

21 840

З Б І Р Н И К

Математично Природописно

Лікарської Секції

Наукового Товариства імени Шевченка

ТОМ

XXVIII-XXIX

ЗБІРНИК

МАТЕМАТИЧНО-ПРИРОДОПИСНО-ЛІКАРСЬКОЇ СЕКЦІЇ

Наукового Товариства імени Шевченка.

ТОМ XXVIII—XXIX.

РЕДАГУЄ

ПРЕЗІДІЯ СЕКЦІЇ.

SAMMELSCHRIFT

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICH-ÄRZTLICHEN SEKTION

DER ŠEVČENKO-GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN in LEMBERG.

BAND XXVIII—XXIX.

REDIGIERT VOM

PRÄSIDIUM DER SEKTION.

У ЛЬВОВІ, 1930.

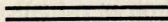
Накладом Наукового Товариства імени Шевченка.

З друкарні Наукового Товариства імени Шевченка.

ЗМІСТ. — INHALT.

	СТОР.
1. <i>I. Кандяк</i> : Іван Горбачевський (в сімдесятьп'ятьліття уродин). (<i>I. Kandiak</i> : Iwan Horbačevskuj)	1—18
2. <i>I. Феценко-Чопівський</i> : Про деякі фізичні властивості рекристалізованого м'яккого заліза та структуральні особливості рекристалізованої будови. (<i>I. Feščenko-Čopivskuj</i> : Über einige physikalische Eigenschaften des rekrySTALLISIERTEN weichen Eisens und über strukturelle Besonderheiten des rekrySTALLISIERTEN Baues)	19—25 + III
3. <i>М. Кравчук</i> : Уваги до Laguerre'ового способу наближеного розв'язання рівнянь. (<i>M. Krawtchouk</i> : Sur la methode de Laguerre pour la résolution approchée des équations)	27—33
4. <i>А. Топачевський</i> : Гідратація ацетилєну. (<i>A. Topačevskuj</i> : Über die Hydratation des Acetylens)	35—43
5. <i>В. Левицький</i> : Різничкове рівняння модулової еліптичної функції $J(\tau)$. (<i>W. Lewickuj</i> : Eine Differentialgleichung der elliptischen Modulfunktion $J(\tau)$.)	45—47
6. <i>В. Кучер</i> : Колибання в газах в світлі новітніх квантових статистик. (<i>W. Kučer</i> : Die Schwankungen in Gasen im Lichte der neuen Quantenstatistiken)	49—57
7. <i>О. Орлов</i> : Нові дані та спостереження про базичні фосфати. (<i>A. Orlov</i> : New data and observations on basic phosphates)	59—71
8. <i>А. Ластовєтзкі</i> : Über einige Gasspektra, die bei Verwendung einer Hohlkathode erscheinen	73—83 + IV
9. <i>М. Зарицький</i> : Особливі функції дійсного аргументу. (<i>M. Zaryčskuj</i> : Besondere Funktionen eines reellen Argumentes)	85—124
10. <i>П. Герасименко і І. Шлендик</i> : Адсорпція йонів і перенапруження водня. (<i>P. Herasymenko und I. Šlendyk</i> : Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Ionen)	125—143
11. <i>В. Кучер</i> : Головні напрямні квантових статистичних теорій. (<i>W. Kučer</i> : Die Hauptrichtungen der quantenstatistischen Theorien)	145—168

12. *М. Куренський*: Про трисекцію кута. (*M. Kourensky*: Sur la trisection de l'angle) 169—188
13. *Р. Єндик*: Черепа залізної доби. (*R. Jendyk*: Die Schädel der Eisenperiode) 189—212+I
14. *Р. Миколаjewycz*: Die Gesetzmässigkeiten des lichtelektrolytischen Effektes (Becquereleffektes) an Wismutoxydelektroden 213—245
15. *М. Вікул*: Зауваження до Вернерової термінології комплексних сполук. (*M. Wikul*: Bemerkungen zur Werner'schen Terminologie der komplexen Verbindungen) 247—252
16. *А. П. Семенцов*: До питання про українську хемічну термінологію. (*A. P. Sementzoff*: Zur Frage der ukrainischen chemischen Terminologie) 253—258
17. *І. Кандяк*: Українська хемічна термінологія. (*I. Kandiak*: Über die ukrainische chemische Terminologie) 259—271
18. *Р. Цегельський*: Рішення мат.-прир.-лік. секції Наук. Тов. ім. Шевченка у Львові в справі української хемічної термінології. (*R. Cehelskyj*: Die Resolutionen der math.-naturwis.-ärztl. Sektion der Ševčenko-Gesellschaft der Wissenschaften in Lemberg, betreffend die ukrainische chemische Terminologie) 273—275
19. *Д. М. Болтовський*: Про українську та білоруську математичну термінологію в зв'язку з історією російської. (*D. M. Boltovskýj*: Über die ukrainische und weißrussische mathematische Terminologie im Zusammenhange mit der Geschichte der russischen Terminologie) 277—297
20. Errata 299

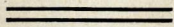


E r r a t a

в праці інж. А. Топачевського п. з. „Гідратація ацетілену“.

