пост. $\epsilon$ .	Разбавл. $v$ в литр.	$\epsilon\sqrt{v}$
CH <sub>3</sub> OH . . . . .	32,5	8	65
CH <sub>3</sub> CN . . . . .	35,8	10	77
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	21,7	50	80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COH . . . . .	16,9	64	75
CH <sub>3</sub> COBr. . . . .	16,2	100	78
			в сред. 75

II.  $\alpha = 0,66$ .

CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> . . . . .	40	28	122
CH <sub>3</sub> CN . . . . .	35,8	40	123
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	21,7	256	139
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CN. . . . .	16,7	400	123
Анисов. алдегид . . . . .	15,5	400	114
			в сред. 124

III.  $\alpha = 0,83$ .

H <sub>2</sub> O . . . . .	80	32	254
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> . . . . .	40	200	234
Фурфурол . . . . .	39	200	230
CH <sub>3</sub> CN . . . . .	36	320	245
CH <sub>3</sub> CNS. . . . .	36	270	233
CH <sub>3</sub> OH . . . . .	32,5	400	240
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN . . . . .	27,2	800	253
Ацетилацетон . . . . .	26	1000	260
CH <sub>3</sub> CO . . . . .			
CH <sub>3</sub> CO >O . . . . .	17,9	2000	226
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CN . . . . .	16,7	3200	246
Анисовый алдегид. . . . .	15,5	3100	226
Бензойн. алдегид. . . . .	14,5	4100	232
			сред. 240

Вот несколько примеров для иллюстрации того количественного отношения, которое было мною обнаружено в 1905 году Эти числовые результаты дали мне уверенность высказать следующее правило:

*Если растворы одной и той же нормальной бинарной соли в различных растворителях имеют одну и ту же степень диссоциации, тогда произведение из диэлектрической постоянной  $\epsilon$  на кубический корень из разбавления  $v$  представляет для всех этих растворов практически одну и ту же постоянную величину:*

$$\text{если } \alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \dots$$

$$\text{тогда } \epsilon \sqrt[3]{v} = \epsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = \epsilon_2 \sqrt[3]{v_2} = \dots = \text{const}$$

Истекшее десятилетие внесло в электрохимию неводных растворов богатые новые опытные материалы, в частности обогатилась область концентрированных растворов, благодаря исследованиям *А. Саханова* и моим, а равно область разбавленных, неводных растворов, благодаря трудам *Edw. Franklin'a*, *H. C. Jones'a*, *Dutoit'a*, *Philip'a* совместно с учениками, а также *С. Сергова* и моими собственными измерениями электропроводности. Появились также ценные теоретические исследования, напр., *А. Саханова* (1913—1916), *Ch. K. Kraus'a* и *C. Bray'a* (1913), *В. Шниковского* (1915). Все это побудило меня снова остановиться на моем правиле и подвергнуть его новой проверке, пользуясь при этом исследованиями последнего времени и включая в эту проверку бинарные соли разнообразного типа. В первую очередь я старался на разнообразных электролитах, посредством молекулярной электропроводности, определенной различными исследователями, проследить применимость моего правила, а затем я старался выяснить отношение вышеупомянутой константы к соответствующей степени диссоциации. Попутно я касался вопроса о влиянии природы бинарной соли на степень диссоциации.

В нижеследующих таблицах I—V мною собраны экспериментальные материалы, освещающие эти вопросы в подробной форме. Мною варьировались соли—электролиты, но варьировались также растворители, понижующая сила которых изображала все оттенки, начиная с сильнейших понизаторов, напр., цианистого водорода, формамида и воды, кончая очень слабыми понизаторами, напр., пиридином: в связи с этим диэлектрическая константа  $\epsilon$  колебалась от  $\epsilon=95$  до  $\epsilon=12,4$ .

Поэтому в таблице последовательно приводятся:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \text{ — степень электролитической диссоциации, наименование}$$

растворителя-понизатора, с диэлектрической константой последнего.

$v$  — число литров, в котором растворен 1 моль поименованной соли, имеющей степень диссоциации  $\alpha$  и, наконец, произведение

$$\epsilon \sqrt[3]{v} = \text{const.}$$



ТАБЛИЦА I.

Степень дисс.  $\alpha = 0,50$  ( $t = 25^{\circ}$ ).

Растворителн.	Днэл. конст. $\epsilon$ .	Соль.	Разбавле- ние $v$ .	$\epsilon \sqrt[3]{v} = K\tau$	
Вода $H_2O$ . . . . .	81,7	$AgNO_3$	0,7 <sup>1)</sup>	73	F Kohl- rausch.
Муравьиная кислота $HCOOH$ . . . . .	57 (6 <sup>1)</sup> )	NaCl	2,1 <sup>1)</sup>	73 (79)	Zanninovich Tess.
Фурфурол . . . . .	42	$N(C_2H_5)_4J$	5,0 <sup>1)</sup>	72	П. Вальден.
Нитрометан $CH_3NO_2$ . .	41,8	$N(C_2H_5)_4J$	6,5 <sup>1)</sup>	78	П. В.
Ацетонитрил $CH_3CN$ . .	36,4	$N(C_2H_5)_4J$ KJ	9,0 11,0	76 81	П. В. П. В.
Метилроданил $CH_3CNS$ .	35,9	$N(C_2H_5)_4J$	9,0	75	П. В.
Метилловый спирт $CH_3OH$ .	35,4	$N(C_2H_5)_4J$ Li $NO_3$	10,5 9,0	78 74	П. В. С. Серков.
Пропионитрил $C_2H_5CN$ .	27,5	$N(C_2H_5)_4J$ $N(C_3H_7)_4J$	25,0 21	80 76	П. В. П. В.
Этиловый спирт $C_2H_5HO$ .	25,4	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$ Li Cl	40 35	87 83	J. Walker- Hambly.
Аммиак $NH_3$ ( $t = -33^{\circ}$ ).	22	Na $NO_3$	70	90	В. В. Гичнер Е. Franklin.
Ацетон $CH_3COCH_3$ . . .	21,2	KJ LiJ	60 73	83 93	П. В. С. Серков.
Бромистый ацетил $CH_3COBr$ . . . . .	16,2	$N(C_2H_5)_4J$	140	84	П. В.
Бензилцианид $C_6H_5CH_2CN$	15,0	$N(C_2H_5)_4J$	150	80	П. В.
Пиридин $C_5H_5N$ . . . . .	12,4	KJ $N(C_2H_5)_4J$	200 400	300 } 83	Dutoit. П. В.
Изобутиловый спирт $C_4H_9OH$ . . . . .	6,1 (Drude)	$N(C_3H_7)_4J$	1700	73	П. В.
				В средн. 81	

В этой таблице сопоставлены 10 солей в 15 растворителях при разбавлениях  $v$ , обладающих степенью диссоциации  $\alpha = 0,50$ . Диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  (а вместе с тем — понижующая сила) растворителей колеблется между  $\epsilon = 81,7$  до 12,4 — 6,1, а разбавление  $v = 0,7$  до 300 — 1700 литров. Несмотря, однако, на эти значительные колебания в  $\epsilon$  и  $v$ , произведение  $\epsilon \sqrt[3]{v}$  в среднем выводе колеблется около 81.

Сопоставление разнородных бинарных электролитов в различных понижующих растворителях, именно при степени диссоциации  $\alpha = 0,50$ , имеет еще другое значение, а именно оно позволяет нам определить для этих электролитов „константу диссоциации“ *Оствальда*, хотя, как известно, сильные бинарные электролиты не повинуются этому закону

<sup>1)</sup> При малых разбавлениях  $v$  внутреннее трение  $\eta$  раствора превышает таковое<sup>6</sup> растворителя, вследствие этого необходима поправка на степень диссоциации  $\alpha$ ; к сожалению, мы не имеем данных о величинах  $\eta$  для этих растворов.

*Оствальда*. Приложение закона действия масс к ионам привело *Оствальда* к закону  $K \cdot c_s = c_i^2$ , где  $c_s$  — концентрация недиссоциированных молекул,  $c_i$  — концентрация ионов. Отсюда константа диссоциации *Оствальда*  $K = \frac{c_i^2}{c_s}$ ; если заменим эти концентрации соответственными величинами, а именно  $c_i = \frac{\alpha}{v} = \frac{\text{степень диссоциации}}{\text{разбавление}}$  и  $c_s = \frac{1-\alpha}{v}$ ,

тогда получим  $K_o = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{c_i^2}{c_s} = \frac{c_i^2}{c - c_i}$ , где  $c = c_s + c_i$ , т. е. общая концентрация соли. Возьмем тот случай, когда  $\alpha = 0,50$ , тогда  $c_i = \frac{c}{2}$ ,

и тогда:

$$K_o = \frac{0,50^2}{(1-0,50)v} = \frac{0,25}{0,50v} = \frac{1}{2v} = \left(\frac{c}{2}\right)^2 = \frac{c}{2} = c_s.$$

Иными словами: константа диссоциации (или разбавления) равняется половинной концентрации взятого бинарного электролита  $\frac{c}{2}$  (или концентрации недиссоциированной соли  $c_s$ ), если таковой диссоциирован на 50%<sup>1)</sup>.

При этих условиях константа  $K$  равна  $K = \frac{0,5}{v}$ , или соответствующее этим условиям разбавление  $v$  в данном растворителе может служить мерой константы диссоциации  $K$ . В нижеследующей таблице II вычислены эти константы *Оствальда*  $K_o = \frac{1}{2v}$ . Затем в последней внутренней графе

нам дано отношение  $\left(\frac{\sqrt[3]{K_o}}{\varepsilon}\right)$ .

ТАБЛИЦА II.

Константы диссоциации  $K_o = \frac{1}{2v}$ , если  $\alpha = 0,50$ .

Растворители. $t = 25^\circ$ .	$\varepsilon$	Соли.	$v$	$K_o = \frac{1}{2v}$	$\frac{\sqrt[3]{K_o}}{\varepsilon} = K$
1. Вода . . . . .	81,7	AgNO <sub>3</sub>	0,7	0,72	0,0109
2. Муравьиная кислота . . . . .	62	NaCl	2,1	0,24	0,0100
3. Фурфурол . . . . .	42	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> J	5,0	0,10	0,0140
4. Нитрометан . . . . .	41,8	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> J	6,5	0,077	0,0102
5. Ацетонитрил . . . . .	36,4	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> J	9,0	0,056	0,0105
„ . . . . .	„	KJ	11,0	0,045	0,0098

<sup>1)</sup> На некоторые особенности этого разбавления мною было указано уже раньше.

Растворители. $t = 25^{\circ}$ .	$\epsilon$	Соли.	$\nu$	$K_o = \frac{1}{2\nu}$	$\frac{\sqrt[3]{K_o}}{\epsilon} = K$
6. Метироданид . . . . .	35,9	$N(C_2H_5)_4J$	9,0	0,056	0,0106
7. Метилловый спирт . . . . .	35,4	$LiNO_3$	9,0	0,056	0,0108
"    "    . . . . .	35,4	$N(C_2H_5)_4J$	10,5	0,048	0,0103.
8. Проционптрил . . . . .	27,5	$N(C_3H_7)_4J$	21	0,024	0,0105
"    . . . . .	27,5	$N(C_2H_5)_4J$	25	0,020	0,0099
9. Этиловый спирт . . . . .	25,4	$LiCl$	35	0,014	0,0095
"    "    . . . . .	25,4	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	40	0,0125	0,0092
10. Аммиак ( $t = -33^{\circ}$ ). . . . .	22	$NaNO_3$	70	0,0071	0,0087
11. Ацетон . . . . .	21,2	$KJ$	60	0,0083	0,0096
"    . . . . .	21,2	$LiJ$	73	0,0070	0,0090
12. Бромистый ацетил . . . . .	16,2	$N(C_2H_5)_4J$	140	0,0036	0,0095
13. Цианистый бензил . . . . .	15,0	$N(C_2H_5)_4J$	150	0,0033	0,00994
14. Ппридин . . . . .	$\left. \begin{matrix} 12,4 \\ 12,4 \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} KJ \\ N(C_2H_5)_4J \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} > 200 \\ 400 \end{matrix} \right\} 300$	0,0017	0,0096
15. Изобутиловый спирт . . . . .	6,1	$N(C_3H_7)_4J$	1700	0,00029	0,0108
Средн. 0,0100					

Константы *Оствальда* для приведенных сильных бинарных солей колеблются в зависимости от природы растворителей в пределах от  $K_o = 0,72$  до 0,00029. Интересно отметить, что эти сильнейшие в водных растворах электролиты превращаются в неводных растворах в столь же слабые, как слабые органические кислоты, напр.,

муравьиная кислота в воде имеет  $K_o = 2,1 \times 10^{-4}$   
 соль  $N(C_3H_7)_4J$  в изобутил. спирте:  $K_o = 2,9 \times 10^{-4}$

Другой важный факт заключается в возможности установить зависимость между этой константой *Оствальда* и ионизирующей силой растворителя, измеренной посредством диэлектрической постоянной  $\epsilon$  данного растворителя. В последней графе нами сообщается результат этой попытки найти количественную связь. Принимая во внимание колебания в определении электропроводности  $\lambda_{\infty}$  при бесконечном разбавлении  $\nu = \infty$  и вытекающие отсюда погрешности при определении степени диссоциации  $\alpha_{\nu} = \frac{\lambda_{\nu}}{\lambda_{\infty}}$  (в общем в пределах до 10%), мы согласимся, что выражение  $\frac{\sqrt[3]{K_o}}{\epsilon} = \text{const} = 0,0100$ , т.е. для сильных бинарных электролитов — солей,

растворенных в разнообразных ионизирующих растворителях, существует соотношение

$$\frac{\sqrt[3]{\text{константа диссоциации соли}}}{\text{диэлектрич. константа растворит.}} = \text{постоянн.} = 0,0100$$

После этого отступления приступим снова к проверке моего правила  $\epsilon \sqrt[3]{v} = \text{const}$  и посмотрим, как оно подтверждается при более высоких степенях диссоциации. Для этой цели мною собраны данные, относящиеся к степени диссоциации

$$\alpha = 0,66 - 0,68 \text{ (табл. III).}$$

ТАБЛИЦА III.

Растворитель.	$\epsilon$	Соль.	$v$	$\alpha$	$\epsilon \sqrt[3]{v}$	Исследователи.
1. Формамид $\text{HCONH}_2$ . .	94	Na Br	2,8	0,67	132	H. C. Jones.
2. Вода $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	81,7	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	3,82	0,68	127	П. Вальден.
3. Нитрометан $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . .	41,8	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	30	0,67	130	"
4. Метилловый спирт $\text{CH}_3\text{OH}$	35,4	KJ	50	0,68	130	T. Fischler.
" " "	"	LiJ	48	0,66	129	C. Серков.
5. Ацетонитрил $\text{CH}_3\text{CN}$ . .	36,4	KJ	45	0,67	130	Philip-Courtman.
" " . .	"	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$	40	0,66	125	П. Вальден.
6. Пропионитрил $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ .	27,5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	110	0,67	132	"
7. Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25,4	KJ	136,7	0,68	131	Philip-Courtman.
" " "	"	$\text{KAg}(\text{CN})_2$	128	0,66	128	Л. Писаржевский.
8. Пропилов. спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	22	NaJ	220	0,67	133	Nicollier.
9. Жидкий аммиак $\text{NH}_3$ . .	22	NaJ	215	0,67	132	E. Franklin-Kraus.
10. Ацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . .	21,2	NaJ	240	0,68	132	Dutoit-Laverrier.
11. Эвихлоргидрин $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{O})\text{CH}_2$ . .	22,6	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$	196	0,675	131	П. Вальден.
12. Цианистый бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ . .	16,7 18,2	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{X}$	400	0,66	129	"
13. Метил-этил-кетон $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ . .	17,8	NaJ	388	0,656	130	Nicollier.
14. Бромистый ацетил $\text{CH}_3\text{COBr}$ . .	16,2	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	550	0,67	133	П. Вальден.
15. Бензойный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ . .	16,0	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	550	0,66	131	"
				0,67	130	

Эта таблица обнимает собою 15 растворителей с 8 различными солями (*NaBr*, *NaJ*, *KJ*, *LiJ*; *KAg(CN)<sub>2</sub>* аммониевые соли: *N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J*, *N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>* и *N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J*). Для сравнения этих растворов взяты разбавления, при которых степень диссоциации равна  $\alpha = 0,67$  (в среднем); из соответствующих разбавлений  $v$  и диэлектрических постоянных  $\epsilon$  выведено произведение

$$\epsilon \sqrt[3]{v} = 130 \text{ (с колебаниями на } \pm 3 \text{)}.$$

В следующей таблице мы рассмотрим отношения к воде, чтобы выяснить влияние концентрации на степень диссоциации различных бинарных солей.

ТАБЛИЦА IV.

Растворитель: вода  $H_2O$

Диэлектрическая постоянная  $\epsilon = 81,7$

Соли. $t = 18$	$v$	$\alpha =$	$v = (t = 25)$	$\alpha$	
$CH_3COONa$ . . . . .	0,333	0,28	32	0,86	J. Kohlrausch (1898)
$NaNO_3$ . . . . .	"	0,44	32	0,87	H. C. Jones 1912.
$LiCl$ . . . . .	"	0,45	32	0,87	"
$NaBr$ . . . . .	"	0,51	32	0,89	G. Bredig.
$KNO_3$ . . . . .	"	0,49	32	0,87	H. C. Jones.
$NaF$ . . . . .	"	0,70	32	0,87	J. Kohlrausch.
$KJ$ . . . . .	"	0,73	32	0,89	G. Bredig.

По Kohlrausch'y (1898) $t = 25^\circ$	$v$	$\alpha$	
$N(C_2H_5)_2 H_2Cl$ . . . . .	32	0,86	T. Walker-Hambly 1897.
$N(C_2H_5)_4 Cl$ . . . . .	32	0,86	G. Bredig.
$N(C_2H_5)_4 J$ . . . . .	32	0,83 0,85	П. Вальден. H. C. Jones
$N(CH_3)_4 Cl$ . . . . .	32	0,87	G. Bredig.
$N(CH_3)_4 J$ . . . . .	32	0,85	П. Вальден.
$C_6H_5(NO_2)_3ONa$ . . . . .	32	0,85	W. Ostwald.
$KBr$ . . . . .	32	0,87	Zelinsky и Krapivin.

При  $\alpha = 0,85 - 0,87$  получаем для этих солей:  $\epsilon \sqrt[3]{v} = 81,7 \sqrt[3]{32} = 259$ .