Ст. 35	заголовок	місто	Скаржиска	має бути	Скаржиско
„ 37	вірш 3 з гори	„	výtažek	„ „	výtěžek
„ 37	„ 2 з долини	„	але	„ „	аж
„ 38	„ 15 з гори	„	здійсненням	„ „	здійсненим
„ 38	„ 1 з долини	„	умитого	„ „	ужитого
„ 41	понад таблицею додати: Таблиця II: цілковитий перегляд.				
„ 42	вірш 2 з гори	місто	алькоголів	має бути	алькоголів
„ 42	„ 11 з долини	„	мігби	„ „	хочби

Від редакції: Автор цього артикулу в двох листах з 15. VIII. і 26. VIII. 1930, звернених до редакції, написаних вже по надрукуванню артикулу, виступає з цілою рішучістю проти терміну „кислота“ введеного мат.-прир.-лік. секцією і домагається введення чеського терміну „кислина“ та переведення сеї зміни в його артикулі. До свого письма з 26. VIII. 1930 долучує д. Т. дві брошури, на основі яких заключає, що „мат.-прир.-лік. секція Наук. Тов. ім. Шевченка перевела неправильно канонізацію не належачої нам кіслати (sic!) і тому треба би подумати про її знесення згл. про толерантніше стосування цих канонів“. Редакція поміщує доляльно на бажання шан. автора його погляд, однак не може не зазначити, що в научній термінології обов'язують наукових робітників загальні постанови, прийняті найвищими науковими інституціями, як пр. ВУАН, а не їх особистий погляд, бо інакше втворилась би небажана анархія. Рівнож і аподиктичне жадання введення змін, милих поодиноким авторам та тон жадання не відповідають нормам, прийнятим загально в наукових дискусіях.





Інж. Іван Кандяк.

Іван Горбачевський.

(В сімдесят'ятьліття уродин.)

В цьому році святкує проф. Іван Горбачевський свої 75-літні уродини. Науковий дослідник і учений європейської слави, визначний педагог та громадянин — одна з тих рідких у нас, сильних одиниць, яка весь час, хоч у чужому середовищі, залишилася вірна своєму народові. Невідрадли політичні обставини приневолити його працювати на чеській землі, де зуміли як слід оцінити його, бо у рідному краю не було місця навіть для вченого тої міри, що Горбачевський. Хоч на чужині, інтересувався Горбачевський все живо українською наукою, забирав слово в пекучих питаннях як пр. термінології, інтересувався громадським життям і, як лише обставини змінились і засновано Український Університет в Празі, Горбачевський присвячує йому всі свої сили і віддає своєму народові, так живим словом-викладами, як і пером-підручниками — свій довголітній досвід.

Іван Горбачевський родився дня 15. травня 1854 р. в Зарубинцях, біля Тернополя. В Тернополі кінчить він гімназію, в німецькій та польській мові, а у Відні лікарський виділ тамошнього університету, де промується на доктора медицини.

В Відні працює в 1874 р. у проф. Швайдера у хемічному Інституті, а в р. 1875 у проф. Брікке'го у фізіологічному Інституті. Про незвичайні спосібності Горбачевського вказує це, що вже як студент видає свою першу працю 1875 р. „Über den Nervus vestibuli“.

В р. 1875 стає він демонстратором, а відтак асистентом Інституту лікарської хемії у проф. Людвіга. Під його впливом звертається до студій над альбуміноїдами і розсліджує їх заховання при розкладі сильною кислотою. Тут також довершує діла, яке робить його славним у цілій Європі, а яке даремно старались

перевести найвизначніші хеміки — а саме переводить перший синтезу мочевої кислоти 1882 р.

Тож коли організовано лікарський виділ при Карловім університеті в Празі, покликано Горбачевського на катедру лікарської хемії 1883 р., зразу як надзвичайного професора, а вже в рік пізніше іменовано його звичайним професором. Тут він в рр. 1889/90, 1894/95 і 1911/12 був деканом медичного факультету, а в р. 1912/13 ректором університету.

Свої наукові досліді провадить Горбачевський даліше над мочевою кислотою, а саме над новими синтезами, які остаточно доказали її конституцію, над повстанням тоїж кислоти в людськім і звіриннім організмі, та над рядом інших квестій, що виринали в зв'язку з цими працями. Значіння тих дослідів Горбачевського зможемо лише тоді оцінити як слід, коли повернемо думками в ті часи, 40—50 літ взад, і представимо собі, як мало були тоді розвинені методи дослідної праці в органічній хемії і як вони були затяжні.