При разбавлении  $v = 0,333$  величина  $\alpha$  колеблется для различных бинарных солей типа *KA* от  $\alpha = 0,28 - 0,73$ , при разбавлении  $v = 32 - 33,3$

степень диссоциации тех же разнообразных солей имеет величину 0,86 — 0,92 — 0,89, т.е. все соли находятся практически в одинаковом состоянии электролитической диссоциации. Все эти неорганические соли сходятся с солями аммониевых оснований с органическими радикалами. В общем мы можем сказать, что все бинарные соли в водном растворе при одной и той же концентрации  $v = 30 - 32$  литра имеют одинаковую степень электролитической диссоциации  $\alpha = 0,85 - 0,88$ , т.е. соли, первоначально, при значительных концентрациях, относящиеся индивидуально и показывающие характерные различия в своей электролитической диссоциации, постепенно, по мере разбавления раствора, лишаются этих особенностей и становятся однообразными.

При этой концентрации мы имеем  $\epsilon \sqrt[3]{v} = 81,7 \sqrt[3]{32} = 259$ .

ТАБЛИЦА V.

Растворитель: жидкий аммиак  $NH_3$

$t = -33^\circ$ . Диэлектрическая константа  $\epsilon = 22$ .

Солн.	$v$	$\alpha_{10}$	$v$	$\alpha$	
$LiNO_3$ . . . . .	10	—	} 1800	0,83	При $\alpha = 0,85$ и $v = 1700$ в среднем $\epsilon \sqrt[3]{v} = 22$ . $\sqrt[3]{1700} = 263$ .
$AgNO_3$ . . . . .	„	0,40		0,86	
$NaNO_3$ . . . . .	„	0,34		0,87	
$NaBr$ . . . . .	„	0,34		0,85	
$NaJ$ . . . . .	„	0,40		0,89	
$KJ$ . . . . .	„	0,45		0,89	
$KNO_3$ . . . . .	„	0,26		0,80	
$NH_4NO_3$ . . . . .	„	—		0,87	
$NH_4Br$ . . . . .	„	—		0,84	
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$ . . . . .	„	0,21		0,80	
$NH_4Cl$ . . . . .	„	0,21	—		

По данным *Edw. Franklina* и *Kraus'a*<sup>15)</sup>.

В этой таблице собраны степени диссоциации  $\alpha$  для различных солей  $KA$  в жидком аммиаке, при  $t = -33^\circ$ . Природа этого растворителя резко отличается от природы предыдущего: вода — „нейтральный“ растворитель *par excellence*, и первоклассный понизатор солей, а аммиак — вещество с основным характером и сравнительно слабой понижующей силой. Отношение солей в нем, однако, по существу совпадает с отношением в воде: при разбавлениях  $v = 10$  литров степень диссо-

циации варьирует от  $\alpha = 0,21$  до  $0,45$ , а при разбавлениях  $v = 1600 - 1800$  для тех же солей  $\alpha = 0,85 - 0,86$ . Индивидуальные особенности солей, сказавшиеся при малых разбавлениях (напр.,  $v = 10$ ), таким образом исчезли и в этом понизиторе, однако, при очень значительных разбавлениях ( $v = 1600 - 1800$ ). Очевидно, этот факт находится в зависимости от ионизирующей силы аммиака. Для проверки предположенной нами зависимости мы образовали произведение  $\varepsilon \sqrt[3]{v}$ , т. е.

$$22 \sqrt[3]{1700} = 263.$$

Сопоставив эту величину с найденной для водных растворов  $\varepsilon \sqrt[3]{v} = 81,7 \sqrt[3]{32} = 259$ , мы можем убедиться, что при одинаковых степенях диссоциации  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,85 - 0,87$  все поименованные типичные бинарные электролиты действительно повинуются нашему правилу, т. е. что в пределах ошибок

$$\varepsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = \varepsilon_2 \sqrt[3]{v_2} = \dots = \text{const.}$$

Для дальнейшей и всесторонней проверки этой зависимости требовалось увеличить число примеров, в частности распространить эту проверку на возможно большее число ионизирующих растворителей, варьируя 1) их химическую природу, 2) их диэлектрическую постоянную  $\varepsilon$  в пределах максимальных, напр., от  $\varepsilon = 95$  до  $\varepsilon = 12,4$ , и 3) разбирая различные бинарные соли. Для этой цели составлена следующая таблица, принявшая за основание  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0,85 - 0,86$ .

ТАБЛИЦА VI.

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0,85 - 0,86.$$

Растворители.	$\varepsilon$ диз. конст.	Соли.	$v$	$\alpha_v$	$\varepsilon v \sqrt[3]{v}$	Авторы.
Формамид $\text{HCONH}_2$ $t = 25$	94	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	18	0,86	247	Jones, Davis, 1915.
Дианист. водород $\text{HCN}$ $t = 0 \dots$	95	KJ	16	0,855	200	Centnerszwer 1901.
Муравьиная кислота $\text{HCOOH}$ $t = 25 \dots$	57	NaCl	96	0,848	261	Zannin-Tes- sarin, 1896.
Глицерин $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ $t = 25 \dots$	56	KJ	100	0,87	260	Jones и Schmitt 1913.
$\text{SOH}_2\text{O} + \text{SOC}_2\text{H}_5\text{OH}$ $t = 25 \dots$	44	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{Cl}$	200	0,85	257	J. Walker и Hambly 1897. Dutoit 1898,
Ацетонитрил $\text{CH}_3\text{CN}$ $t = 25 \dots$	35,8	Ag $\text{NO}_3$	360	0,878	255	1896.
	"	KJ	400	0,83	264	П. В.

Растворители.	$\epsilon$ диэл. конст.	Соли.	$\nu$	$\alpha_\nu$	$\epsilon_\nu \sqrt[3]{\nu}$	Авторы.
Метилловый спирт $\text{CH}_3\text{OH}$ $t = 25^\circ \dots$	} 35,4	LiCl	360	0,85	252	Carrara, Серков, Jones.
		KJ	400	0,854	261	
		NaCl	420	0,86	265	
		$\text{KAg}(\text{CN})_2$	384	0,871	257	
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ $t = 25^\circ \dots$	} 35,5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	400	0,84	262	Писаржев- ский 1912. П. В.
		$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$	400	0,85	262	
Бензонитриль $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ $t = 25^\circ \dots$	26,3	NaJ	1000	0,85	263	Dutoit.
Хлористая сурьма $\text{SbCl}_3$ $t = 100^\circ \dots$	33	KCl	512	0,86	264	Klemensie- wicz 1908.
Этил. спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $t = 25^\circ \dots$	} 25	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}$	1000	0,855	250	J. Walker и Hambly.
		$\text{KAg}(\text{CN})_2$	1024	0,864	252	
		KBr	2048	0,86	264	
		$\text{KAg}(\text{CN})_2$	1800	0,86	256	
		$\text{CH}_3\text{COONa}$	1024	0,87	257	
		$\text{CH}_3\text{COOH}$	1124	0,86	265	
} 21	} 21	KBr	2048	0,86	264	} J. Писар- жевский.
} 25,5	} 25,5	$\text{CH}_3\text{COONa}$	1024	0,87	257	} Völlmer 1892.
} 23	} 23	KJ	1600	0,83	269	} П. В.
Ацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ $t = 0^\circ$	23	KJ	1600	0,83	269	П. В.
Ацетофенон $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ $t = 25^\circ \dots$	18,2	NaJ	3000	0,88	261	} Dutoit.
Метил-этил-кетон $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ $t = 25^\circ \dots$	17,8	NaJ	3000	0,87	257	
Анисовый алдегид $t = 25^\circ$	15,5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	5000	0,86	265	П. В.
Сернистый ангидрид $\text{SO}_2$ $t = -15^\circ \dots$	} 12,3—13,8—14,8 (13,0)	RbJ	8000	0,84	260	Гур. Гур.
		KJ	8000	0,85	260	
Пиридин $\text{NC}_5\text{H}_5$ $t = 25^\circ$	12,4	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	8000	0,86	249	П. В.
					Средн. 260	

Нетрудно убедиться, что хотя разбавление  $\nu$  варьирует для различных растворителей от  $\nu = 16$  до  $\nu = 8000$ , произведение  $\epsilon \sqrt[3]{\nu}$  колеблется лишь в пределах немногих процентов (1% — 5%) и достигает средней величины  $\epsilon \sqrt[3]{\nu} = 260$ . Учитывая трудности определения электропроводности  $\lambda_\infty$  при крайнем разбавлении  $\nu = \infty$  и ошибки при определении степени диссоциации  $\alpha = \frac{\lambda_\nu}{\lambda_\infty}$ , а равно колебания в числах диэлектрической константы  $\epsilon$  в зависимости от места исследования,



мы согласимся, что найденные нами числа в удовлетворительной мере подтверждают высказанную нами закономерность, т. е. в пределах ошибок опытов передают количественную связь между степенью диссоциации или разбавления и диэлектрической постоянной растворителя, обнимая при этом разнородные бинарные соли и различные растворители, диэлектрическая постоянная которых варьирует между максимальной  $\epsilon = 95$  и минимальной  $\epsilon = 12,4$ .

Резюмируя все изложенное, мы можем сказать нижеследующее:

1) Установившийся на основании изучения водных растворов средней концентрации ( $v = 10 - 32$ ) взгляд, что *простые бинарные соли* практически диссоциируют в одинаковой мере и являются одинаково сильными электролитами, не соответствует действительному их отношению, ибо как в воде, так и во всех остальных растворителях, при соответственных, более значительных концентрациях, напр., в воде при  $v = 0,33$ , в аммиаке при  $v = 10 - 20$ , те же электролиты относятся вполне *индивидуально*, т. е. вместо одинаковой степени диссоциации обладают степенью диссоциации, отличающейся для различных солей на 200% — 300% друг о друга.

2) Это индивидуальное отношение тех же солей, однако, отпадает во всех растворителях при переходе в область разбавленных растворов, — в зависимости от ионизирующей силы каждого растворителя варьирует это разбавление  $v$ , (напр., для воды  $v = 32$ , для аммиака  $v = 1700$ ) и при нем упомянутые электролиты находятся в одинаковом состоянии с одинаковой степенью диссоциации.

3) Ионизирующая сила растворителей находится в тесной связи с их *диэлектрической постоянной*  $\epsilon$ , и разбавлением  $v$ , при которых соли находятся в корреспондирующем состоянии, будут тем больше, чем меньше диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  данных растворителей.

4) Сопоставляя эти разнородные бинарные соли в различных растворителях при соответствующих разбавлениях  $v$ , практически дающих одинаковую степень диссоциации  $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2$ , получаем подтверждение закономерности

$$\epsilon \sqrt[3]{v} = \epsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = \epsilon_2 \sqrt[3]{v_2} = \dots = \text{const.}$$

Если, напр.  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,85 - 0,86$ , тогда  $v$  варьирует в пределах  $v = 16 - 8000$ , а в пределах ошибок  $\epsilon \sqrt[3]{v} = 260$ .

1) W. Ostwald. Lehrbuch, II. 1. 705 (1893).

2) H. Armstrong. Journ. Chem. Soc. Dec. 1895.

3) J. J. Tomson. Phil. Mag (5) 36, 313 (1893).

4) W. Nernst. Zeitschr. phys. Ch. 13, 533, 535 (1894).

5) Г. Джонс. Основы физич. химии. (Русск. перев., СПб.) 445, 446 (1911).

6) H. Jahn. Grundriss der Elektrochemie, 185, 205 (1905).

7) W. Nernst. Theoretische Chemie, VII, изд. 1613, стр. 404.

8) Zeitschr. f. phys. Ch. 46, 186 (1903); 70, 583 (1909); Изв. Акад. наук, 1901, XV июнь.

9) Zeitschr. f. phys. Ch. 54, 129—230 (1905).

10) G. Carrara. Elektrochemie nichtwässerigen Lösungen, 5. 1908, p.

11) M. Le Blanc. Lehrbuch der Elektrochemie, VI изд. 133—140 (1914).

12) Malmström-Baur. Zeitschr. f. Electroch. 11, 936 (1905), 12, 725 (1906).

13) Серков. Zeitschr. f. phys. Ch. 73, 576; J. Tischler, Zeitschr. f. Electroch. 19, 132 (1913).

14) Sutherland. Phyl. Mag. (6), 14, July (1907), Mc. Coy, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1074 (1908). Krüger, Zeitschr. f. Electr. 17, 461 (1911).

15) Journ. Amer. Chem. Soc. XXVII, 191 (1905), Zeitschr. phys. Ch. 69, 272 (1909).

## О магнитных свойствах растворов.

*М. Центнершвер и Ц. Райхжинштейн.*

Часть первая

### Обзор литературы<sup>1)</sup>.

Магнитные свойства растворов изучались многочисленными исследователями, но литература по этому вопросу хоть и представляет богатый материал, отличается не совпадающими и частью противоречивыми данными.

Мы здесь укажем на основной метод этих исследований, примененный *Квинке*<sup>2)</sup>. Его метод, „поднятия уровня“, основан, как и другие, на пондермоторном действии магнитного поля.

Испытуемая жидкость в опытах *Квинке* наливалась в U-образную трубку<sup>3)</sup>, обладавшую одним узким и одним широким коленом; оба колена трубки были достаточно удалены друг от друга, чтобы магнитное поле, действующее на одно из них, не оказывало воздействия на другое. Трубка помещалась между полюсами электромагнита таким образом, чтобы уровень жидкости в узком колене находился в центре магнитного поля; в таком случае единица поверхности жидкости испытывает давление:

$$\frac{1}{2}(k - k') H^2 = hgs \dots \dots \dots (1)$$

где  $k$  и  $k'$  восприимчивости жидкости и газа, находящегося над ней,  $H$  — напряжение поля,  $h$  — высота поднятия жидкости (положительная для парамагнитных и отрицательная для диамагнитных жидкостей),  $g$  — ускорение силы тяжести,  $s$  — удельный вес.

Из этой формулы восприимчивость равна:

$$k = \frac{2hgs}{H^2}$$

*Паскаль*, *Кенигсбергер* и другие исследователи, пользовавшиеся этим методом, определяли удельную восприимчивость  $S = \frac{k}{s}$  ( $s$  — удельный вес), атомную восприимчивость  $k_a = \frac{a \cdot k}{s}$  ( $a$  — атомный вес), молекулярную восприимчивость  $k_m = \frac{m \cdot k}{s}$  ( $m$  — молекулярный вес).

Опытами с растворами солей было установлено, что величина магнитных констант для растворов аддитивно складывается из величины констант растворенной соли и растворителя и пропорциональна концентрации <sup>4)</sup>. *Г. дю-Буа* <sup>5)</sup> предложил пользоваться методом „недействительных растворов“; метод этот состоит в определении концентрации таких растворов, высота уровня которых не изменяется в магнитном поле. Растворенная соль компенсирует в таких растворах диамагнитные свойства воды <sup>6)</sup>. Молекулярная восприимчивость, определяемая этим способом, вычисляется по формуле:

$$\frac{K_m}{w} = \frac{M_w}{M_s} \dots \dots \dots (2)$$

здесь  $M_w$  и  $M_s$  количества воды и соли,  $m$  — молекулярный вес,  $w$  — восприимчивость воды. *Либкнехт* и *Вильс* <sup>7)</sup> нашли по методу „недействительных растворов“ молекулярные восприимчивости целого ряда солей, железа, марганца, кобальта, никкеля, хрома и меди.

Самое производство наблюдения было ими видоизменено таким образом, что трубка, помещаемая в магнитное поле, была почти горизонтальна. Это видоизменение прибора *Квинке* позволяет наблюдать очень малое повышение уровня жидкости, но, с другой стороны, требует весьма сложной установки, на описании которой мы не будем здесь останавливаться. Пространство над жидкостью в опытах *Либкнехта* и *Вильса* наполнялось светильным газом, — веществом близким в отношении магнитных свойств к пустоте.

### Молекулярная работа некоторых солей в магнитном поле.

Настоящее исследование было нами предпринято с целью измерения работы, производимой 1 грм. молекулой <sup>1)</sup> растворенной соли при действии на нее магнитного поля напряжения 1 *C. G. S.* При движении 1 куб. см. раствора в опытах *Квинке* вдоль трубки производится работа равная  $hgs$ , где  $h$  обратно пропорционально квадрату на-

<sup>1)</sup> Предполагая, что она занимает объем = 1 куб. см.

пряжения поля; эта работа складывается из работы, производимой растворенной солью и растворителем, следовательно, зависимость между определяемой экспериментально высотой поднятия уровня жидкости и вычисляемой работой выражается:

$$\frac{hgs}{H^2} = \frac{A_1 ps}{M_1} + \frac{A_2 (100 - p) s}{M_2} \dots \dots \dots (3a)$$

$$A_1 = \frac{M_1}{M_2} \frac{100h_0gM_2 - (100 - p) A_2}{p} \dots \dots \dots (3b)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  молекулярная работа соли и растворителя,  $h_0 = \frac{h}{H^2}$ ,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $p$  — концентрация соли в весовых процентах,  $M_1$  и  $M_2$  — молекулярный вес соли и растворителя.

Для чистого вещества, полагая  $p = 100$ , находим из (3a) работу

$$A = 100h_0gM \dots \dots \dots (4)$$

В наших опытах полукольцевой электромагнит *дю-Буа* помещался в стеклянный термостат, наполненный вазелиновым маслом; напряжение поля измерялось при помощи висмутовой спирали. Сосудом для наблюдения высоты поднятия уровня раствора служил обыкновенный „магнитный манометр“ *Квинке*. Он устанавливался таким образом, чтобы после замыкания тока уровень жидкости находился в равномерном магнитном поле. Отсчет производился при помощи катетометра с точностью до 0,005 см.; затем ток выключался, и, после того как жидкость устанавливалась в равновесии, производился снова отсчет. Для каждого раствора делалась серия в 8-10 наблюдений при различных напряжениях поля. Все наблюдения производились при температуре 20—22° С. К концу исследования каждого раствора температура в термостате повышалась на 3—4° вследствие нагревания электромагнита, но такое повышение температуры, согласно исследованиям *Видемана*, *Плеснера*, *Мозлера* и др.<sup>8)</sup> над температурным коэффициентом магнитных констант, вызывает изменение  $h_0$ , лежащее в пределах ошибки опыта. Были исследованы соли железа, кобальта и марганца, и, кроме того, был произведен контрольный опыт с водой. Концентрация растворов находилась путем определения кобальта и марганца в виде серноокислых солей по *Вольгарду*, хлорного железа — в виде окиси осаждением аммиаком, соединений закиси железа — титрованием перманганатом. В тех случаях, когда были исследованы несколько концентраций одной и той же соли, растворы готовились из более концентрированного разбавлением по весу.

Результаты наблюдений приведены в следующих таблицах:

ТАБЛИЦА 1.

Раствор FeCl<sub>3</sub>; концентрация 51<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

<i>h</i>	<i>i</i>	<i>H</i>	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
2,920 см.	7,5 амп.	11550 с.г.с.	218,9.10 <sup>-10</sup>
2,865	6,8	11150	230,4
2,690	5,85	10675	236,1
2,495	5,2	10300	235,2
2,385	4,75	10000	238,5
2,155	4,05	9550	236,3
1,960	3,45	9100	236,7
1,695	2,8	8500	234,6
1,330	2,1	7450	239,6
0,645	1,3	5250	234,0

Среднее 234.0.10<sup>-10</sup>

$$A = 7363 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 2.

Раствор FeCl<sub>3</sub>; концентрация 40. 76<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

<i>h</i>	<i>i</i>	<i>H</i>	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
2,340 см.	7,4 амп.	11475 с.г.с.	177.7.10 <sup>-10</sup>
2,225	6,6	11000	183,9
2,175	6,15	10800	186,5
2,005	5,45	10425	184,5
1,930	4,8	10050	191,1
1,810	4,3	9725	191,4
1,640	3,5	9150	191,4

Среднее 186,6.10<sup>-10</sup>

$$A = 7231 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 3.

Раствор FeCl<sub>3</sub>; концентрация 30,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

<i>h</i>	<i>i</i>	<i>H</i>	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
1,740 см.	7,6 амп.	11600 с.г.с.	129,3.10 <sup>-10</sup>
1,710	6,8	11125	138,2
1,635	6,35	10900	137,6
1,575	5,85	10650	138,9
1,540	5,45	10450	141,0
1,450	4,8	10050	143,6
1,330	4,3	9725	140,6
1,210	3,5	9150	144,5
1,070	2,9	8600	144,7
0,960	2,15	7550	168,4

Среднее 142,7.10<sup>-10</sup>

$$A = 7563 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 4.

Раствор FeCl<sub>3</sub>; концентрация 20,35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

<i>h</i>	<i>i</i>	<i>H</i>	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
1,165 см.	7,75 ам.	11700 с.г.с.	85,1.10 <sup>-10</sup>
1,110	6,85	11150	89,3
1,070	6,3	10875	90,5
1,030	5,85	10650	90,8
1,000	5,5	10450	91,6
0,935	4,8	10050	92,6
0,910	4,3	9725	96,2
0,815	3,5	9150	97,3
0,730	2,9	8600	98,7
0,540	2,2	7600	98,7

Среднее 93,1.10<sup>-10</sup>

$$A = 7512 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 5.

Раствор  $\text{FeCl}_3$ ; концентрация 10,20%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
0,590 см.	8,1 амп.	11900 с.г.с.	$41,7 \cdot 10^{-10}$
0,555	7,2	11375	42,9
0,525	6,4	10925	44,0
0,505	5,85	10650	44,5
0,485	5,2	10300	45,7
0,440	4,6	9925	44,7
0,395	3,8	9400	44,7
0,350	3,1	8800	45,2

Среднее  $44,2 \cdot 10^{-10}$

$$A = 7453 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 6.

Раствор  $\text{FeSO}_4$ <sup>1)</sup>; концентрация 19,22%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
1,015 см.	7,0 амп.	11250 с.г.с.	$80,2 \cdot 10^{-10}$
0,980	6,65	11050	80,3
0,955	6,2	10800	81,9
0,930	5,95	10700	81,2
0,885	5,4	10400	81,8
0,850	5,05	10200	81,7
0,805	4,5	9850	83,0
0,750	4,05	9550	82,2
0,665	3,3	9000	82,1
0,575	2,7	8375	82,0

Среднее  $81,6 \cdot 10^{-10}$

$$A = 6576 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 7.

Раствор  $\text{FeCl}_2$ <sup>2)</sup>; концентрация 28,37%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
1,815 см.	6,5 амп.	10975 с.г.с.	$150,7 \cdot 10^{-10}$
1,775	6,15	10800	152,2
1,720	5,8	10600	153,1
1,670	5,55	10500	151,5
1,570	5,15	10250	149,4
1,515	4,8	10050	150,0
1,420	4,25	9700	150,9
1,310	3,85	9400	148,3
1,195	3,1	8800	154,3
1,030	2,6	8250	151,3

Среднее  $151,2 \cdot 10^{-10}$

$$A = 6759 \cdot 10^{-6}$$

1) Раствор был подкислен серной кислотой.

2) Раствор был подкислен соляной кислотой.

ТАБЛИЦА 8.

Раствор  $Mn(NO_3)_2$ ; концентрация 65,39%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
3,545 см.	7,2 амп.	11375 с.г.с.	$274,0 \cdot 10^{-10}$
3,245	6,85	11150	261,0
3,095	6,3	10850	262,9
3,025	6,0	10700	264,2
2,905	5,5	10450	266,0
2,795	5,1	10225	267,3
2,635	4,55	9900	268,8
2,475	4,1	9600	268,6
2,195	3,3	9000	271,0
1,920	2,7	8350	275,4

Среднее  $267,9 \cdot 10^{-10}$ 

$$\Lambda = 7228 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 9.

Раствор  $Mn(NO_3)_2$ ; концентрация 44,75%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
2,460 см.	7,0 амп.	11250 с.г.с.	$198,9 \cdot 10^{-10}$
2,385	6,6	11000	197,1
2,305	6,15	10800	197,6
2,255	5,8	10600	200,7
2,165	5,35	10375	201,1
2,045	4,95	10125	199,5
1,895	4,4	9800	197,3
1,780	3,9	9450	199,3
1,560	3,2	8900	196,9
1,350	2,6	8250	198,4

Среднее  $198,7 \cdot 10^{-10}$ 

$$\Lambda = 7880 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 10.

Раствор  $Mn(NO_3)_2$ ; концентрация 32,45%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
1,775 см.	6,9 амп.	11200 с.г.с.	$141,5 \cdot 10^{-10}$
1,715	6,55	11000	141,7
1,665	6,05	10750	144,1
1,640	5,85	10650	144,6
1,555	5,4	10400	143,8
1,500	5,05	10200	144,2
1,405	4,5	9850	144,8
1,300	4,0	9500	144,0
1,150	3,25	8950	143,6
1,005	2,65	8300	145,9

Среднее  $143,8 \cdot 10^{-10}$ 

$$\Lambda = 7924 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 11.

Раствор  $MnCl_2$ ; концентрация 43,71%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
3,625 см.	7,5 амп.	11550 с.г.с.	271,7 · 10 <sup>-10</sup>
3,340	7,0	11250	263,9
3,225	6,6	11000	266,5
3,085	6,0	10700	269,5
3,005	5,7	10550	270,0
2,785	5,3	10350	260,0
2,725	4,7	9975	273,9
2,565	4,25	9700	272,6
2,285	3,5	9150	272,9
2,005	2,8	8500	277,5

Среднее 269,9 · 10<sup>-10</sup>

$$A = 7686 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 12.

Раствор  $MnSO_4$ ; концентрация 34,24%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
2,295 см.	7,05 амп.	11275 с.г.с.	180,5 · 10 <sup>-10</sup>
2,240	6,7	11050	183,5
2,155	6,2	10800	184,8
2,090	5,9	10650	184,3
1,985	5,45	10450	181,8
1,910	5,1	10225	182,7
1,785	4,45	9800	185,9
1,660	4,0	9500	183,9
1,475	3,25	8950	184,1
1,290	2,7	8375	183,9

Среднее 183,5 · 10<sup>-10</sup>

$$A = 8052 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 13.

Раствор  $[Co(NO_2)_6]Na_3$ ; концентрация 51%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
-0,005 см.	7,8 амп.		
0,000	7,0		0,0

Среднее 0,0

$$A = 151,5 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 14.

Раствор  $Co(NO_2)_2 + 3NaNO_2$  <sup>1)</sup>.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
0,505 см.	6,6 амп.	11000 с.г.с.	41,7 · 10 <sup>-10</sup>
0,490	6,3	10850	41,6
0,475	5,9	10650	41,9
0,460	5,4	10400	42,5
0,435	5,05	10200	41,8
0,395	4,7	9975	39,7
0,385	4,2	9650	41,3
0,365	3,75	9350	41,8
0,310	3,05	8750	40,5
0,275	2,5	8100	41,9

Среднее 41,3 · 10<sup>-10</sup>

<sup>1)</sup> Раствор получился из раствора, указанного в 13-ой таблице, разложением последнего в течение месяца. Разложение сопровождалось выделением двуокиси азота и переходом бурого цвета раствора в вишнево-красный.



ТАБЛИЦА 15.

Раствор  $\text{CoCl}_2$ ; концентрация 33,54%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
1,945 см.	8,0 амп.	11850 с.г.с.	138,5.10 <sup>-10</sup>
1,805	7,1	11300	141,4
1,770	6,7	11050	145,0
1,670	6,1	10750	155,3
1,595	5,6	10500	144,7
1,505	5,0	10150	146,1
1,415	4,45	9800	150,8
1,240	3,65	9275	144,1
1,100	3,0	8700	145,3
0,905	2,2	7600	156,7

Среднее 146,8.10<sup>-10</sup>

$$A = 5676 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 16.

Раствор  $\text{CoCl}_2$ ; концентрация 20,80%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
1,115 см.	7,0 амп.	11250 с.г.с.	83,1.10 <sup>-10</sup>
1,085	6,65	11025	89,3
1,035	6,2	10800	88,7
1,020	5,8	10600	90,8
0,965	5,35	10400	89,2
0,930	5,0	10150	90,3
0,865	4,4	9800	90,1
0,805	3,9	9450	90,1
0,700	3,2	8875	88,8
0,620	2,6	8250	91,1

Среднее 89,7.10<sup>-10</sup>

$$A = 5689 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 17.

Раствор  $\text{CoCl}_2$ ; концентрация 11,25%.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
0,580 см.	7,75 см.	11700 с.г.с.	42,4.10 <sup>-10</sup>
0,575	7,2	11375	44,4
0,540	6,55	11000	44,6
0,520	6,0	10700	45,4
0,490	5,3	10350	45,7
0,460	4,7	9975	46,2
0,415	3,8	9400	47,0
0,360	3,1	8800	46,5
0,295	2,35	7850	47,9

Среднее 45,6.10<sup>-10</sup>

$$A = 5565 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 18.

В О Д А.

$h$	$i$	$H$	$h_0 = \frac{h}{H^2}$
-0,055 см.	7,5 амп.	11550 с.г.с.	-4,12.10 <sup>-10</sup>
-0,050	6,8	11150	-4,02
-0,045	6,2	10800	-3,86

Среднее 4,00.10<sup>-10</sup>

$$A = -7,03 \cdot 10^{-6}$$

ТАБЛИЦА 19.

Соли.	Молекулярный вес.	Концентрация.	$h_0 \cdot 10^{10}$	$A \cdot 10^6$ Наблюденное.	Вычисленное по Либкнехту и Вильсу.
$\text{FeCl}_3$ . . . . .	162,23	51%	234,0	7363	7036
" . . . . .	"	40,76	186,6	7231	—
" . . . . .	"	30,60	142,7	7563	—
" . . . . .	"	20,35	93,1	7512	—
" . . . . .	"	10,20	44,2	7453	—
$\text{FeSO}_4$ . . . . .	151,92	19,22	81,6	6576	6626
$\text{FeCl}_2$ . . . . .	126,77	28,37	151,2	6759	—
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	178,95	65,39	261,9	7228	—
" . . . . .	"	44,75	198,7	7880	7987
" . . . . .	"	32,45	143,8	7924	7987
$\text{MnSO}_4$ . . . . .	151,00	34,24	183,5	8052	7874
$\text{MnCl}_2$ . . . . .	125,85	43,71	269,9	7686	8007
$\text{CoCl}_2$ . . . . .	129,89	33,54	146,8	5676	5483
" . . . . .	"	—	—	—	—
" . . . . .	"	11,25	45,6	5565	—
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ . . . . .	404,03	51	0,0	151,5	—
$\text{Co}(\text{NO}_2)_2 + 3\text{NaNO}_2$ . . . . .	—	—	41,3	—	—
$\text{H}_2\text{O}^1)$ . . . . .	18,016	100	— 4,0	— 7,03	6,76

В последней таблице приведена сводка всех полученных данных и, кроме того, даны значения  $A$ , вычисленные по Либкнехту и Вильсу из молекулярных восприимчивостей.

Из приведенных выше данных следует:

1) Что величина молекулярной работы солей в магнитном поле зависит главным образом от металла и не зависит от концентрации за исключением очень крепких растворов.

2) Что найденное Гайдвейлером<sup>1)</sup> влияние величины напряжения поля на магнитные константы в пределах от 7500—12000 С. Г. С. не обнаруживается.

<sup>1)</sup> Восприимчивость воды, по данным литературы, колеблется между 0,689 и  $0,84 \cdot 10^{-6}$ . Винкельман считает наиболее вероятным число  $0,78 \cdot 10^{-6}$  — среднее из 9 новейших определений (А. Winkelmann Handb. d. Phys., zw. Aufl. V. B. II T. 272 S.)  $A$  вычисленное по этому значению  $k$ , получается равным  $7,03 \cdot 10^{-6}$

Что касается остальных выводов, которые можно сделать при рассмотрении 19-й таблицы, то для их подтверждения нами предпринят в настоящее время ряд дальнейших исследований.

Считаем приятным долгом выразить искреннюю благодарность директору Физического Института Моск. Общ. Научн. Инст. академику проф. *И. П. Лазареву* за предоставление возможности выполнить настоящую работу, а также за его ценные указания.

1) G. Wiedemann: Pogg. Ann. 126 1 1865; 135 177 1868; Wied. Ann. 5 45 1878; 32 452 1887; Quinke Wied. Ann. 24 347 1885; H. du Bois Wied. Ann. 35 137 1888; 63 38 1898. G. Jäger und St. Meyer Wied. Ann. 63 83 1897; 67 427, 707 1899; J. Königsberger Wied. Ann. 66 698 1898; Drude Ann. 1 175 1900; 6 506 1901. O. Liebknecht und A. P. Wiells Drude Ann. 1 178 1900; H. du Bois und O. Liebknecht Drude Ann. 1 189 1900.

2) Quinke Wied. Ann. 24 347 1885.

3) Так называемый „магнитный манометр“ Квинке.

4) G. Jäger und. st. Meyer Wied Ann. 63 83 1897; 67 427, 707 1899; J. Königsberger Wied. Ann. 66 698 1898; Drude Ann. 1 175 1900; 6 506 1901;

5) H. du Bois Wied. Ann. 35 137 1888.

6) По методу дю-Буа возможно исследование лишь парамагнитных солей.

7) O. Liebknecht und A. Wills Drude Ann. 1 178 1900.

8) G. Wiedemann Pogg. Ann. 126 17 1865; P. Plessner Wied. Ann. 39 336 1890; G. Quinke Wied. Ann. 24 347 1885; G. Jäger und st. Meyer Wied. Ann. 63 83 1897; H. Mosler Drude Ann. 6 84 1901.

9) A. Heydweiller Drude Ann 12 608 (1903).

Москва, Физический Институт Московского Научного Института, январь 1918 г.

## О теории гистерезиса степени оводнения коллоидов,

*А. В. Раковский.*

Явление гистерезиса степени оводнения коллоидов состоит в следующем. Высушиваем коллоид до постоянного веса в замкнутом сосуде над  $H_2SO_4$  уд. в. 1,84 при комнатной температуре (упругость водяного пара принята равной нулю). Обезвоженный коллоид будем помещать поочередно в сосуды с растворами серной кислоты различной концентрации (убывающий ряд концентраций) и выдерживать его в каждом сосуде до постоянного веса. Определив упругость пара воды в сосудах и содержание воды в коллоиде, получим *кривую оводнения* ( $\uparrow$ ) коллоида. Если таким же образом проведем оводненный коллоид в обратном направлении через сосуды с возрастающим рядом концентраций растворов серной кислоты, то получим *кривую обезвоживания* ( $\downarrow$ ). В общем случае для коллоидов обе эти кривые не совпадают, каковое явление названо ван-Беммеленом, открывшим его, гистерезисом; пра-

вильнее называть его *гистерезисом степени оводнения коллоида*. На рис. 1 показан простейший случай этого гистерезиса у пшеничного крахмала <sup>1)</sup>. Это явление сложнее у целлюлез и очень сложно у неорга-

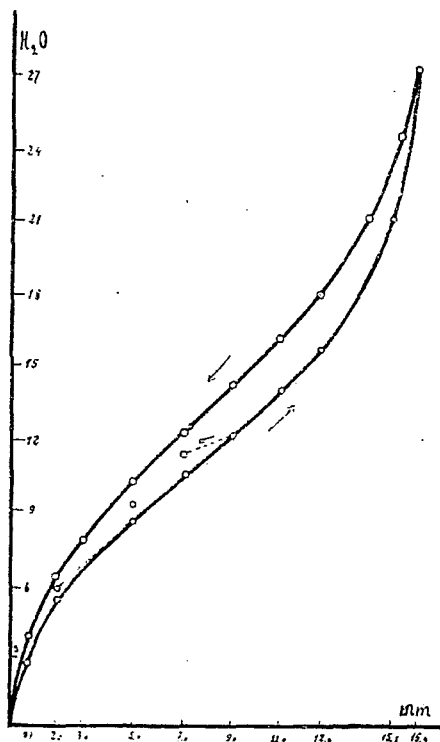


Рис. 1.

нических гелей, кремнезема и гидроксидеи железа, изученных ван-Беммеленом <sup>2)</sup>. На рис. 2 показаны схематически кривые обезвоживания и оводнения кремнекислоты (при комнатной температуре). Для коллоидов весьма характерно влияние прошлой истории на их свойства. На рис. 2 кривые I принадлежат  $SiO_2$ , полученной из 1% раствора растворимого стекла при прочих определенных условиях, кривые IV принадлежат  $SiO_2$ , полученной из 7% раствора того же стекла при тех же условиях и пролежавшей под водой несколько месяцев. Целая серия кривых лежит между I и IV для гелей  $SiO_2$ , полученных из промежуточных концентраций стекла и пролежавших различные сроки под водой. Если гель  $SiO_2$ , давший кривые I, слегка прокалить, то после прокалки он даст кривые II (при прежней комнатной температуре), дальнейшие прокалки сдвинут кривые еще дальше вниз (и т. д.).

Если мы во время обезвоживания или оводнения захотим повернуть назад, то получим так называемые промежуточные кривые (пре-

рывные, рис. 1); каждая точка кривых обезвоживания и оводнения дает начало промежуточной кривой.