Крім цієї дослідної праці організує Горбачевський і уладжує новий інститут лікарської хемії. Протягом своєї професорської діяльності виховує він цілий ряд не лише лікарів практиків, але й наукових дослідників, пізніших професорів університету, як E. Formanek'a (†), Kabrhel'a, Černy'го (†), Hamzik'a, Syllab'y, Neveroch'a (†) і інших.

Вкінці дає своїм слухачам підручник хемії пристосований до потреб медицини і біології в 4 частях: I. Neorganická chemie, II. Organická chemie та III. і IV. часть Chemie fysiologická, першу у чеській мові фізіологічну хемію і до тепер однуку. Підручники ті вже перед війною були вичерпані.

З того часу походять також праці Горбачевського, що дотичать народного відживлення та суспільної гігієни — зв'язані з діяльністю його і на тому полі.

Горбачевський не обмежувався виключно до наукової праці як дослідник і педагог, але працював також у тій важкій ділянці суспільного життя — ділянці суспільної гігієни. Як професор лікарської хемії та визначний дослідник зістав він покликаний 1889 р. до санітарної ради чеського королівства, а 1906 р. до найвищої Ради здоровля (Oberster Sanitätsrat) у Відні. В р. 1912 покликано Горбачевського також до „Beirat-у des technischen Versuchsamtes in Wien“ а р. 1916 до „Beirat-у für Angelegenheiten des Verkehrs mit Lebensmitteln“.

Як одного з найвизначніших українських громадян в був.

австрійській державі покликано Горбачевського 1909 р. до Палати Панів австрійського парламенту — а в р. 1917 іменовано міністром здоровля. В р. 1918 одержав Горбачевський титул дійсного тайного радника (wirklicher Geheimrat). Всі ті функції і достоїнства відтягнули Горбачевського від наукової діяльності, на яку залишалося йому лише дуже мало часу.

По державнім перевороті в Австрії перебував він до кінця 1919 р. в Відні, а відтак переноситься до Чеськословенської республіки, де замешкує в Lodénic'ax коло Вегоуна недалеко Праги. Колиж український Вільний Університет перенісся з Відня до Праги, запрошено Горбачевського, щоби обняв катедру хемії, яку займав дотепер. В р. 1923/24 був він ректором тогож університету. В р. 1922/23 викладав також органічну хемію в українській Господарській Академії в Подбрадах. Наукові заслуги Горбачевського оцінила Всеукраїнська Академія Наук в Києві, обіраючи його дня 6. квітня 1925 р. своїм членом.

Праці Горбачевського, друковані німецькою, а частинно також чеською мовою, бо наша мова та наші наукові журнали ще й нині не мають доступу до світової науки. Та мимо цього, хоча здалека від рідного краю, бере участь і в українському науковому житті. Стає дійсним членом Наукового Товариства ім. Шевченка, та публікує деякі праці українською мовою в „Збірниках математ.-природ.-лікарської Секції“. Коли у нас виринула справа витворення научної хемічної термінології, бодай в обсягу кільких підручників, то й він забирає голос і перший подає думку оперти українську хемічну термінологію на міжнародній номенклатурі.

Та систематичну працю в рідній мові міг почати Горбачевський щойно тоді, коли прийшлося викладати українською мовою на Українському Університеті. Вислідом цієї праці є перші підручники хемії на університетському рівні — перші й до нині одинокі українські підручники тої міри. Органічна хемія вийшла 1924 р. в Празі, а анерганічна — хоча і готова до друку — на жаль до нині ще не видана.

Для оцінки значіння наукової діяльності проф. Горбачевського належить розглянути хочби найважливіші його праці.

На пропозицію проф. Людвіга, у якого був тоді асистентом, занявся Горбачевський зразу дослідом розкладових продуктів, що повстають діланням сільної кислоти на альбуміноїди (Über

die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehenden Zersetzungsprodukte. I. Abhandlung. Wiener Berichte z 1879). Альбуміноїди — це група білкових тіл, які надають певним органам стан подібний до сталого, а функції їх в звіринних організмах порівнює Abderhalden з функціями целюлози в рости́нних організмах. В тім часі були вони мало розсліджені тому, що перепоною у дослідах були неозначені блище продукти, що творяться при розкладі альбуміноїдів діланням кислот і основ; вони все унеможлилювали ізолювання і очищення остаточних продуктів розкладу. Щойно Hlasiwetz і Habermann вжили нового способу до розкладу білковин, а це сільної кислоти в присутності великих скількостей хльориду II-цини. Цей спосіб дав можливість оминути замазування продуктів розкладу.

Горбачевський у своїх працях над альбуміноїдами приносив цю методу, но зі засадничими удосконаленнями. Поодинокі матеріали варив він з сільною кислотою, а продукти розкладу ізолював та ідентифікував.

І так з рога одержав він сліду́ючі продукти розкладу: глютамінову кислоту, аспарагінову кислоту, левцин, тірозин, амоніак та сірководень. З людського волосся (переважно чорної краски) ізолював Горбачевський: глютамінову кислоту, дуже мало аспарагінової кислоти, тірозин, левцин та більші скількості амоніяку й сірководня. З клею (найліпша французська желатина, безбарвна, прозора) ізолював: глютамінову кислоту, глікоколь, левцин, амоніак і сірководень. Вкінці з рогівки (старанно спрепарованої з очей коней і волів): глютамінову кислоту, глікоколь, левцин, сліди тірозину, амоніак та сірководень.

Аналогічні досліди робив Горбачевський з еластином. Коли однак увага його звернулася на мочеву кислоту та покликано його на катедру до Праги, не мав вже часу вертати до цієї теми. Висліди цієї праці, хоч не закінченої, оголосив в р. 1885 (Über die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehenden Zersetzungsprodukte. II. Abhandlung Wiener Berichte J. 1885), бо вносять все таки нові причинки до знання еластину.

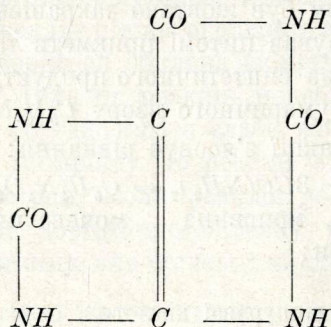
При аналогічнім як передше розкладі старанно спрепарованого еластину (з каркового в'язла вола) ізолював Горбачевський: глікоколь, левцин, тірозин та амоніак. Крім цього були ще інші продукти розкладу, що не далися ізолювати. Сі досліди дали можливість ствердити, що еластин займає окреме місце серед альбуміноїдів і не можна ідентифікувати його ні з субстан-

цією рога, як хотіли одні дослідники, ні з субстанцією клею, як хотіли другі.

Тому, що вважали загально еястин субстанцією, яка не змінюється під впливом соків травлення, робив Горбачевський досліди над його перетравлюванням. (Über das Verhalten des Elastins bei der Pepsinverdauung. Zeitschrift f. physiolog. Chemie J. 1882). Як засобу травлення ужив розтвору пепсини в 1‰ сільній кислоті. Досліди ці ствердили, що еястин заховується при травленні подібно як білок, і дає подібні як білок продукти травлення. Продукти ці складаються найменше з двох тіл. Одно з них заховується до певної міри аналогічно, як геміальбумоза Salkowsky'ого або протопептон Schmidt-Mühlheima; Горбачевський називає його геміелястином. Друге, яке заховується аналогічно як білковинний пептон, називає еястинпептоном. Так отже еястин достаточо роздрібнений дається перетравити згл. розпустити в досить короткому часі, і в тім стані є він здібний до ресорбції.

Найважливіше місце між працями Горбачевського займають його досліди над синтезою мочевої кислоти і повстанням цієї кислоти в організмах.

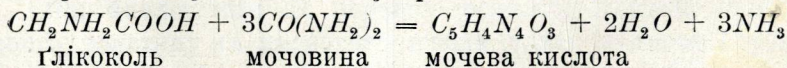
Мочеву кислоту знали хеміки вже від давна. Відкрив її Scheele в 1776 р. в мочеvім камені і в людській мочі. В тім самім часі найшов її рівнож в мочеvім камені Bergmann. Відтак найшли її Pearson в гітвовому вузлику, Fonsroy і Vanquelin в екскрементах птахів, а головно в великій кількості, бо 25% загального тягару в гуані на островах полудневого моря, вкінці Prout в екскрементах вужів. Елементарний склад мочевої кислоти $C_5H_4O_3N_4$ ствердили в р. 1834 рівночасно Liebig та Mitscherlich, а 1875 р. поставив Medicus спекулятивно на основі її реакцій слідоучу структуру мочевої кислоти:



За синтетичне втворення мочевої кислоти брались найславніші хеміки, як Wöhler, Liebig, v. Beyer, Nencki, Pinner і і., та праця їх не дала позитивного висліду. Квестія синтези мочевої кислоти була в тих часах — 70—80 pp. минулого століття, одною з найцікавіших проблем, а попри це проф. Людвіг, у якого Горбачевський був тоді асистентом, працював над виробленням методи означування мочевої кислоти, тож не диво, що увага Горбачевського звернулась в тім напрямі. Перевів він багато дослідів в тім напрямі і, коли вкінці пішов по логічним висновкам, дійшов до своєї цілі.