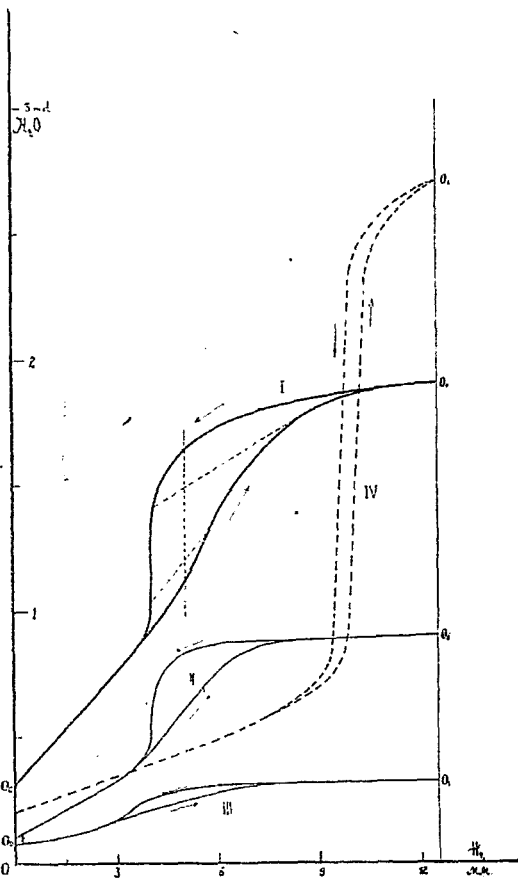


Рис. 2.

Из сказанного следует, что, 1) коллоидам в общем случае, при постоянной температуре, свойственна не кривая упругости пара, а площадь упругости, ограниченная главными кривыми обезвоживания и оводнения; существует ряд препаратов *одного и того же коллоида* с различными содержаниями воды, но обладающих одной и той же упругостью пара. Две части одного и того же образца коллоида, приведенные различными путями к одной и той же упругости водяного пара, заключая различные количества воды, будут находиться в равновесии (доказано для  $SiO_2$  и крахмала, срок наблюдения для  $SiO_2$ —год, для крахмала—6 месяцев); 2) при воздействии различных внешних условий, главным образом температуры, способа получения и условий хранения, на коллоид свойства его необратимо изменяются, возникает бесчисленный ряд модификаций его, соответствующие же

кривые обезвоживания и оводнения получают необратимый сдвиг в сторону.

Всякая теория гистерезиса степени оводнения коллоида должна дать объяснение указанным двум главным явлениям в коллоидных системах и ряду следствий, вытекающих из них.

Попытка дать такую теорию принадлежит Duhem'у <sup>3)</sup>, его теория гистерезиса основана на его же термодинамике необратимых процессов <sup>4)</sup>.

Признав основные начала Duhem'овской термодинамики необратимых процессов верными, мы не можем принять его теории гистерезиса степени оводнения коллоидов. По нашему мнению, основная интерпретация опытных фактов в пределах Duhem'овской термодинамики необратимых процессов должна быть иной. Ниже я излагаю эту теорию в той форме, к какой я пришел еще в 1912 году и с каковой согласился Duhem после обмена с ним письмами. Экспериментальный материал, накопившийся с 1912 года, подтверждает нашу точку зрения.

Основное допущение в теории гистерезиса состоит в том, что процессы оводнения и обезвоживания коллоидов могут быть при теоретических рассмотрениях заменяемы процессами бесконечно медленно текущими, но необратимыми в силу несовпадения кривых процесса в двух противоположных направлениях.

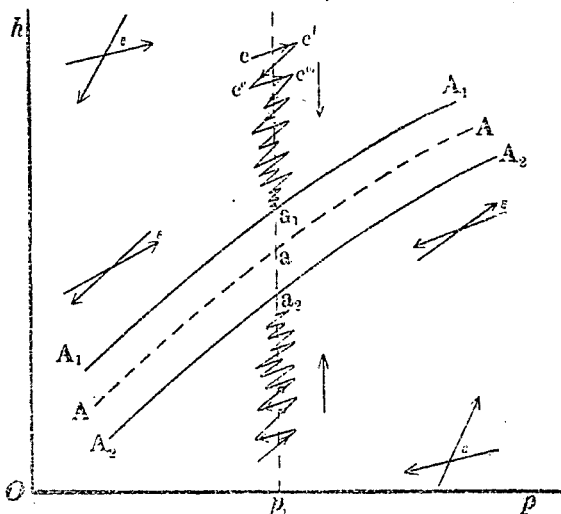


Рис. 3.

Возьмем плоскость  $pOh$ , где на оси абсцисс отложено давление паров воды в окружающем пространстве, а на оси ординат—степень оводнения коллоида. (Рис. 3). Согласно термодинамике Дюгема, плоскость  $pOh$  испещрена сетью необратимых поднимающихся  $\uparrow$  и падаю-

ицх  $\downarrow$  кривых (изотерм, мы будем рассматривать только изотермические процессы). По каждой из этих кривых движение возможно только в направлении, указанном стрелкой. Через каждую точку плоскости  $pOh$  проходит только одна поднимающаяся и одна падающая кривые (одноименные кривые не пересекаются). Угол  $\epsilon$  между этими двумя разноименными кривыми в различных точках плоскости различен (от  $0$  до  $\pi/2$ ).

Пусть состояние нашей системы изображается графически точкой  $C$  (рис. 3). При математически постоянных внешних условиях (давлении пара  $p$  и температуре  $T$ ) наша система находится в равновесии и не покидает точки  $C$ . На опыте однако мы будем иметь только физически постоянное давление пара  $p$ , которое в действительности является непрерывным рядом колебаний давления около некоторого среднего давления  $p_1$ . Действительное давление пара в системе будет  $p_1 \pm \Delta p$ . Допустим, что в некоторый момент времени наша система находится при давлении  $p_1 - \Delta p$  в точке  $C$  и что это давление изменяется постепенно до давления  $p_1 + \Delta p$ . Наша система будет двигаться по поднимающейся кривой до точки  $C'$ . Пусть затем давление начнет падать до  $p_1 - \Delta p$ ; наша система не может вернуться в прежнее состояние  $C$ , так как согласно основному положению теории поднимающаяся кривая  $CC'$  необратима, система наша будет двигаться по падающей кривой  $C'C''$ , проходящей через точку  $C'$ , и придет в точку  $C''$ . При вторичном изменении давления до  $p_1 + \Delta p$  система придет в точку  $C'''$  и т. д. Благодаря постоянным колебаниям давления  $p$ , наша система будет все время скользить с поднимающейся кривой на падающую, опять на поднимающуюся и т. д. Результатом такого движения точки  $C$  будет постоянное, но неуклонное движение ее вниз, в сторону уменьшения  $h$ . Но это движение вниз имеет свой предел. Дело в том, что угол  $\epsilon$  между поднимающейся и падающей кривыми по мере движения вниз становится все меньше и меньше и в некоторой точке  $a$  делается равным нулю (кривые  $\downarrow$  и  $\uparrow$  совпадают друг с другом). Если система пришла в точку  $a$ , то дальнейшие колебания  $p_1 \pm \Delta p$  не отзовутся на состояние нашей системы, она не покинет точки  $a$ . Точка  $a$  есть точка устойчивого равновесия при *физически постоянном давлении пара*; состояние системы в точке  $a$  называется *натуральным ее состоянием*. Геометрическое место точек, аналогичных точке  $a$ , для различных давлений пара  $p$  есть кривая  $AA$ , называемая *кривой (изотермой) натурального состояния*.

Ниже изотермы натурального состояния поднимающиеся и падающие кривые расположены так, что система при физически постоянном  $p$  будет двигаться вверх и в конечном результате придет в точку  $a$ .

Весьма важным для теории является вопрос, как изменяется угол  $\epsilon$  между поднимающейся и падающей кривыми, по мере приближения системы к изотерме натурального состояния. Может случиться,

что уже на значительном расстоянии от изотермы натурального состояния, в частности, от точки  $a$ , угол  $E$  очень мал и, следовательно, даже при частых колебаниях  $p_1 \pm \Delta p$  система будет двигаться чрезвычайно медленно, т. е. устойчивое равновесие может быть достигнуто через огромный промежуток времени. Очень медленное изменение  $h$  при данном  $p$  может заставить нас удовлетвориться приблизительным равновесием; так, например, мы прекратим выдерживание коллоида в эксикаторе, если степень его оводнения достигла точки  $a_1$ , где, допустим, потеря в весе равняется 1 mgr. в неделю. С теоретической точки зрения является возможным, что скорость движения системы в точке  $a_1$ , так мала, что мы не заметим этого движения даже в течение года. В этом случае в точке  $a_1$  мы будем иметь практически полное равновесие. Геометрическим местом точек практически полного равновесия (аналогичных точке  $a_1$ ) могут быть кривые  $A_1A_1$  и  $A_2A_2$ ; область, лежащая между этими кривыми, является областью чрезвычайно медленных изменений свойств нашей системы при физически постоянных внешних условиях, в частности, это может быть *область вековых изменений системы*; кривые же  $A_1A_1$  и  $A_2A_2$  будут пограничными кривыми этой области (the limiting line of secular variations). Изотерма натурального состояния, очевидно, всегда лежит между этими кривыми.

Приложим наши рассуждения к частному случаю гистерезиса крахмалов.

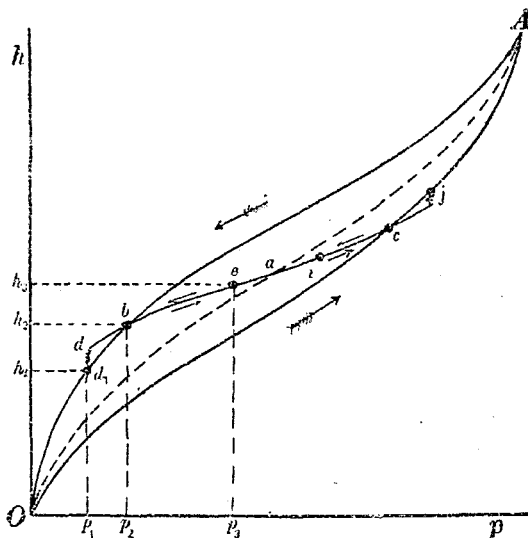


Рис. 4.

На рис. 4 кривые  $ObA$  и  $OcA$  суть кривые обезвоживания и оводнения коллоида, кривая  $OaA$ —изотерма натурального состояния, кривая  $dbaC$ —промежуточная кривая. Опытные промежуточные кривые лежат в области вековых изменений степени оводнения коллоида,



следовательно, вблизи изотермы натурального состояния. Согласно теории, вблизи этой изотермы угол  $\epsilon$  между поднимающимися и падающими кривыми очень мал, а в точках, лежащих на изотерме натурального состояния, равен нулю. Практически это означает, что поднимающиеся и падающие кривые вблизи изотермы натурального состояния, по крайней мере, на некотором своем протяжении сливаются, следовательно обратимы. Для ясности чертежа допустим, что наша промежуточная кривая  $abc$  практически обратима на всем своем протяжении. Допустим, что в некоторый момент состояние нашего коллоида выражается точкой  $b$  (при  $p_2$ ). Продолжим обезвоживание коллоида, т. е. уменьшим давление пара до  $p_1$ . Состояние коллоида будет изменяться по падающей кривой  $bd$ , но точка  $d$  лежит вне области вековых изменений, следовательно, при продолжительном выдерживании коллоида при давлении  $p_1$  его состояние придет в точку  $d_1$ . Точка  $d_1$  будет следующей за  $b$  опытной точкой кривой обезвоживания.—Вернемся к точке  $b$ ; изменим давление  $p_2$  в  $p_3$ . Состояние коллоида будет изменяться по поднимающейся кривой  $ba$  и гель придет в точку  $e$ , лежащую в области вековых изменений, следовательно, и останется в этой точке. Аналогично будет идти обезвоживание и оводнение в других точках кривой обезвоживания. Те же самые рассуждения приводят к тем же результатам и для точек кривой оводнения. Мы видим, что обе эти кривые необратимы и что переход между ними совершается при помощи промежуточных кривых. Кривые обезвоживания и оводнения могут образовать замкнутый цикл, который может быть разбит на множество циклов промежуточными кривыми (например  $AbacA$ ). Согласно теории всякий цикл, в котором участвуют падающие и поднимающиеся кривые, должен пересекаться изотермой натурального состояния; на рис. 4 мы видим, что это требование теории удовлетворяется данной интерпретацией фактов.

Полная математическая теория гистерезиса едва ли возможна, так как такая теория должна была бы учесть факт так называемой структуры коллоида, относительно которой нет согласия и между экспериментаторами. В общем дело сводится к тому, что мы допускаем в коллоидных системах одновременное течение двух процессов. К счастью, во многих случаях второй процесс играет весьма подчиненную роль, почему мы для решения ряда вопросов можем рассматривать коллоид как гомогенную среду и только в особых случаях—как двухфазную систему. *Duhem*, желая охватить разнообразие возможных случаев, ввел для математических целей переменную  $x$ , физического значения которой он не определил. По *Duhem*'у мы имеем в коллоидных системах независимые переменные:  $h$ —степень оводнения,  $v$ —уд. объем и  $x$ ; внешняя сила  $p$ —давление водяного пара; гистерезисом обладают  $h$  и  $x$ . Я полагаю, однако, что мы в настоящее время можем не вводить неопределенной переменной  $x$ , за то мы должны

приписать истерезис уд. объему системы. В сложных же случаях, вместо  $x$ , мы должны рассматривать коллоидную систему, как двухфазную. На то, что уд. объем коллоидов может испытывать необратимые изменения, указывает смещение точки нуля в термометрах и необратимое изменение уд. объема крахмала, замеченное *Rodewald*'ом<sup>5)</sup> и проверенное мною.

Приняв за независимые переменные  $h$  и  $v$ , мы можем написать общее уравнение кривой натурального состояния.

$$f(h, v, T, p) = 0 \dots \dots \dots (1)$$

Опыт показывает, что уд. об.  $v$  испытывает необратимые изменения под влиянием изменения температуры и не испытывает таковых в заметном размере (за опытный период времени) при изотермических изменениях  $h$ . Если  $F$ —внутренний термический потенциал, то в случае обратимых процессов

$$p \frac{dF'}{dv} \dots \dots \dots (2)$$

в случае же необратимых процессов, согласно основному положению термодинамики Дюшена, вместо (2) имеет место уравнение

$$d \frac{\partial F'}{\partial v} + \varphi(h, v, T, p) |dv| = 0 \dots \dots \dots (3)$$

где  $\varphi$  есть однозначная и конечная функция от указанных переменных,  $|dv|$ —означает абсолютное значение  $dv$ . Пусть система испытала ряд изменений, тогда из (3).

$$\frac{\partial F'}{\partial v} + \Sigma \varphi(h, v, T, p) |dv| = 0 \dots \dots \dots (4)$$

В случае *изотермических* изменений  $\Sigma [dv]$  не получит значений порядка  $\frac{1}{\varphi}$ , следовательно вторым членом в (4) мы можем пренебречь, откуда

$$\frac{dF'}{dv} = K \dots \dots \dots (5)$$

где  $K$ —константа. Из (5) мы можем выразить  $v$  через  $h$ ,  $p$  и  $K$ . Вставив это выражение в (1), получим уравнение изотермы натурального состояния

$$p(h, p, T, K) = 0 \dots \dots \dots (6)$$

где  $K$ —постоянная.

Уравнение (6) объясняет существование бесчисленных модификаций коллоида. Каждая модификация характеризуется строго определенным положением кривых обезвоживания и оводнения, а следовательно, и изотермы натурального состояния (ур. 6), на плоскости  $rho h$  (рис. 2). Положение этих кривых определяется константой  $K$  (при постоянной  $T$ ); если коллоид претерпит процесс, во время которого необратимо изменился уд. объем  $U$ , то после возвращения его к прежним условиям константа  $K$  будет численно иной —  $K'$ . Новому значению  $K'$  будет соответствовать новое положение на плоскости изотермы натурального состояния. Существует, следовательно, тесная связь между величиной сдвига кривых обезвоживания и оводнения под влиянием внешних условий (главным образом температуры) и необратимым изменением уд. объема  $v$ . Крахмал можно нагревать без заметного изменения его химического состава до  $120^{\circ}$ , при таком нагревании уд. объем крахмала испытывает небольшое необратимое изменение  $v$ , параллельно и сдвиг кривых обезвоживания и оводнения для крахмала, который был выдержан при  $120^{\circ}$ , небольшой, всего около 3—4% в содержании воды<sup>6)</sup>. Кремнекислоту можно сильно прокалить; сдвиги кривых обезвоживания и оводнения ее велики (рис. 2), следовательно, необратимые изменения уд. веса  $v$  под влиянием прокалок должны быть значительно больше, чем у крахмала<sup>7)</sup>. Образование новых модификаций коллоида под влиянием хранения в известных условиях (но при комнатной температуре) по всей вероятности, сводятся тоже к гистерезису уд. объема их. Несколько сложнее вопрос о влиянии способов получения коллоида на его свойства, здесь наряду с значением уд. объема может играть роль и то, что называется неопределенным словом „структура“.

На-ряду со сдвигами, получающимися под влиянием изменений температуры, наблюдаются сдвиги изотермические, например, при обезвоживании и оводнении таких систем, как угли. Для последних кривые  $\downarrow$  и  $\uparrow$  не замыкаются в цикл; часть воды (от 1 до 9% в изученных случаях) во время процессов обезвоживания и оводнения прочно усваивается углем и не может быть удалена даже прокаливанием угля при красном калении (в токе азота). Очевидно, что здесь сдвиги объясняются необратимым изменением третьей переменной, химического состава системы. Получаемые же кривые суть проекции пространственных кривых  $\downarrow$  и  $\uparrow$  ( $h, p$  и  $x$ —химическая переменная) на плоскость ( $p, h$ ).

Мною было найдено, что простейшие кривые  $\downarrow$  и  $\uparrow$  для крахмалов могут быть охвачены уравнением синусоиды; в виду узости области вековых изменений степени оводнения изотерма натурального состояния, как лежащая между  $\downarrow$  и  $\uparrow$  может быть принята за синусоиду. Интересно отметить, что синусоида обладает всеми теми общими

свойствами, которые теория *Duhem*'а приписывает изотерме натурального состояния.

- 1) A. Rakowski. Kolloid—Zeitschrift 9, 225, (1911); 10, 22; 11, 19, 269, (1912)  
 См. К учению об адсорбции. Москва, 1913 г.  
 2) I. M. van Bemmelen. Die Absorption. Dresden (1910).  
 3) P. Duhem. Journ. phys. Chem. 4, 65, (1900).  
 4) P. Duhem. Zeit. phys. Chem. 22, 545; 23, 193, 497; 28, 577; 33, 641; 34, 312, 683; 37, 91; 43, 695; (1897—1903).  
 5) H. Rodewald. Untersuchungen über die Quellung der Stärke. Kiel und Leipzig (1896).  
 6) A. Rakowski. vb.  
 7) van Bemmelen. vb.

## Кванты идеального газа и его статистика.

К. Шапошников.