Між продуктами розкладу мочевої кислоти найшов Strecker мочовину і глікоколь, і хоча зворотні реакції не були тоді ще як слід розроблені і досліджені, виринула у Горбачевського думка, що і з тих продуктів розкладу мочевої кислоти повинна вдатись її синтеза. Так і сталося. В 1882 р. одержав він її через стоплення мочовини з глікоколем і оголошує це в короткій звістці в публікаціях віденської Академії (*Synthese der Harnsäure. Wiener Berichte J. 1882*). Ось як описує там Горбачевський перебіг синтези: Чистий глікоколь¹⁾ змішано з десятикратною скількістю чистої мочовини²⁾, та огрівано в кольбці в металевій лазні на 200° до 250° С, аж безбарвна прозора теч забарвилась на жовто-брунатно і змутніла. По остудженю розпушено стоплену масу в зрідженім гідроксиді калія, додано хлориду амонія до насичення і мішанину амоніякального розчину срібла та магнезівової мікстури. Одержаний осад вимито докладно амоніякальною водою, розложено сульфідом калія, відфільтровано від сульфїду срібла, а до фільтроту додано сільної кислоти до кислої реакції. По відпарованню його на водній лазні виділилась мочева кислота. Цей сирий продукт розпушено знова в гідроксиді калія і цілий цей процес повторено ще два рази. Остаточним вислідом був жовтаво закрашений кристалічний порошок, який виказував питомі прикмети та реакції мочевої кислоти. Також аналіза синтетичного продукту дала висліди згідні з обчисленими із сумаричного взору $C_5H_4N_4O_3$.

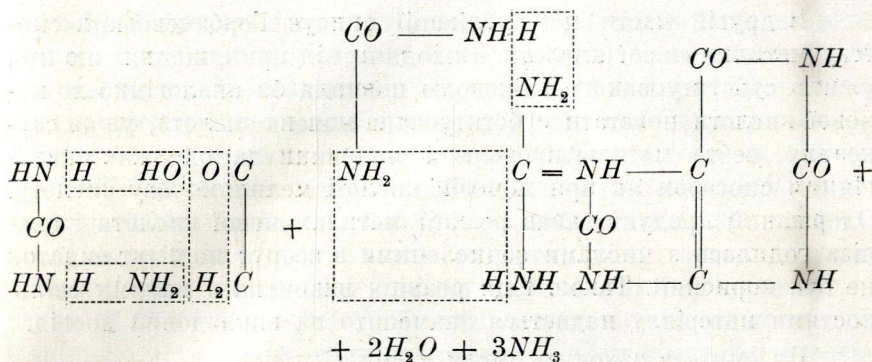
Перебіг цієї реакції з'ясовує рівняння:



та структурові взори:

1) Одержаний з гіппурової кислоти.

2) Одержана з ціянїду амонія.

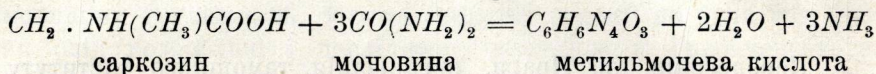


Перенесення до Праги, організація тамошнього Інституту лікарської хемії та перші виклади не лише хемії для студентів медичного факультету, але зразу також і фармакології не дозволили Горбачевському взятися відразу за дальшу систематичну працю над мочевою кислотою. Тому друга публікація з того обсягу надрукована аж в р. 1885 в звідомленнях віденської Академії (Über künstliche Harnsäure und Methylharnsäure. Wiener Berichte J. 1885). У ній обговорює Горбачевський ще подрібніші умови первісної синтези мочевої кислоти і вказує на простий пробівковий спосіб тоїж синтези, який знаменито надається на викладовий досвід. Ось він: Мішанину глікоколю і мочовини (на 0,1—0,2 глікоколю 7 до 15 кратну скількість мочовини) огрівається осторожно в пробівці на малім полум'ямі Бунзенівського пальника. При тім належить держати пробівку скісно, стрясати нею та уважати, щоби безперервно вив'язувався зі стопленої маси обильно амоніак, а з другої сторони, щоби маса надто не загірлася. Первісно безбарвний і прозорий стоп закрашується звільна на жовтаво і мутнавіє. Відтак огрівається дальше дуже осторожно аж маса ще підчас огрівання або цілком ствердне, або що найменше утвориться обильна скількість осаду. При тім не сміє припалитися. Ціла ця реакція перебігає протягом кількох хвилин. Маса по остудженню є слабо жовтава. При ужитті більших скількостий матеріялу до реакції одержується сильно брунатно закрашені стопи. Коли реакція добре переведена, то вже дрібка стопу дає достаточну виразну т. зв. мурексидову реакцію¹⁾, характеристичну для мочевої кислоти.

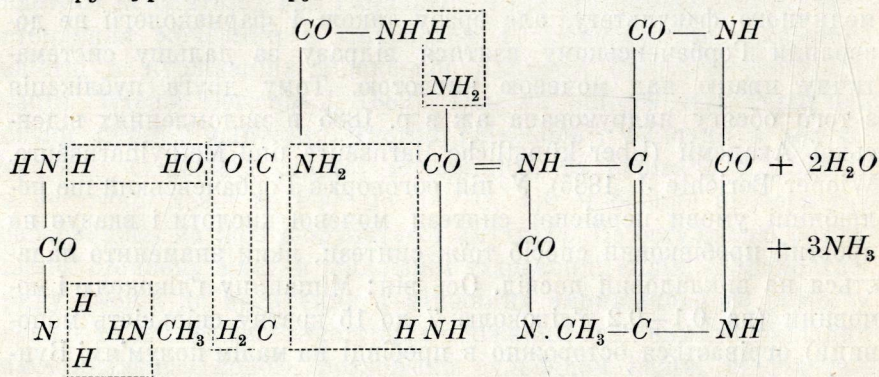
¹⁾ До кристалів мочевої кислоти додається малу скількість нітратової кислоти HNO_3 і огріває осторожно. По випарованню цієї кислоти

В другій частині цієї публікації описує Горбачевський синтезу метильмочевої кислоти. Виходячи від припущення, що при ужиттю субституованого глікоколю повинна би аналогічно до мочової кислоти поведати субституована мочева кислота, ужив саркозину, себто метилглікоколю і мочовини та одержав аналогічним способом як при мочевій кислоті метильмочеву кислоту. Одержаний продукт давав реакції метильмочевої кислоти і аналіза годилась з числами обчисленими з взору; но й тут видаток не був корисний. Також і ця реакція виконана з малими кількостями матеріялу надається знаменито на викладовий досвід.

Ця синтеза заходить після взору:



та структурового взору:



Перша синтеза мочової кислоти з глікоколю та мочовини не вдовольнила Горбачевського. По перше, давала вона дуже малий видаток, бо 50—150 mgf сирої мочової кислоти з 1 gr глікоколю, а по друге, не давала, як бачимо зі структурних взорів реакції, можности на певні висновки про її конституцію, так що хоч і ближчі студії дозволяли на такий висновок, можна її було різно розуміти.

Тому Горбачевський студіював дальше інші реакції, які б давали стійніші докази на конституцію мочової кислоти. Студії в тім напрямі опубліковані р. 1887 (Über eine neue Synthese und die Constitution der Harnsäure. Wiener Berichte J. 1887).

позісталість жовточервоної краски (аллюксантін) з амоніяком закрашується пурпурово (амонова сіль пурпурової кислоти або мурекеид), з гідроксидом калія синьо (калієва сіль пурпурової кислоти).

Тому, що самотнім поглядом, який дійсно відповідав всім до того часу знаним приметам і реакціям мочової кислоти, був взір поставлений Medicus'ом, старався Горбачевський одержати сполуку, яка відповідала би взорови Medicus'a. Спершу стоплював він з мочовиною трибромакрильову кислоту $CBr_2 = CBr - COOH$. Хоча ця реакція давала надії на бажані результати, закинув її, бо одержання більшої кількості тоїж кислоти було не лише коштовне, але й важке та довге. Тому заступив Горбачевський трибромакрильову кислоту амідом трихльормолочної кислоти $Cl_3C - CHOH - CONH_2$, який досить легко одержується і який по всім припущенням повинен би був вести до того самого вислідку. І так дійсно сталося.

Амід трихльормолочної кислоти¹⁾ стоплено обережно з мочовиною²⁾ в відношенні 1 моль. до 2 моль. Слідувала жива реакція, при сильнім вив'язуванню газу, яка сама без огрівання поступає даліше. Маса стає чимраз темніша, остаточно стала, чорнобрунатна зуглюючись при тім частинно.

Переведена тим способом реакція була надто інтензивна. Щоби її злагіднити, взяв Горбачевський на 1 част. амиду найменше 10 част. мочовини і переводив топлення малими порціями (по 0,1—0,2 гр. амиду з 1—2 гр. мочовини) в пробівках, огріваючи обережно на маленькім полуміні Бунзенівського пальника. Мішанина стопилась і забарвилась лише на жовто. По тім ще огрівано даліше, аж стоплена маса при живім виділюванню газу згустіла, змутніла, а вкінці цілком зісталилась. По остиженню одержано стоп брунатно жовтої краски. Коли вжито до реакції ще більшої кількості мочовини, стоп лиш слабо жовто закрашувався. Стоп цей, крім інших продуктів, заключав в собі мочеву кислоту і розпущений в малій кількості лугу та по відпарованню з нітратовою кислотою, дає гарну мурексидову реакцію. З цього стопу ізолював Горбачевський мочеву кислоту і перечистив її. Висліди елементарної аналізи цього продукту відповідали числам після взору $C_5H_4N_4O_3$, а видаток був около 15% теоретичного.