Квантовая теория идеального газа, основанная *Planck*'ом <sup>1)</sup> и *Sacchar*'ом <sup>2)</sup>, может быть развита <sup>3)</sup> из гипотезы:

$$\int p dq = nh \text{ и т. д.} \dots \dots \dots (1)$$

Представим себе вместе с *Крутковым* <sup>4)</sup> газ в кубическом сосуде измерения *a*. Расположим оси координат параллельно ребрам куба и положим  $p = mu$ , где *m* — масса молекулы, *u* — *x* компонента скорости молекулы. Интегрируя от одной грани куба до противоположной (предполагая, по терминологии *Круткова*, пространство покрытым просто), получаем из (1):

$$u = \frac{nh}{ma} = n\xi \dots \dots \dots (2)$$

где

$$\xi = \frac{h}{ma} \dots \dots \dots (3)$$

Соотношение (2) показывает, что компоненты скорости молекул по одному из „дозволенных“ направлений имеют дискретные значения, кратные от  $\xi$ .

Из гипотезы (2) может быть развита квантовая статистика идеального газа, если применить одно старое учение теории вероятностей — учение об элементарной ошибке, принадлежащее *Quetelet* <sup>5)</sup>.

По *Quetelet*, ошибки измерения являются величинами кратными от элементарной ошибки  $\epsilon$ . Если  $\mu$  целое число, то имеем ряд ошибок и вероятностей их появления:

Ошибки:  $2\mu\varepsilon, 2(\mu-1)\varepsilon, \dots, 2(\mu-m)\varepsilon, \dots, 0, -2\varepsilon, \dots, -2\mu\varepsilon$

Вероятности:  $\frac{1}{2^{2\mu}}, C^1_{2\mu} \cdot \frac{1}{2^{2\mu}}, \dots, C^m_{2\mu} \cdot \frac{1}{2^{2\mu}}, \dots$

Предположим, что распределение компоненты скорости молекул газа следует тому же закону и примем  $\varepsilon = \frac{c\xi}{2}$ . В таком случае будем иметь:

Компоненты скоростей:  $\mu\xi, (\mu-1)\xi, \dots, (\mu-m)\xi, \dots$

Вероятности:  $\frac{1}{2^{2\mu}}, C^1_{2\mu} \cdot \frac{1}{2^{2\mu}}, \dots, C^m_{2\mu} \cdot \frac{1}{2^{2\mu}}$

В общем случае вероятность появления скорости  $u = (\mu-m)\xi$  будет:

$$P_m = C^m_{2\mu} \cdot \frac{1}{2^{2\mu}} \dots \dots \dots (4)$$

Полагая, что  $\mu$  достаточно велико, а  $\xi$  мало, можем получить из (4) закон распределения *Maxwell-Boltzmann'a*, а затем и формулу *Planck'a* (l. c. форм. 183), при условии:

$$\frac{h^3}{a^3} = \frac{g}{v}$$

Этот результат хорошо согласуется с гипотезой *Saccur'a*,  $g = h^3$ , так как у нас наименьшее значение  $v = a^3$ , откуда следует  $g = h^3$ . Упоминание о *Saccur'e* важно потому, что ему удалось вычислить химическую постоянную *Nernst'a* и проверить теорию опытными данными.

Из (4) получается среднее квадратичное уклонение:

$$u^2 = \sum_0^{2\mu} u_m^2 P_m = \frac{\mu \xi^2}{2}$$

С точки зрения кинетической теории газа  $\overline{u^2}$  есть средняя квадратов всех  $x$ -компонент от скоростей молекул. Третья часть средней кинетической энергии поступательного движения молекул будет:

$$\frac{m\overline{u^2}}{2} = \frac{m\mu\xi^2}{4}$$

Если принять, согласно кинетической теории, что эта величина пропорциональна абсолютной температуре газа, то получим:

$$\frac{m\mu\xi^2}{4} = \frac{kT}{2}$$

где  $k$  — газовая постоянная. Отсюда:

$$\mu\xi^2 = \frac{2k}{m} T \dots \dots \dots (5)$$

Эта формула показывает, что температура газа измеряется квантами. Кванта температуры:

$$\tau = \frac{m\xi^2}{2k} \dots \dots \dots (6)$$

Из формулы (5) вытекает далее:

$$\mu\xi = \frac{2kT}{m\xi}$$

как выражение наибольшей скорости, которую при данной температуре может достигнуть молекула. Существование этой наибольшей скорости характерно для данной теории, и мы видим, что она пропорциональна абсолютной температуре.

По принципу относительности существует предел скоростей поступательного движения, равный скорости света  $c$ . Полагая, что молекула водорода такую скорость получить может, имеем из предыдущей формулы:

$$c = \frac{2kT_1}{m\xi} \dots \dots \dots (7)$$

$T_1$  — максимальная температура по водородному термометру. Можно думать, что наряду с минимумом температуры, абсолютным нулем,  $T = 0$ , существует максимум температуры  $T = T_1$ .

Если принять, что  $T_1 = 6000^\circ$ , т.-е. температуре солнца, то из формулы (7) получаем кванту скорости водорода:

$$\xi = 16,5 \frac{cm}{sec}$$

Наивероятнейшая же скорость по данным кинетической теории газов при  $T = 273$  и нормальном давлении равна  $1500 \frac{mtr}{sec}$

Кванта температуры может быть вычислена из (6)

$$\tau = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ grad } C.$$

Наконец, из (3):

$$a = 1,2 \cdot 10^4 \text{ cm.}$$

1) *M. Planck. Theorie d. Strahlung, p. 125, 1913.*

2) *O. Saccur. Nernst-Festschrift, p. 405, 1912.*

3) *P. Scherrer. Göttinger Nachr. 1916.* Цитирую по Круткову, так как эта работа по условиям времени мне недоступна.

4) *Ю. Крутков. Ж. Р. Ф. Х. О. Физ. Отд. 50, p. 134, 1918.*

5) *Quelelet. Lettres s. la théorie des probabilités, Bruxelles, 1846.*

## О вязкости бинарных жидких смесей.

А. Бачинский.

(Доложено в Институте Биологической Физики Н. К. З. 23 октября 1920 г.).

§ 1. В 1913 г. мною была на русском и немецком языках опубликована работа<sup>1)</sup>, в которой я показал, что для „нормальных“ жидкостей (а также для достаточно плотных газов) имеет место следующее соотношение между вязкостью  $\eta$  и удельным объемом  $v$ :

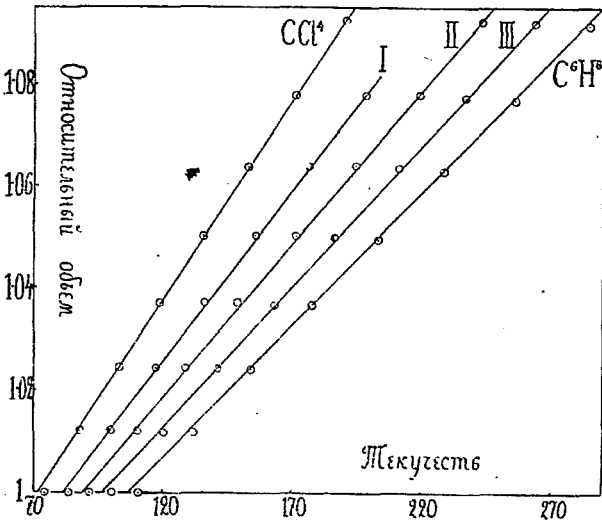
$$\eta = \frac{c}{v - \omega} \dots \dots \dots (1)$$

где  $c$  и  $\omega$  суть две характерные для данного вещества константы. Из них  $\omega$  пропорциональна объему молекул в одном грамме вещества, а потому обладает свойством аддитивности. Эта константа служит выражением того влияния, какое оказывает протяженность молекул вещества на явление вязкости. Динамическая же сторона явления имеет своим выразителем константу  $c$ ; эта последняя характеризует своей величиной интенсивность тех молекулярных взаимодействий, которые имеют своей причиной явление вязкости. Обе эти константы находятся в родстве с константами  $b$  и  $a$  уравнения ван-дер-Вальса, а именно:  $\omega$  пропорциональна  $b$ ;  $c$  приблизительно пропорциональна  $\sqrt{Ma}$ , где  $M$  — молекулярный вес жидкости.

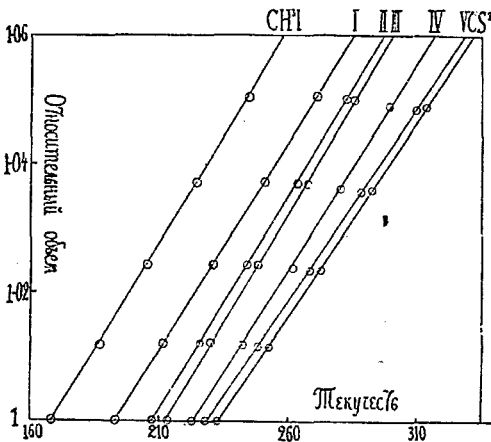
В 1914 г. мною была опубликована заметка<sup>2)</sup>, состоявшая всего из 11 строк, в которой я указал, что закон, выражаемый формулой (1), имеет место и для бинарных смесей нормальных жидкостей. В настоящей статье я намерен подробнее развить применение формулы (1) к смесям.

§ 2. В литературе имеется лишь скудное число таких наблюдений, где для данной бинарной смеси нормальных жидкостей параллельно измерялись бы значения  $\eta$  и  $v$ ; между тем, только такие наблюдения позволяют вычислить для данной смеси  $\omega$  и  $c$ . К лучшим наблюдениям такого рода принадлежат данные *Thorpe* и *Rodger*<sup>3)</sup>, относящиеся к 3 парам жидкостей: 1) четыреххлористый углерод + бензол, 2) нодистый метил + сероуглерод. Эти данные воспроизведены графически на чертежах 1 и 2. Здесь по оси абсцисс отложены значения  $\frac{1}{\eta}$ , т. е. обратной величины вязкости („текучесть“), а по оси ординат — значения „относительного объема“  $V$  каждой смеси и ее компонентов (за единицу относительного объема считается объем вещества при  $0^{\circ}$  и обычном давлении). Из формулы (1) вытекает, что зависимость текучности от относительного объема (как и от удельного объема) должна выражаться прямою линией. На графиках 1, 2 мы видим, что точки,

соответствующие отдельным наблюдениям для каждой смеси (и для компонентов), действительно ложатся близко к (проведенным на чертежах) прямым линиям. Если, определив значения констант, сопоста-



Черт. 1. Зависимость объема от текучести для четырехлористого углерода, бензола и трех смесей этих жидкостей (по данным Thorpe & Rodger).



Черт. 2. Зависимость объема от текучести для подистого метила, сероуглерода и пяти смесей этих жидкостей (по данным Thorpe & Rodger).

вить наблюдаемые значения  $\eta$  с вычисленными по формуле (1), то разности лишь в редких случаях достигают 2%, как это видно из следующих таблиц:



# Таблица I.

Смеси  $CCl^4 + C^6H^6$ .

№ смеси вес. % $C^6H^6$ уд.объем смеси при 0° $\omega$ $c$	I				II				III			
	22,37	0,7239	0,6837	0,000490	43,79	0,8305	0,7844	0,000509	67,71	0,9498	0,8973	0,000533
	V	η набл.	η выч.	% разн.	V	η набл.	η выч.	% разн.	V	η набл.	η выч.	% разн.
$t = 0^\circ$ . . . . .	1	0,01196	0,01220	+2	1	0,01088	0,01105	+2	1	0,00994	0,01015	+2
$t = 10^\circ$ . . . . .	1,0121	0,01000	0,01001	0	1,0121	0,00908	0,00907	0	1,0119	832	0,00835	0
$t = 20^\circ$ . . . . .	245	0,00850	0,00846	0	245	776	766	-1	243	707	705	0
$t = 30^\circ$ . . . . .	373	734	729	-1	372	671	661	-1	368	612	609	0
$t = 40^\circ$ . . . . .	503	641	640	0	505	583	578	-1	500	536	533	-1
$t = 50^\circ$ . . . . .	638	566	568	0	640	513	513	0	635	473	472	0
$t = 60^\circ$ . . . . .	778	503	508	+1	779	456	460	+1	774	422	423	0
$t = 70^\circ$ . . . . .	—	—	—	—	923	411	415	+1	919	379	381	+1

## Таблица II.

Смеси  $CH^3J + CS^2$ .

№ смеси вес. % $CS^2$ уд. объем при 0° $\omega$ $\epsilon$	I 21,60				II 38,81				III 48,11				IV 68,81				V 82,39			
	$\eta$	набл.	$\eta$ выч.	% разн.	$\eta$	набл.	$\eta$ выч.	% разн.	$\eta$	набл.	$\eta$ выч.	% разн.	$\eta$	набл.	$\eta$ выч.	% разн.	$\eta$	набл.	$\eta$ выч.	% разн.
$t = 0^\circ$ . .	1	0,00518	0,00518	0	1	0,00482	0,00482	0	1	0,00469	0,00470	0	1	0,00419	0,00448	0	1	0,00438	0,00437	0
$t = 10^\circ$ . .	1,0120	473	472	0	1,0121	443	443	0	1,0122	435	434	0	1,0119	413	413	0	1,0116	403	403	0
$t = 20^\circ$ . .	244	433	433	0	244	410	410	0	244	403	403	0	239	382	384 +1		236	373	373	0
$t = 30^\circ$ . .	373	399	399	0	371	380	380	0	370	374	375	0	363	357	357	0	358	347	347	0
$t = 40^\circ$ . .	506	369	369	0	502	354	354	0	500	350	350	0	491	334	334	0	485	323	323	0

Кроме этих двух пар жидкостей *Thorpe* и *Rodger* исследовали еще смеси хлороформа с эфиром; эти смеси представляют весьма большой интерес; к сожалению, *Thorpe* и *Rodger* дают для них значение  $\nu$  лишь при одной температуре 0° <sup>4)</sup>. Я сделал допущение, что температурное расширение этих смесей может быть вычислено по правилу смешения из температурного расширения компонентов, или—другими словами—что для смеси, содержащей  $p_1$  весовых %  $CHCl^3$  и  $p_2$  вес. %  $(C^2H^5)^2O$ ,  $V = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{p_1 + p_2}$ , где  $V$ ,  $V_1$  и  $V_2$  соответственно означают относительные объемы смеси, хлороформа и эфира при одной и той же температуре. Этим способом получены были значения  $V$ , занесенные в следующую таблицу.

Таблица III.

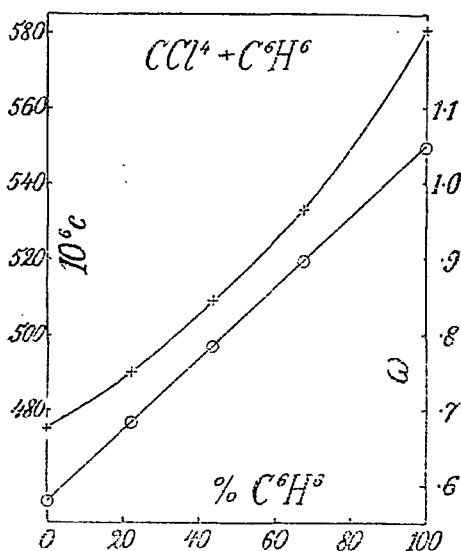
Смеси  $CHCl_3 + (C^2H^5)_2O$ .

№ смеси	I				II				III				IV			
	весов. % $(C^2H^5)_2O$	уд. объем при 0°	$\omega$	$\epsilon$	уд. объем при 0°	$\omega$	$\epsilon$	уд. объем при 0°	$\omega$	$\epsilon$	уд. объем при 0°	$\omega$	$\epsilon$	уд. объем при 0°	$\omega$	$\epsilon$
	15,94	0,7613	0,6906	0,000179	40,14	0,9259	0,8426	0,000468	59,80	1,0651	0,9521	0,000497	79,30	1,2060	1,0568	0,000521
	V	% набл.	% выч.	% разн.	V	% набл.	% выч.	% разн.	V	% набл.	% выч.	% разн.	V	% набл.	% выч.	% разн.
$t = 0^\circ$ . . . . .	1	0,00678	0,00678	0	1	0,00562	0,00563	0	1	0,00440	0,00440	0	1	0,00350	0,00349	0
$t = 10^\circ$ . . . . .	1,0129	595	595	0	1,0136	489	489	0	1,0141	388	389	0	1,0146	312	312	0
$t = 20^\circ$ . . . . .	263	528	528	0	277	430	431	0	289	346	346	0	300	281	281	0
$t = 30^\circ$ . . . . .	402	472	473	0	426	382	382	0	445	310	310	0	463	254	254	0

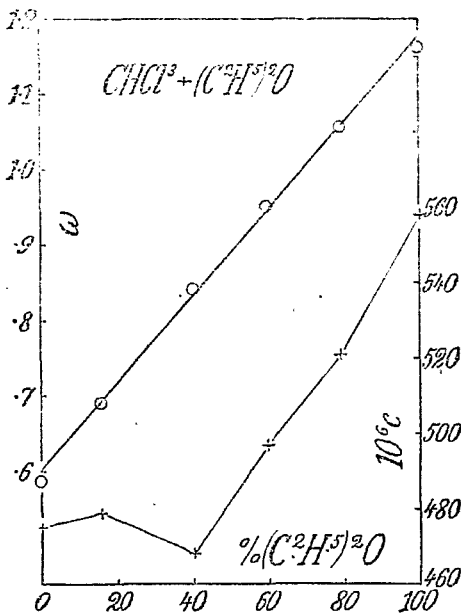
Относительно отступлений от формулы (1) вообще можно сказать, что они представляют собою величину того же порядка, как погрешности наблюдений.

§ 3. Естественно ожидать, что аддитивность константы  $\omega$ , обнаруживаемая при сравнении значений этой константы для различных чистых жидкостей, сохранится и для случая смесей. Это хорошо видно на чертежах 3, 4 и 5, где кружками отмечены значения  $\omega$  в зависимости от концентрации одного из компонентов: получается зависимость прямолинейная.

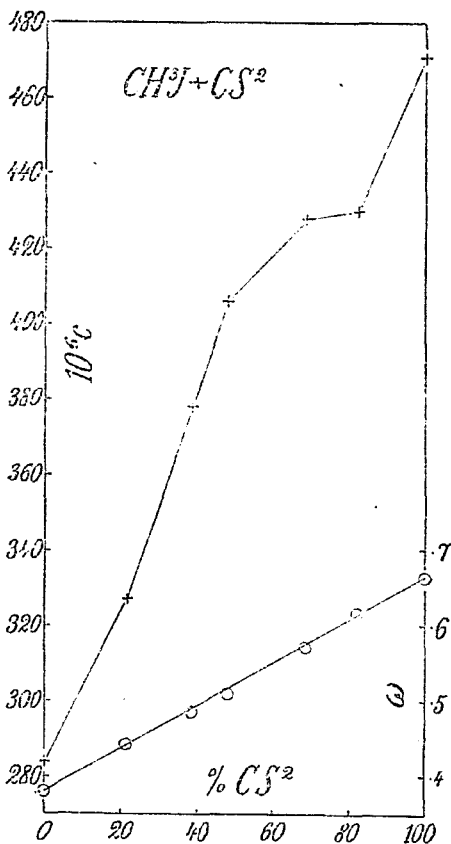
§ 4. Дело обстоит сложнее с константою  $c$ . Нет никакого простого соотношения между значением ее для смеси, с одной стороны, значениями ее для компонентов и концентрацией одного из компонентов, с другой стороны. Таким образом, интересный вопрос о динамическом сложении гетерогенных молекулярных полей оказывается черезчур сложным. Форма кривой, выражающей изменения  $c$  в зави-



Черт. 3. Смеси четыреххлористого углерода с бензолом. Зависимость величины констант  $\omega$  и  $c$  от состава смеси. По оси абсцисс отложены весовые проценты бензола. Кружками отмечены значения  $\omega$ , крестиками значения  $c$ .



Черт. 5. Смесь хлороформа с эфиром. Зависимость величины констант  $\omega$  и  $c$  от состава смеси. По оси абсцисс отложены весовые проценты эфира. Кружками отмечены значения  $\omega$ , крестиками значения  $c$ .



Черт. 4. Смесь подистого метила с сероуглеродом. Зависимость величины констант  $\omega$  и  $c$  от состава смеси. По оси абсцисс отложены весовые проценты сероуглерода. Кружками отмечены значения  $\omega$ , крестиками значения  $c$ .

симости от состава смеси (крестикки на черт. 3, 4 и 5), может быть различной для различных пар жидкостей: так, смеси  $CCl^4 + C^6H^6$  дают дугу, слабо выпуклую книзу (к оси концентраций); смеси  $CH^3J + CS^2$  дают кривую, напоминающую „гору“ волны, наконец; в случае смесей  $CHCl^3 + (C^2H^5)^2O$  получается как-бы ломаная линия, с углом, обращенным вершиною вниз.

При исследовании обстоятельств, которые служат причиной подобных неправильных изменений  $c$  в зависимости от концентрации, надо помнить следующее:  $c$  есть такая константа, которая характеризует способность молекул данного вещества действовать динамически друг на друга. Поэтому, если при какой-нибудь концентрации смеси  $c$  дает значения аномально большие (как для  $CH^3J + CS^2$ ) или аномально малые (как для  $CHCl^3 + (C^2H^5)^2O$ ), то мы имеем основание думать, что в нашей смеси появилось новое вещество, концентрация которого особенно велика в то время, когда  $c$  обнаруживает наибольшую аномалию. За такое новое вещество естественно считать то или иное „химическое соединение“ компонентов смеси, а состав этого соединения естественно определять по концентрации компонентов, дающей наибольшую аномалию. Руководясь этим правилом и замечая, что для  $CH^3J + CS^2$  наибольшее отступление от прямолинейной зависимости (см. черт. 4) получается при весовой концентрации  $CS^2$ , составляющей около 50%, мы получим, что наша смесь дает химическое соединение формулы  $CH^3J.(CS^2)^2$ . Подобным образом для смесей хлороформа с эфиром наибольшая аномалия обнаруживается при весовой концентрации около 40% эфира (см. черт. 5), что приблизительно соответствует молекулярному соединению  $(C^2H^5)^2O.CHCl^3$ . (Заметим, что *Dolezalek* и *Schulze* на основании исследования различных физических свойств смесей эфира с хлороформом пришли к выводу о появлении в этих смесях нового вещества, имеющего вышеуказанную формулу <sup>5)</sup>).

Изучением вязкости, как средством к нахождению определенных химических соединений между компонентами смеси, пользовался еще *Graham* в 1861 году <sup>6)</sup>. Он отыскивал максимум вязкости, в зависимости от концентрации, при определенной температуре. Такой метод, будучи самым простым, является не всегда достаточно чувствительным, так как изменения вязкости, обуславливаемые появлением иначе построенных молекулярных полей, могут быть замаскированы другими изменениями ее, происходящими от перемен во взаимном удалении молекул. Будучи применен к смесям, исследованным *Thorpe* и *Rodger*’ом, такой метод не дал бы результатов; для этих смесей необходимо подвергнуть рассмотрению ту константу  $c$ , которая, так сказать, сосредоточивает в себе способность молекул вещества притягивать друг друга и ни от каких других факторов не зависит.

§ 5. В заключение я останавлиюсь на алгебраической зависимости между вязкостью смеси и вязкостью компонентов при той же температуре. Для веществ, подчиняющихся закону (1), такая зависимость может быть выведена без всяких добавочных предположений.

Пусть индексы 1 и 2 относятся к компонентам смеси, а  $1-x$  и  $x$  будут весовые концентрации этих компонентов. По формуле (1) имеем:

$$v_1 = \omega_1 + \frac{c_1}{\eta_1}$$

$$v_2 = \omega_2 + \frac{c_2}{\eta_2}$$

Помножаем первое уравнение на  $1-x$ , второе на  $x$  и складываем:

$$(1-x)v_1 + xv_2 = (1-x)\omega_1 + x\omega_2 + \frac{c_1}{\eta_1}(1-x) + \frac{c_2}{\eta_2}x \dots (2)$$

Но  $(1-x)v_1 + xv_2 = v + A$ , где  $v$  — удельный объем смеси,  $A$  — сжатие при смешении; и аналогично  $(1-x)\omega_1 + x\omega_2 = \omega + \delta$ , где  $\omega$  — объемная константа смеси,  $\delta$  можно назвать „молекулярным сжатием“; таким образом уравнение (2) можно переписать:

$$v + A = \omega + \delta + \frac{c_1}{\eta_1}(1-x) + \frac{c_2}{\eta_2}x.$$

Сопоставляя это с уравнением (1), написанным для смеси:

$$v = \omega + \frac{c}{\eta},$$

находим окончательно:

$$\frac{c}{\eta} = \frac{c_1}{\eta_1}(1-x) + \frac{c_2}{\eta_2}x - (A-\delta),$$

или

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_1} \frac{c_1}{c} (1-x) + \frac{1}{\eta_2} \frac{c_2}{c} x - \frac{A-\delta}{c} \dots (3)$$

Мы видим, что даже для простейшего случая — для веществ, подчиняющихся закону (1), — не оправдывается ни одна из многочисленных предложенных формул, долженствовавших выразить  $\eta$  чрез  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $x$ . Наиболее близкою к рациональной форме (3) оказывается, впрочем, формула, основанная на допущении аддитивности обратной величины вязкости; она будет соблюдаться вполне строго в том случае, если разность  $A-\delta$  можно принять за 0, и если  $c_1 = c_2 = c$  (надо заметить, что константа  $c$  колеблется для различных жидкостей в довольно

тесных пределах). Логарифмическая же формула, предложенная *Arrhenius*'ом и часто применявшаяся в последнее время (в несколько видоизмененном виде) *Kendall*'ом<sup>7)</sup>, не находит себе подтверждения.

1) Бачинский, Временник Леденцовского Общества, Приложение № 3, 1913. *Batschinski*, *Zeitschr. f. phys. Chemie* 84, p. 643, (1913).

2) *Batschinski*, *Bull. de la Soc. Imp. d. Nat. de Moscou*, an. 1914, t. 28, Протоколы, стр. 33.

3) *Thorpe & Rodger*, *Journ. Chem. Soc.* 71, p. 360 (1897).

4) Значения плотности смесей хлороформ+эфир при разных температурах даются в работе *Dolezalek & Schulze*<sup>5)</sup>. Но, к сожалению, эти данные не настолько точны, чтобы из них можно было вычислять термическое расширение.

5) *Dolezalek & Schulze*, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 83, p. 45 (1913).

6) *Graham*, *Phil. Trans.* 151, p.<sup>3</sup> 373 (1861).

7) *Kendall*, *Meddelanden fr. K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut*, Bd. 2, II, 3, № 25 (1913). *Kendall* утверждает, что его формула дает в среднем отклонение 2,3% от опыта и что максимальная величина отклонения—8%; однако если применить его формулу к рассматриваемым в настоящей статье наблюдениям *Thorpe & Rodger* над смесями хлороформа с эфиром, то здесь отклонение достигает 22%. Чем ниже температура, тем хуже формула *Kendall*'а согласуется с наблюдениями.

(Поступила в ред. 25 ноября 1920 г.).

## О продольных колебаниях стержней.

А. Н. Курьлов.

Должено на коллоквиуме 4 декабря 1920 г.

В одном из заседаний Косартова В. М. Трофимов предложил мне вопрос, связанный с теорией продольных колебаний ствола орудия, и указал, что эта теория представляет интерес при проектировании длинных пушек, предназначенных для прогрессивных порохов, почему и желательно ее рассмотрение.

Лет 15 тому назад Ал. Петр. Меллер по поводу некоторых особых случаев разрыва 6-ти дюймовых пушек 45 калибров длиной, бывших в японскую войну, просил меня также рассмотреть эту теорию. Я тогда же сделал для Ал. Петр. некоторые расчеты и изложил их общую теорию, но не довел ее до численных вычислений и не пояснил примерами, взятыми из действительной практики.

В настоящей статье я имею в виду дать более полное и систематическое изложение теории продольных колебаний ствола орудия и определения тех *продольных* напряжений, которые возникают от этих колебаний независимо от поперечных напряжений, вызываемых давлением газов внутри канала.

§ 1. Мы начнем рассмотрение поставленного вопроса с установления тех сил, которыми в стволе вызываются продольные напряже-

ния, независимые от тех, которые сопровождают поперечные напряжения и ими вызываются.

Те продольные напряжения, которые имеются в виду изучить, вызываются: 1) силами инерции, развивающимися при откате орудия, 2) продольными упругими колебаниями ствола орудия, происходящими от изменчивости усилия, действующего на дно канала.

Пусть имеется орудие, ось канала которого примем за ось  $x$ -ов произвольную неподвижную на ней точку  $O$  — за начало координат. (Рис. 1).

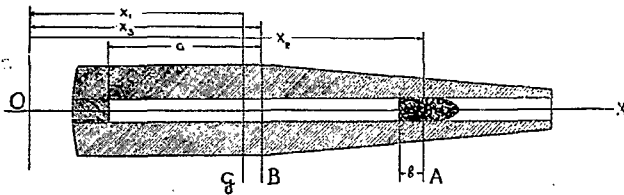


Рис. 1.

В момент времени  $t$ , положение орудия определяется абсциссой  $x_1$  его центра тяжести  $G$ , положение снаряда — абсциссой  $x_2$  его центра тяжести  $A$ , положение заряда, который мы предположили уже вполне сгоревшим, абсциссой  $x_3$  центра тяжести  $B$ , занимаемого газами объема. Если канал цилиндрический (без камеры), что мы и будем для простоты предполагать, то точка  $B$  лежит по середине между дном снаряда и дном канала.

Обозначая через  $M$ , массу орудия, через  $m_2$  массу снаряда, через  $m_3$  массу заряда, пренебрегая трением снаряда о нарезы и давлением на поршень компрессора, которое в большей части случаев не поспевает и развиться ранее вылета, будем иметь уравнение:

$$M_1 x_1 + m_2 x_2 + m_3 x_3 = \text{постоянной}, \dots \dots \dots (1)$$

ибо при сделанных предположениях центр тяжести всей системы остается неподвижным.

Дифференцируя ур. (1) два раза по времени получим:

$$M_1 x_1'' + m_2 x_2'' + m_3 x_3'' = 0 \dots \dots \dots (2)$$

но

$$x_3 = \frac{1}{2}(x_2 - b) + \frac{1}{2}(x_1 - a) = \frac{1}{2}(x_1 + x_2) - \frac{1}{2}(a + b)$$

и значит:

$$x_3'' = \frac{1}{2}x_1'' + \frac{1}{2}x_2''$$

и уравнение (2) принимает вид:

$$\left(M_1 + \frac{1}{2}m_3\right)x_1'' + \left(m_2 + \frac{1}{2}m_3\right)x_2'' = 0 \dots \dots \dots (3)$$



Обозначая через  $p$  давление в канале и через  $S$  площадь сечения канала имеем:

$$m_2 x''_2 = ps = F(t) \dots \dots \dots (4)$$

Отсюда на основании (3) следует:

$$\left( M_1 + \frac{1}{2} m_3 \right) x_1'' + \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{m_3}{m_2} \right) F(t) = 0 \dots \dots \dots (5)$$

Полагая для краткости письма:

$$k = \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{m_3}{m_2}}{M_1 + \frac{1}{2} m_3} = \frac{2m_2 + m_3}{2M_1 + m_3} \cdot \frac{1}{m_2} \dots \dots \dots (6)$$

имеем

$$x_1'' = -kF(t) \dots \dots \dots (7)$$

Определяемое этим уравнением движение всего орудия, как твердого тела, вызывает в каждом его поперечном сечении  $S$  натяжение, величина которого равна произведению из расположенной впереди этого сечения массы ствола на ускорение  $x_1''$ .

Пусть  $x$  есть абсцисса сечения  $S$  и  $l_1$  длина дульной части впереди центра тяжести орудия  $G$ , тогда сказанная масса  $\mu(x)$  будет:

$$\mu(x) = \rho \int_x^{x_1 + l_1} \omega dx \dots \dots \dots (9)$$

где  $\omega$  есть площадь сечения тела орудия,  $\rho$  — плотность металла.

Таким образом в рассматриваемом сечении в момент  $t$  будет действовать продольное усилие.

$$S(x) = \mu(x) \cdot x_1'' = k\mu(x) \cdot F(t) \dots \dots \dots (10)$$

Отсюда видно, что если бы это действие было *статическое*, то соответствующее напряжение металла определилось бы по уравнению

$$\sigma = \frac{1}{\omega} \cdot k \cdot \mu(x) \cdot F(t) \dots \dots \dots (11)$$

Так как масса  $m_3$  заряда не превышает  $\frac{1}{200}$  массы орудия, то вместо точной величины  $k$  можно брать приближенно:

$$k = \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{m_3}{m_2} \right) \cdot \frac{1}{M_1}$$

и писать

$$\sigma = \frac{1}{\omega} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{m_3}{m_2} \right) \cdot \frac{\mu(x)}{M_1} \cdot F(t) \dots \dots \dots (12)$$

Само собою разумеется, что вычисление величины  $\mu(x)$  сейчас же сводится к вычислению продольного распределения массы орудия, считая, напр., абсциссы от дна канала или лучше от дульного среза. В этом последнем случае будет:

$$\mu(x) = \rho \int_x^{l_1 + x_1} \omega \cdot dx = \rho \int_0^{x_1 + l_1 - x} \omega \cdot dx = \rho \int_0^{\xi} \omega(\xi) d\xi = \mu(\xi) \dots (13)$$

и значит натяжение в момент времени  $t$  в сечении, отстоящем на  $\xi$  от дульного среза, будет:

$$\sigma(\xi) = \frac{1}{\omega(\xi)} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{m_3}{m_2} \right) \frac{\mu(\xi)}{M_1} \cdot F(t) \dots (14)$$

Вычисление интеграла (13)

$$\mu(\xi) = \rho \int_0^{\xi} \omega(\xi) \cdot d\xi \dots (13)$$

имея чертеж орудия не представляет никаких затруднений.

При статическом действии усилий нет надобности знать изменимость силы  $F$  с течением времени, т.е. нет надобности знать функции  $F(t)$ , достаточно знать наибольшее ее значение, соответствующее наибольшему давлению в канале, при чем *безразлично*, при каком положении снаряда по длине канала оно имеет место. Обозначая это наибольшее значение функции  $F(t)$  через  $F_{max}$ , будем иметь для наибольшего напряжения в данном сечении формулу

$$\sigma_{max}(\xi) = \frac{1}{\omega} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{m_3}{m_2} \right) \frac{\mu(\xi)}{M_1} \cdot F_{max} = \frac{s}{\omega} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{m_3}{m_2} \right) \cdot \frac{\mu(\xi)}{M_1} \cdot P_{max} \quad (15)$$

где  $P_{max}$  есть наибольшее давление газов в канале. Эта формула и решает поставленный вопрос о распределении продольных напряжений при предположении, что действие усилий, вызывающих эти напряжения, *статическое*.

§ 2. Чтобы при действии на какую угодно упругую систему усилия, изменяющегося с течением времени, можно было это действие, в смысле вызываемых им деформаций и напряжений, считать статическим, необходимо чтобы период свободных колебаний системы, а если таких периодов много, чтобы наибольший из них был мал по сравнению с продолжительностью *нарастания* усилия от начального нулевого его значения до наибольшего.

Между тем по отношению к стволу орудия это предположение вообще места не имеет. Возьмем, напр., морскую 4-х-дюймовую пушку 60 калибров длиной. Давление достигает в ней наибольшего своего значения приблизительно через 0,003 секунды, продолжительность

движения снаряда по каналу около 0,01 секунды. Длина этого орудия 6 метров, период основного тона продольных колебаний приблизительно равен продолжительности пробега звуковой волны бегущей по металлу (стали) двойной длины орудия, а это составит около

$$\frac{12}{5200} = 0,0024 \text{ секунды, т.-е. величину, близкую или во всяком случае}$$

того же порядка, как продолжительность нарастания давления. В таком случае действие „статическое“ и „динамическое“ могут различаться весьма значительно, ибо в стволе возбуждятся продольные колебания, напряжения от которых и заменят собою статические.

§ 3. Определение продольных колебаний ствола орудия, если стремиться принять в расчет все особенности его конструкции, представляет задачу чрезмерно сложную и вряд ли разрешимую, поэтому необходимо разобрать сперва вопрос при разного рода упрощающих допущениях, чтобы по анализу этих частных случаев судить хотя бы предположительно об общем.

Простейшим из этих частных случаев является тот, когда ствол состоит из простой цилиндрической трубы повсюду одинаковой толщины. С этого случая мы и начнем, чтобы на нем пояснить методу решения.

Очевидно, что в этом случае площадь сечения  $\omega(\xi)$  есть величина постоянная, которую обозначим через  $\omega$ ; если пренебречь массой затвора по сравнению с массой тела орудия, то будем иметь такую задачу (Рис. 2):

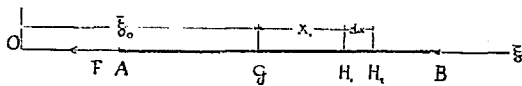


Рис. 2.

К концу *A* свободного однородного стержня длины *l* приложена переменная сила  $F_1 = F_1(t)$ , требуется определить движение стержня, принимая во внимание и упругие его колебания.