Попрі мочеву кислоту творяться в цій реакції ще: кислота

1) Одержаний по приписам Pinner'a і Fuchs'a: з хльоральгідрату і ціяноводневої кислоти одержано нітріль трихльормолочної кислоти, а з цього через розпущення в ледяній оцтовій кислоті і змішання зі сконцентрованою сульфатовою кислотою, амід трихльормолочної кислоти.

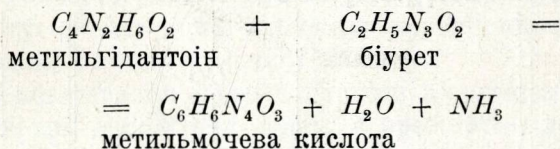
2) Одержаною з ціяніду амонія.

Трихлормолочну кислоту¹⁾ стоплював Горбачевський з надміром мочовини, подібно як перед тим з амідом, і в цей спосіб одержав мочеву кислоту. Реакція перебігає загально, як при ужитті амідів, лише ізольовання і чищення тяжче, бо стоп сильніше закрашений і видаток о много гірший.

Відгак одержав Горбачевський мочеву кислоту через стоплення кислоти монохлороцтової $CH_2Cl.COOH$ з великим надміром мочовини. Повстання мочної кислоти у тій реакції можна пояснити тим, що або з монохлороцтової кислоти і амоніаку (який твориться в реакції з мочовиною) твориться глікоколь, або хлор переймає ролю амінової групи глікоколю.

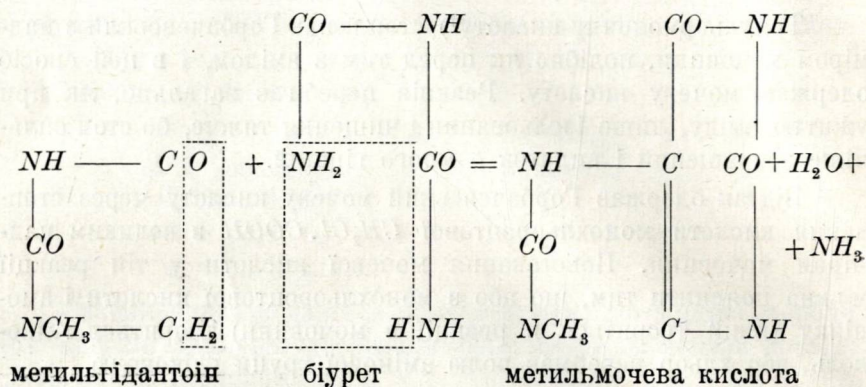
Через стоплення метильгідантоїну $C_4H_6O_2N_2$ з надміром мочовини одержав Горбачевський метильмочеву кислоту. При огріванню глікоколю з мочовиною повстає гідантоїн, а при огріванню саркозину з мочовиною метильгідантоїн. Горбачевський припускав, що ті сполуки творяться при синтезі мочної кислоти з глікоколю згл. метильмочної кислоти з саркозину як посередні продукти. Тому, що легше є виробити метильгідантоїн, робив він проби лише з ним. Огрівав його з надміром мочної кислоти до вищої температури і одержав з того стопу метильмочеву кислоту. Видаток як при ужитті саркозину.

Щоби дальше висвітлити повстання посередних продуктів при синтезі мочної кислоти, стоплював Горбачевський метильгідантоїн з біуретом. При огріванню мочовини до вищої температури твориться біурет, тож було можливим, що при творенню мочної кислоти з глікоколю повстає як другий посередний продукт побіч гідантоїну — біурет. І тут оказалось, що повсталала метильмочева кислота:

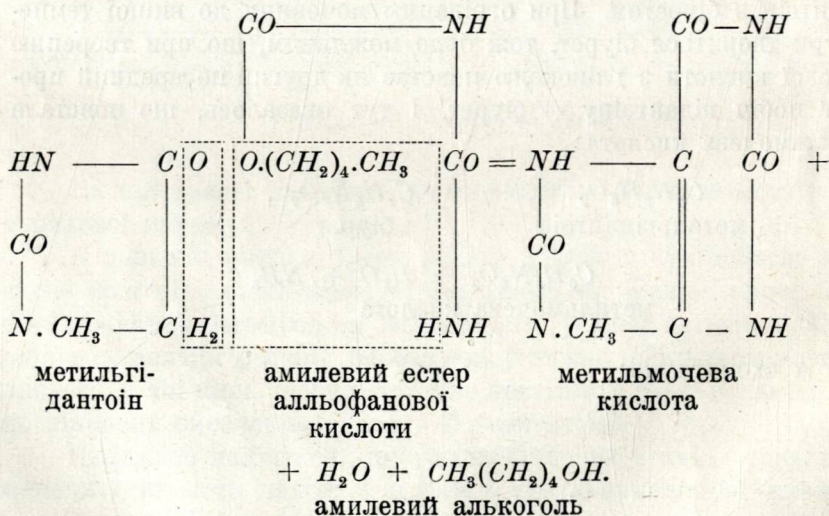
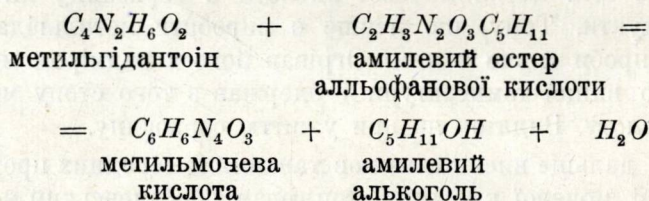