Пусть *G* есть центр тяжести стержня. Если бы стержень был телом неизменяемым, то перемещение  $u_0$  как центра тяжести, так и всех прочих точек стержня определялось бы уравнением:

$$\frac{d^2 u_0}{dt^2} = \frac{1}{M_1} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{m_3}{m_2} \right) F(t) = \frac{1}{M_1} F_1(t) \dots \dots \dots (16).$$

при чем сила *F*, действующая на дно снаряда, увеличена в отношении  $1 + \frac{1}{2} \frac{m_3}{m_2}$  к 1, чтобы получить такое движение центра тяжести, как в случае орудия. Начальные условия: при  $t = 0$  должно быть  $u_0 = 0$  и  $\left( \frac{du_0}{dt} \right)_0 = 0$ .

Пусть сечение  $H_1$  отвечает абсциссе  $x_1 = GH_1$  считаемой от центра тяжести и абсциссе  $\xi_1 = \xi_0 + x_1$ , считаемой от неподвижного начала  $O$ , но  $\xi_0 = c + u_0$ , где  $c$  есть начальная абсцисса центра тяжести, таким образом для сечения  $H_2$  соответствующего абсциссе  $x_2 = x_1 + dx_1$ , будет  $\xi_2 = \xi_1 + d\xi_1$  и  $d\xi_1 = dx_1$ .

Обозначим через  $v = u_0 + u$  перемещение сечения  $H_1$ , тогда перемещение сечения  $H_2$  в тот же момент будет  $v + \frac{\partial v}{\partial x_1} \cdot dx_1 = u_0 + u + \frac{\partial u}{\partial x_1} \cdot dx_1$ ; отсюда видно, что натяжение в сечении  $H_1$  будет  $E\omega \frac{\partial v}{\partial x_1} = E\omega \frac{\partial u}{\partial x_1}$  и в сечении  $H_2$  оно будет  $E\omega \left( \frac{\partial u}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} dx_1 \right)$ , значит на элемент  $H_1 H_2$ , масса которого есть  $\rho\omega dx_1$ , действуют силы:  $-E\omega \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + E\omega \left( \frac{\partial u}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} dx_1 \right) = E\omega \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} dx_1$  и мы получаем уравнение движения:

$$(\rho\omega dx_1) \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = E\omega \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} \cdot dx_1;$$

но

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u_0}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{1}{M_1} F_1(t) + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

Подставляя, имеем уравнение:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} = - \frac{1}{M_1} F_1(t) \dots \dots \dots (17)$$

где положено  $\frac{E}{\rho} = a^2 \dots \dots \dots (18).$

К уравнению (17) необходимо присоединить условия граничные и начальные; первые относятся к концам стержня  $A$  и  $B$ , отвечающим значениям  $x_1 = \pm \frac{l}{2}$ , второе к моменту времени  $t = 0$ .

В конце  $x_1 = -\frac{l}{2}$  действует сила  $F_1(t)$ , конец  $x_1 = +\frac{l}{2}$  свободен от всякого напряжения, следовательно величину  $u$  надлежит подчинить условиям:

$$(19). \left\{ \begin{array}{l} \text{при } x_1 = -\frac{l}{2} \text{ должно быть } E\omega \frac{\partial u}{\partial x_1} = F_1(t) \\ \text{при } x_1 = +\frac{l}{2} \text{ " " } \frac{\partial u}{\partial x_1} = 0 \end{array} \right\} \text{ При всяком значении времени } t.$$

Начальные же условия суть:

При  $t=0$  должно быть  $u = g(x_1)$ ,  $\frac{\partial u}{\partial t} = f(x_1)$ . . . . . (20)

где  $g(x_1)$  и  $f(x_1)$  заданные функции переменной  $x_1$  для значений ее от  $x_1 = -\frac{l}{2}$  до  $x_1 = +\frac{l}{2}$ . В нашем частном случае обе эти функции равны нулю для всего вышеуказанного участка.

§ 4. Но если ставить задачу в такой форме, то ее решение представляет излишние трудности, можно взять другую задачу, физически равносильную этой и гораздо более простую для решения.

Уравнение (17) представляет *вынужденные* колебания стержня под действием равномерно распределенной по его длине нагрузки равной  $-\frac{1}{M_1} \cdot F_1(t)$  на каждую погонную единицу.

Вместо силы  $F_1(t)$ , приложенной к концу  $x_1 = -\frac{l}{2}$ , возьмем также равномерно распределенную нагрузку  $\frac{F_1(t)}{\lambda}$  на каждую погонную единицу длины стержня на протяжении от  $x_1 = c$  до  $x_1 = c + \lambda$  и затем определим предел, к которому приближается искомая функция  $u$ , когда  $c$  приближается к  $-\frac{l}{2}$  и  $\lambda$  к нулю.

Для выкладок удобнее перенести начало счета абсцисс в конец  $A$ , эти абсциссы будем обозначать просто через  $x$ , а вышеупомянутую нагрузку, распределенную на участке от  $c$  до  $c + \lambda$ , обозначим через  $\varphi(x, t)$ , тогда наша задача приведет к такой математической:

*Требуется определить функцию  $u$  удовлетворяющую:*

1<sup>о</sup>) *Дифференциальному уравнению:*

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -\frac{1}{M_1} F_1(t) + \frac{1}{\rho \omega} \varphi(x, t) \dots \dots \dots (21)$$

2<sup>о</sup>) *Граничным условиям:*

$$(22). \left\{ \begin{array}{l} \text{при } x = 0 \text{ должно быть } \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \\ \text{при } x = l \text{ " " " } \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{При всяком зна-} \\ \text{чении времени } t. \end{array}$$

3<sup>о</sup>) *Начальным условиям:*

При  $t=0$  должно быть:  $u = g(x)$ ,  $\frac{\partial u}{\partial t} = f(x)$  . . . . . (23)

где  $g(x)$  и  $f(x)$  заданные функции от  $x=0$  до  $x=l$ . В нашем частном случае обе эти функции на всем этом протяжении равны нулю.

Эта задача решается непосредственно по данному мною общему способу определения вынужденных колебаний упругих систем линейного протяжения. Способ этот в кратких чертах состоит в следующем:

Полагаем:

$$u = u_1 + u_2 \dots \dots \dots (24)$$

и определяем  $u_1$  и  $u_2$ , так чтобы  $u_1$  представляло свободные колебания,  $u_2$  — вынужденные.

Для этого необходимо подчинить функцию  $u_1$ :

1<sup>o</sup>) Дифференциальному уравнению того же вида, как (21), но без последнего члена, т.-е.

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} = 0 \dots \dots \dots (25)$$

2<sup>o</sup>) *Граничным условиям* тем же, которые относятся к функции  $u$ , т.-е. в нашем случае:

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } x=0 \text{ должно быть } \frac{\partial u_1}{\partial x} = 0 \\ \text{„ } x=l \text{ „ „ } \frac{\partial u_1}{\partial x} = 0 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (26)$$

3<sup>o</sup>) *Начальным условиям* тем же, которые относятся к функции  $u$ .

Что касается функции  $u_2$ , представляющей вынужденные колебания, то она должна удовлетворять:

1<sup>o</sup>) *дифференциальному уравнению* (21), т.-е.

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} = -\frac{F_1(t)}{M_1} + \frac{1}{\rho \omega} \cdot q(x,t) \dots \dots \dots (28)$$

2<sup>o</sup>) *Граничным условиям*:

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } x=0 \text{ должно быть } \frac{\partial u_2}{\partial x} = 0 \\ \text{„ } x=l \text{ „ „ } \frac{\partial u_2}{\partial x} = 0 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (29)$$

3) *Начальным условиям*.

$$\text{При } t=0 \text{ должно быть } u_2 = 0 \text{ и } \frac{\partial u_2}{\partial t} = 0 \dots \dots \dots (30)$$

Решение надо начинать с нахождения функции  $u_1$  под видом

$$u_1 = \sum XT$$

где функция  $X$  зависит только от переменной  $x$ , функции  $T$  — только от переменной  $t$ , при чем каждый отдельный член этой суммы должен

удовлетворять диффер. урав. (25), граничным условиям (26), а вся сумма и начальным условиям.

Таким образом имеем:

$$T''X - a^2X''T = 0 \dots \dots \dots (32)$$

Этому уравнению нельзя иначе удовлетворить, как положив

$$\begin{aligned} T'' &= -a^2m^2T' \\ X'' &= -m^2X \end{aligned} \dots \dots \dots (33)$$

где  $m$  постоянная величина пока произвольная.

Отсюда следует:

$$\begin{aligned} T &= A \cos mat + B \sin mat \\ X &= C \cos mx + D \sin mx \end{aligned} \dots \dots \dots (34)$$

Граничные условия дают:

$$\begin{aligned} X'(0) &= 0 = mD \\ X'(l) &= 0 = mC \sin ml \end{aligned} \dots \dots \dots (35)$$

Отсюда следует:

$$m = \frac{n\pi}{l} \quad (n = 0, 1, 2, \dots n \dots) \dots \dots \dots (36)$$

Таким образом будет:

$$X_n = \cos \frac{n\pi x}{l} \quad (n = 1, 2, 3 \dots n \dots) \dots \dots \dots (37)$$

и

$$T_n = A_n \cos \frac{n\pi at}{l} + B_n \sin \frac{n\pi at}{l} \dots \dots \dots (38)$$

ибо без нарушения общности можно брать все постоянные  $C = 1$ .

$$\left. \begin{aligned} \text{Но для } n = 0 \text{ будет } X_0 &= 1 \\ \text{и } T_0 &= A_0 + B_0 t \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (39)$$

Таким образом получится:

$$u_1 = A_0 + B_0 t + \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \left( A_n \cos \frac{n\pi at}{l} + B_n \sin \frac{n\pi at}{l} \right) \dots \dots (40)$$

где  $A_0, B_0, A_n, B_n, (n = 1, 2, \dots \infty)$  произвольные постоянные, которые определяются по начальным условиям, именно будет:

$$A_0 = \frac{1}{l} \int_0^l g(\xi) d\xi \dots \dots \dots (41)$$

$$A_n = \frac{2}{l} \int_0^l g(\xi) \cos \frac{n\pi\xi}{l} \cdot d\xi \quad \dots \quad (42)$$

$$B_n = \frac{2}{a\pi} \int_0^l f(\xi) \cos \frac{n\pi\xi}{l} \cdot d\xi \quad \dots \quad (43)$$

$$B_0 = \frac{1}{l} \int_0^l f(\xi) d\xi \quad \dots \quad (44)$$

Как видно в нашем частном случае, когда  $g(x)$  и  $f(x)$  на всем протяжении от  $x=0$  до  $x=l$  равны нулю, будет и

$$u_1 = 0.$$

§ 5. Вынужденные колебания ищем под видом

$$u_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \cdot S_n(t)$$

где  $S_n(t)$  неизвестные функции переменной  $t$ .

Для этого представляем сперва вторую часть уравнения (28) под видом суммы

$$\sum_{n=0}^{\infty} H_n(t) \cos \frac{n\pi x}{l} = -\frac{1}{M_1} F_1(t) + \frac{1}{\rho\omega} \varphi(x,t) \quad \dots \quad (46)$$

тогда будет:

$$\left. \begin{aligned} H_0(t) &= \frac{1}{l} \int_0^l \left( -\frac{F_1(t)}{M_1} + \frac{1}{\rho\omega} \varphi(\xi,t) \right) d\xi \\ H_n(t) &= \frac{2}{l} \int_0^l \frac{1}{\rho\omega} \varphi(\xi,t) \cos \frac{n\pi\xi}{l} \cdot d\xi \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (47)$$

и величина  $S_n$  будет определяться уравнениями:

$$S_n'' + \frac{a^2 n^2 \pi^2}{l^2} S_n = H_n(t) \quad (n = 1, 2 \dots n \dots) \quad \dots \quad (48)$$

$$S_0'' = H_0(t). \quad \dots \quad (49)$$

и начальными условиями: при  $t=0$  должно быть:

$$\left. \begin{aligned} S_n(0) &= 0; \quad S_n'(0) = 0 \quad (n = 1, 2, \dots, n, \dots) \\ S_0(0) &= 0 \quad S_0'(0) = 0 \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (50)$$



В нашем случае функция  $\varphi(\xi, t)$  такова:

при

$$\begin{aligned} 0 \leq \xi \leq c & \quad \varphi(\xi, t) = 0 \\ c \leq \xi \leq c + \lambda & \quad \varphi(\xi, t) = \frac{1}{\lambda \cdot \rho \omega} \cdot F_1(t) \\ c + \lambda \leq \xi \leq l & \quad \varphi(\xi, t) = 0 \end{aligned}$$

Следовательно будет:

$$H_0(t) = -\frac{F_1(t)}{M_1} + \frac{1}{l \rho \omega} \int_c^{c+\lambda} \frac{1}{\lambda} F_1(t) d\xi = -\frac{1}{M_1} [F_1(t) - F_1(t)] = 0$$

$$\begin{aligned} H_n(t) &= \frac{2}{l \rho \omega} \int_c^{c+\lambda} \frac{1}{\lambda} F(t) \cdot \cos \frac{n\pi \xi}{l} d\xi = \frac{2}{l \rho \omega} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{l}{n\pi} \left[ \sin \frac{n\pi(c+\lambda)}{l} - \sin \frac{n\pi c}{l} \right] F(t) \\ &= \frac{4}{M_1} \cdot \frac{l}{n\pi \lambda} \cdot \sin \frac{n\pi \lambda}{2l} \cdot \cos \frac{n\pi(c + \frac{1}{2}\lambda)}{l} \cdot F(t) = G_n \cdot F(t) \end{aligned}$$

при чем:  $G_n = \frac{4}{M_1} \cdot \frac{l}{n\pi \lambda} \cdot \sin \frac{n\pi \lambda}{2l} \cdot \cos \frac{n\pi(c + \frac{1}{2}\lambda)}{l}$

Таким образом для определения  $S_0$  и  $S_n$  имеем уравнения:

$$S_0'' = H_0 = 0$$

на основании условий (50) будет

$$S_0 = 0 \tag{51}$$

и уравнение

$$S_n'' + \frac{a^2 n^2 \pi^2}{l^2} S_n = G_n \cdot F(t),$$

интеграл которого, удовлетворяющий условиям (50), есть:

$$S_n = \frac{l \cdot G_n}{a n \pi} \int_0^t F(\tau) \sin \frac{n\pi a}{l} (t - \tau) d\tau \dots \dots \dots \tag{51'}$$

При чем выражения 51 и (51') для  $S_0$  и  $S_n$  удовлетворяют и начальным условиям (50).

Но величина

$$\frac{l}{a n \pi} G_n = \frac{4l}{a n \pi M_1} \cdot \frac{l}{n\pi \lambda} \cdot \sin \frac{n\pi \lambda}{2l} \cdot \cos \frac{n\pi(c + \frac{1}{2}\lambda)}{l}$$

в пределе при  $c = 0$  и  $\lambda = 0$  будет:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \lambda \rightarrow 0}} \left( \frac{l}{an\pi} G_n \right) = \frac{2l}{an\pi M_1}$$

Следовательно предельное значение  $S_n(t)$  будет

$$S_n(t) = \frac{2l}{an\pi M_1} \int_0^t F(\tau) \sin \frac{n\pi a}{l} (t - \tau) d\tau \quad (52)$$

и искомая функция  $u_2$  будет

$$u_2 = S_0(t) + \sum_{n=1}^{n=\infty} S_n(t) \cos \frac{n\pi x}{l} \quad (53)$$

при чем  $S_0(t)$  определяется уравнением (51) и  $S_n(t)$  уравнением (52).

Выражение (53) для  $u_2$  и решает поставленную задачу.

§ 6. Хотя входящая в состав выражения  $u_2$  сумма и может быть найдена в простой замкнутой форме (способ нахождения этой суммы совершенно подобен тому, который изложен в этом §), но мы на этом останавливаться не будем, ибо нас не столько интересуют величины перемещений различных точек стержня при продольных упругих его колебаниях, сколь происходящие от них напряжения, выражаемые формулой:

$$\sigma = E \frac{\partial u}{\partial x}$$

На основании фор. (53) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial u_2}{\partial x} = - \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{n\pi}{l} \cdot S_n(t) \sin \frac{n\pi x}{l} = \\ &= - \frac{2}{a M_1} \sum_{n=1}^{n=\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \int_0^t F_1(\tau) \sin \frac{an\pi}{l} (t - \tau) d\tau \end{aligned}$$

Полагая  $a(t - \tau) = \xi$  получим

$$\frac{\partial u}{\partial x} = - \frac{2}{a^2 M_1} \sum_{n=1}^{n=\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \int_0^{at} F_1 \left( t - \frac{\xi}{a} \right) \sin \frac{n\pi \xi}{l} d\xi$$

Но  $a^2 = \frac{E}{\rho}$ ,  $M_1 = \rho \omega l$ , поэтому будет

$$\sigma = E \frac{\partial u}{\partial x} = - \frac{1}{\omega} \Phi(x, t) \quad (54)$$

при чем

$$\Phi(x, t) = \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{n=\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \int_0^{at} F_1\left(t - \frac{\xi}{a}\right) \sin \frac{n\pi \xi}{l} \cdot d\xi \dots (55)$$

Функция  $\Phi(x, t)$  может быть найдена в простой замкнутой форме на основании свойств рядов Фурье и функций, ими представляемых.

В самом деле сумма

$$\Sigma_1 = \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{n=\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \int_0^l f(\xi) \sin \frac{n\pi \xi}{l} \cdot d\xi \dots (56)$$

представляет такую функцию  $\Omega(x)$ , которая в промежутке от  $x=0$  до  $x=l$  равна  $f(x)$ , на протяжении от  $x=0$  до  $x=-l$  эта функция равна  $-f(x)$ , вне же этого основного участка, т.е. от  $x=-l$  до  $x=+l$  функция определяется условием периодичности  $\Omega(2l+x) = \Omega(x)$ . В местах разрыва ряд представляет значение  $\frac{1}{2}[\Omega(c+0) + \Omega(c-0)]$ .

Нам функция  $\frac{\partial u}{\partial x}$  нужна только для участка от  $x=0$  до  $x=l$ , поэтому мы и ограничимся ее составлением для этого участка.

1<sup>o</sup>) Положим, что частное значение  $t_1$  переменной  $t$  таково, что  $0 < at_1 < l$ , тогда, если взять функцию  $f(\xi)$  так, чтобы было:

$$\begin{aligned} \text{для } 0 \leq \xi \leq at_1 & \quad f(\xi) = F_1\left(t_1 - \frac{\xi}{a}\right) \\ \text{для } at_1 \leq \xi \leq l & \quad f(\xi) = 0 \end{aligned}$$

то очевидно, что интеграл

$$\int_0^l f(\xi) \sin \frac{n\pi \xi}{l} \cdot d\xi = \int_0^{at_1} F_1\left(t_1 - \frac{\xi}{a}\right) \sin \frac{n\pi \xi}{l} \cdot d\xi$$

и следовательно сумма  $\Sigma_1$  представляет такую функцию  $\Phi(x, t_1)$ , которая:

$$\left. \begin{aligned} \text{для } 0 \leq x \leq at_1 & \quad \Phi(x, t_1) = F_1\left(t_1 - \frac{x}{a}\right) \\ \text{для } at_1 \leq x \leq l & \quad \Phi(x, t_1) = 0 \end{aligned} \right\} (57).$$

2) Пусть частное значение  $t_2$  переменной  $t$  таково, что  $l \leq at_2 \leq 2l$ , тогда положим  $2l - at_2 = h$ , величина  $h < l$ .

Очевидно будет:

$$\int_0^{at_2} = \int_0^l + \int_l^{at_2}$$

т.-е.

$$\int_0^{at_2} F_1\left(t_2 - \frac{\xi}{a}\right) \sin \frac{n\pi\xi}{l} \cdot d\xi = \int_0^l F_1\left(t_2 - \frac{\xi}{a}\right) \sin \frac{n\pi\xi}{l} \cdot d\xi + \\ + \int_l^{at_2} F_1\left(t_2 - \frac{\xi}{a}\right) \sin \frac{n\pi\xi}{l} \cdot d\xi.$$

Сделаем в последнем интеграле

$$2l - \xi = \xi_1$$

тогда будет:

$$\int_l^{at_2} F_1\left(t_2 - \frac{\xi}{a}\right) \sin \frac{n\pi\xi}{l} \cdot d\xi = - \int_{2l-at_2}^l F_1\left(t_2 - \frac{2l-\xi_1}{a}\right) \cdot \sin \frac{n\pi\xi_1}{l} \cdot d\xi_1.$$

Следовательно рассматриваемая сумма разложится на две:

$$\Sigma_1 = \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \int_0^l F_1\left(t_2 - \frac{\xi}{a}\right) \sin \frac{n\pi\xi}{l} \cdot d\xi - \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \\ \int_{2l-at_2}^l F_1\left(t_2 - \frac{2l-\xi}{a}\right) \sin \frac{n\pi\xi}{l} \cdot d\xi.$$

Первая сумма представляет такую функцию  $\Phi_1(x, t_2)$ , которая в промежутке от  $x=0$  до  $x=l$  равна  $F_1\left(t_2 - \frac{x}{a}\right)$ , вторая сумма представляет такую функцию  $\Phi_2(x, t_2)$ , которая:

$$\text{для } 0 \leq x \leq 2l - at_2 \dots \Phi_2(x, t_2) = 0$$

$$\text{„ } 2l - at_2 \leq x \leq l \dots \Phi_2(x, t_2) = F_1\left(t_2 - \frac{2l-x}{a}\right)$$

Следовательно функция  $\Phi(x, t_2)$  определяется условиями:

$$\text{для } 0 \leq x \leq 2l - at_2 \dots \Phi(x, t_2) = F_1\left(t_2 - \frac{x}{a}\right)$$

$$\text{„ } 2l - at_2 \leq x \leq l \dots \Phi(x, t_2) = F_1\left(t_2 - \frac{x}{a}\right) - F_1\left(t_2 - \frac{2l-x}{a}\right)$$

3<sup>o</sup>) Пусть  $2l < at_3 < 3l$ , тогда

$$\int_0^{at_3} = \int_0^l + \int_l^{2l} + \int_{2l}^{at_3}$$

Соответственно этому и сумма  $\Sigma_1$  разобьется на три суммы и на основании сказанного выше первая из этих сумм представляет такую функцию  $\Phi_1(x, t_3)$ , которая от  $x=0$  до  $x=l$  равна  $F_1\left(t_3 - \frac{x}{a}\right)$ , вторая сумма после преобразования интеграла к такому виду, чтобы в нем верхний предел равнялся  $l$ , будет со знаком — и представляет на протяжении от  $x=0$  до  $x=l$  функцию  $\Phi_2(x, t_3)$ , которая равна  $F_1\left(t_3 - \frac{2l-x}{a}\right)$  и наконец третья сумма представляет такую функцию  $\Phi_3(x, t_3)$ , которая в промежутке от  $x=0$  до  $x=at_3 - 2l$  равна  $F_1\left(t_3 - \frac{2l+x}{a}\right)$  и в промежутке от  $x=at_3 - 2l$  до  $x=l$  равна нулю.

Таким образом будет:

$$\text{для } 0 \leq x \leq at_3 - 2l \dots \Phi(x, t_3) = F_1\left(t_3 - \frac{2l+x}{a}\right) - F_1\left(t_3 - \frac{2l-x}{a}\right) + F_1\left(t_3 - \frac{x}{a}\right)$$

$$\text{и для } at_3 - 2l \leq x < l \dots \Phi(x, t_3) = F_1\left(t_3 - \frac{x}{a}\right) - F_1\left(t_3 - \frac{2l-x}{a}\right).$$

4<sup>o</sup>) Совершенно также увидим, что если  $3l < at_4 < 4l$ , то функция  $\Phi(x, t_4)$  будет:

$$\text{для } 0 \leq x \leq 4l - at_4 \dots \Phi(x, t_4) = F_1\left(t_4 - \frac{2l+x}{a}\right) - F_1\left(t_4 - \frac{2l-x}{a}\right) + F_1\left(t_4 - \frac{x}{a}\right)$$

$$\text{для } 4l - at_4 \leq x \leq l \dots \Phi(x, t_4) = F_1\left(t_4 - \frac{2l+x}{a}\right) - F_1\left(t_4 - \frac{2l-x}{a}\right) + F_1\left(t_4 - \frac{x}{a}\right) - F_1\left(t_4 - \frac{4l-x}{a}\right) \text{ и т. д. . . .}$$

Как видно, этими формулами вопрос решается *вполне*, ибо функция  $F_1(t)$  предполагается заданной для всего времени движения снаряда по каналу, при чем это задание может быть и графическое.

§ 7. Понятно, что когда функция  $F_1(t)$  задана графически, то и функцию  $\Phi(x, t)$  надо строить графически же. Это построение на основании выведенных выше формул выполняется весьма просто.

Сделаем сперва сводку наших формул, дающих функцию  $\Phi(x, t)$  для различных значений  $t$ .

$$1) \quad 0 < at_1 \leq l$$

$$0 < x \leq at_1 \dots \Phi(x, t_1) = F_1\left(t_1 - \frac{x}{a}\right)$$

$$at_1 \leq x \leq l \dots \Phi(x, t_1) = 0.$$

2)  $l \leq at_2 < 2l$

$0 \leq x \leq 2l - at_2$   $\Phi(x, t_2) = F_1\left(t_2 - \frac{x}{a}\right)$

$2l - at_2 \leq x \leq l$   $\Phi(x, t_2) = F_1\left(t_2 - \frac{x}{a}\right) - F_1\left(t_2 - \frac{2l - x}{a}\right)$

3)  $2l \leq at_3 < 3l$

$0 \leq x \leq at_3 - 2l \dots \Phi(x, t_3) = F_1\left(t_3 - \frac{x}{a}\right) - F_1\left(t_3 - \frac{2l - x}{a}\right) +$   
 $+ F_1\left(t_3 - \frac{2l + x}{a}\right)$

$at_3 - 2l \leq x \leq l \dots \Phi(x, t_3) = F_1\left(t_3 - \frac{x}{a}\right) - F_1\left(t_3 - \frac{2l - x}{a}\right)$

и т. д.

Для составления графика следует принять определенное соответствие масштабов для времени  $t$  и абсцисс  $x$ —именно следует эти масштабы избрать так, чтобы на чертеже промежуток времени  $T = \frac{l}{a}$ , в течении которого звуковая волна, бегущая по металлу со скоростью  $a$ , проходит путь, равный длине  $l$  стержня, изображалась такую же длиной как и  $l$ . Затем напряжения  $E \frac{du}{dx}$ , которые пропорциональны  $\Phi(x, t)$  или  $F_1(t)$  изображать той же кривою, как и  $F_1(t)$ , но только читать ее ординаты в соответственном масштабе.

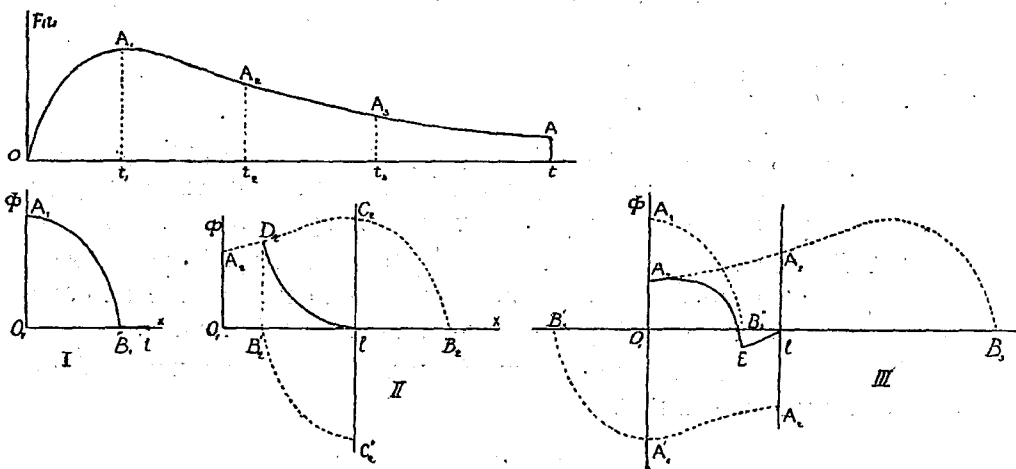


Рис. 3.

Пусть кривая  $OA_1A_2A_3 \dots$  изображает в принятом масштабе функцию  $F_1(t)$ . Помечаем на оси времен точки  $T, 2T, 3T, \dots$  и т. д.

Проводим на отдельном чертеже прямую  $0x$  и откладываем по ней длину  $l = OT$  первого чертежа, и проводим концевые ординаты.

Положим, что надо построить значение функции  $\Phi(x, t_1)$ , тогда на первом чертеже откладываем длину  $Ot_1$ , изображающую промежуток времени  $t_1$  и на втором чертеже длину  $O_1B_1 = Ot_1$ . С кривой  $F_1(t)$  снимаем шаблон и прикладываем этот шаблон так, чтобы точка  $O$  пришлась в  $B_1$  и точка  $t_1$  тогда ляжет в  $O_1$  и ордината  $t_1A_1$  по оси  $O_1\Phi$ , по шаблону обчерчиваем кривую  $A_1B_1$  — это и будет функция  $F_1\left(t_1 - \frac{x}{a}\right)$ , которой и равна  $\Phi(x, t_1)$  для значений  $x$  от  $x = 0$  до  $x = OB_1 = at_1$ . На части  $B_1l$  эта функция равна нулю, — напряжение еще не успело распространиться до конца стержня.

Положим теперь, что взят промежуток  $t_2$  такой, что  $l < at_2 < 2l$ .

Выносим на первый чертеж точку  $t_2$  по оси  $ot$ , на втором чертеже (II) проводим ось  $o_1x$  и концевые ординаты через точки  $o_1$  и  $l$ . Прикладываем шаблон так, чтобы ордината  $t_2A_2$  легла по оси  $O_1\Phi$  и прочерчиваем пунктирно часть  $A_2C_2$  кривой между осью  $O\Phi_1$  и концевой ординатой. — Эта кривая будет представлять функцию  $F_1\left(t_2 - \frac{x}{a}\right)$ . Продолжение кривой заняло бы положение  $C_2B_2$  (прочерчивать это положение нет надобности). Помечаем на шаблоне ординату, проходящую через точку  $C_2$  и оборачиваем шаблон так, чтобы точка  $C_2$  пришлась в  $C_2$  и точка  $B_2$  в  $B'_2$  на оси, и обчерчиваем пунктирно кривую  $B'_2C'_2$ . — Эта кривая представляет функцию  $F_1\left(t_2 - \frac{2l - x}{a}\right)$ . По пунктирным кривым  $A_2C_2$  и  $B'_2C'_2$  строим сплошную кривую  $A_2D_2l$ , ординаты которой представляют алгебраическую сумму ординат кривых  $A_2C_2$  и  $B'_2C'_2$ . Полученная кривая и представляет функцию  $\Phi(x, t_2)$  для рассматриваемого значения  $t_2$  времени  $t$ .

Физический смысл этого построения таков: распространяющееся по стержню напряжение, достигнув свободного конца стержня, отражается, изменившись на противоположное, и распространяется с той же скоростью в обратную сторону, при чем к рассматриваемому моменту  $t_2$  эта отраженная волна достигнет точки  $B'_2$  симметричной с точкою  $B_2$ , в которую она пришла бы, если бы стержень был неограниченный.

Совершенно также для значения  $t_3$  времени такого, что  $2l < at_3 < 3l$ . На первом чертеже наносим точку  $t_3$ , помечаю на шаблоне ординату  $t_3A_3$ , накладываю шаблон на второй чертеж (III) так, чтобы эта ордината шла по оси  $O_1\Phi$ , а начальная точка шаблона легла бы в точку  $B_3$  на оси  $o_1x$ , прочерчиваю пунктирно часть  $A_3A_2$  кривой между осью  $O_1\Phi$  и концевой ординатой  $lA_3$ ; помечаю на шаблоне ординату, проходящую через точку  $A_2$ , оборачиваю шаблон так, чтобы точка  $A_2$  легла в  $A'_2$ , тогда точка  $B_3$  ляжет в  $B'_3$ , прочерчиваю пунктирно кривую

$A_1', A_2'$  между осью  $O_1\Phi$  и концевой ординатой. Помечаю ординату, проходящую через точку  $A_1'$ , оборачиваю шаблон так, чтобы точка  $A_1'$  легла в  $A_1$ , и точка  $B_2'$  в точку  $B_2''$ , прочерчиваю кривую  $A_1 B_2''$  пунктирно. По ординатам пунктирных кривых  $A_2 A_2', A_1' A_2', A_1 B_2''$  строю сплошную кривую  $A_2 DEI$  — которая и представит функцию  $\Phi(x, t_1)$ .

Как уже сказано, оборот шаблона соответствует отражению волны от конца стержня, построение, как видно, состоит в том, чтобы волну, которая в неограниченном стержне заняла бы положение  $O_1 B_2$ , собрать отражениями с переменной при всяком отражении знака на участок между концами стержня.

Отсюда ясно, как выполнить построение для любого момента времени  $t$ .

§ 8. Физический смысл полученного решения делает его почти очевидным а priori: приложенная к концу  $x=0$  сила  $F_1(t)$  возбуждает в этом конце натяжение ей соответствующее, этому натяжению отвечает определенное относительное удлинение материала (расширение) — это расширение (волна расширения) бежит по длине стержня со скоростью распространения звука по металлу, достигает свободного конца, от него отражается с переменной фазы на  $\pi$ , т. е. превращается в волну сжатия и бежит обратно к первому концу, достигнув которого вновь отражается опять-таки с переменной фазы на  $\pi$ , т. е. обратившись вновь в волну расширения и т. д., при чем действие силы служит постоянным источником все новых и новых волн. Все эти волны не выходят из стержня, а отражаясь от его концов образуют, накладываясь друг на друга, сложную систему равнодействующей волны напряжений.

§ 9. Если бы встретилась надобность построить не только величины напряжений, но и самих перемещений, то для каждого данного момента времени имеем соотношение

$$u = \int_0^l \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dx$$

но вместо того, чтобы интегрировать всякий раз кривую  $\frac{\partial u}{\partial x}$ , проще сперва построить кривую

$$J(t) = \int_0^l F_1(\tau) \cdot d\tau$$

по заданной кривой  $F_1(\tau)$ , что выполняется весьма просто, а затем поступить с кривою  $J(t)$  совершенно так же, как мы поступили с кривою  $F_1(t)$ , и получим графики распределения упругих перемещений по длине ствола. Если бы потребовались и абсолютные положения каждого сечения по отношению к неподвижному началу, то к чис-



ленным величинам  $u$  надо присовокупить величину  $u_0$ , перемещения всего стержня как неизменяемого тела, рассчитав  $u_0$  по формуле:

$$u_0 = \frac{1}{M_1} \int_0^t d\tau \int_0^t F_1(\tau) d\tau .$$

Таким образом случай колебаний однородного упругого стержня возбуждаемых действием переменной силы, приложенной к одному из его концов, получает полное решение весьма наглядное, простое и удобное для практического пользования им.

(Поступила в ред. 10 декабря 1920 г.).

---

## О Г Л А В Л Е Н И Е.

	Стр.
<i>М. Поликарпов.</i> О законе слияния мельканий при периферическом зрении в монохроматическом свете . . . . .	187
<i>И. Лазарев.</i> О распространении химических реакций в виде волны в связи с распространением возбуждения в нервном волокне . . . . .	190
<i>И. Лазарев.</i> К вопросу о числе излучающих атомов разных размеров в газобразном водороде, рассматриваемом с точки зрения Bohr'овской модели атома . . . . .	192
<i>И. Лазарев.</i> Исследования по полной теории возбуждения органов чувств. Статья первая . . . . .	195
<i>А. Предводителев.</i> Об одном типе атомного резонатора . . . . .	210
<i>Б. Ильин.</i> К кинетике коллоидных и эмульсионных процессов . . . . .	218
<i>Б. Ильин.</i> К теории сорпционных явлений . . . . .	219
<i>Б. Ильин.</i> Зависимость набухания животных и растительных тканей от температуры . . . . .	224
<i>С. Вавилов.</i> К обоснованию уравнения фотохимической кинетики . . . . .	229
<i>В. Шулейкин.</i> О молекулярных электрических диполях в жидком кислороде . . . . .	234
<i>И. Лазарев.</i> Курская магнитная аномалия . . . . .	238
<i>С. Ржевкин.</i> Колебания связанных систем, обладающих распределенной емкостью и самоиндукцией . . . . .	252
<i>И. Вальден.</i> Об ионизирующей силе растворителей и ее связи с диэлектрической постоянной таковых . . . . .	257
<i>Н. Центнершвер</i> и <i>В. Райхмитейн.</i> О магнитных свойствах растворов . . . . .	272
<i>А. Раковский.</i> О теории гистерезиса, степени оводнения коллоидов . . . . .	281
<i>К. Шапошников.</i> Кванты идеального газа и его статистика . . . . .	290
<i>А. Бачинский.</i> О вязкости бинарных жидких смесей . . . . .	293
<i>А. Крылов.</i> О продольных колебаниях стержней . . . . .	301