А схематично:

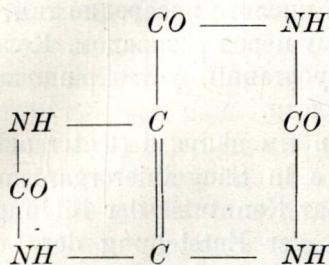
¹⁾ Одержану після Pinner'a діланням газового хлороводня на трихлорціанід.



Через стоплення метильгідальтоїну і амилевого або етилевого естру альфофанової кислоти одержав Горбачевський також метильмочеву кислоту, але видаток був о много гірший як при реакції з біуретом.



Як бачимо з наведених схем, сими реакціями виказав Горбачевський остаточно слушність конституційного взору мочевої кислоти Medicus'a



Синтези Горбачевського є цікаві ще й тим, що вони виказують до певної міри аналогію з повстанням мочевої кислоти в організмах.

І так синтеза мочевої кислоти з амідів трихльормолочної кислоти і самої трихльормолочної кислоти виявляє заобсервовані факти повстання в організмах мочевої кислоти з молочної кислоти і гліцерину. Minkowski найшов в печінці гусей великі скількості молочної кислоти і амоніяку, а рівнорядно з тим значне зменшення мочевої кислоти в мочі так, що можна припускати, що мочева кислота твориться в тім случаю з молочної кислоти і амоніяку. Сам Горбачевський ствердив, як буде мова понижче, у чоловіка збільшення мочевої кислоти при збільшених дозах гліцерину. І тут можна прийняти творення мочевої кислоти з гліцерину і мочовини або амоніяку.

Аналогію до синтези мочевої кислоти з глікокою і мочовини є повстання її з глікокою у птахів, що ствердив Kniegel. Те саме ствердив Горбачевський у чоловіка, з тою різницею, що тут більша часть глікокою переміняється в мочовину, а лише мала частина в мочеву кислоту.

Про повстання мочевої кислоти в організмах опублікував Горбачевський цілий ряд праць з пребогатим досвідним матеріалом, щоби основно вяснити ці kwestії.

В студіях, переведених спільно з Kaner'ою (Über den Einfluss von Glycerin, Fett und Zucker auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen. Wiener Berichte J. 1886) досліджував ділання гліцерину, тростинового (трощевого) цукру і товщу на виділювання азоту і мочевої кислоти. При тім ствердив, що вільний гліцерин збільшує скількість мочевої кислоти, натомість зв'язаний з товщевими кислотами, як неутральний товщ цілко-

вито не виказує жадного впливу на творення мочевої кислоти. Цукор тростиниий і нейтральний товщ це мають безпосереднього впливу на творення мочевої кислоти. Вони лише зменшують виділювання мочевої кислоти посередно тим, що охороняють частину білковин організму перед розкладом. Коли перестанеться давати організови ті субстанції, устає рівночасно зменшення виділювання мочевої кислоти.

В дальших працях в тім напрямі (Untersuchungen über die Entstehung der Harnsäure in Säugethierorganismus, Wiener Berichte J. 1889; Beiträge zur Kenntniss der Bildung der Harnsäure und Xanthinbasen sowie der Entstehung der Leucocythosen im Säugethierorganismus, Monatshefte f. Chemie 1891; Zur Theorie der Harnsäurebildung, Wiesbaden 1892; Zur Kenntnis der Nucleinwirkung Allgem. Wiener medicin. Ztg. 1892; Bemerkungen zum Vortrage des A. Kossel — Über Nucleinsäure. Du Bois Reymond's Archiv 1893) студіює Горбачевський вплив акрилян у натрія на виділювання мочевої кислоти у чоловіка, умови повстання мочевої кислоти при циррозі печінки, творення мочевої кислоти і ксантинових засад зі селезінної пульпи і крови, виділювання мочевої кислоти під впливом деяких отруй як: хініну, атропіну, антипірину, антифебрину і ін.; творення мочевої кислоти у ссавців в нормальних умовах, творення в патологічних случаях при левкемії, псевдолевкемії, при острих горячкових недугах, пневмонії, недоживленню, кахексії, циррозі печінки і і., при фосфоровім затровенню і т. п.

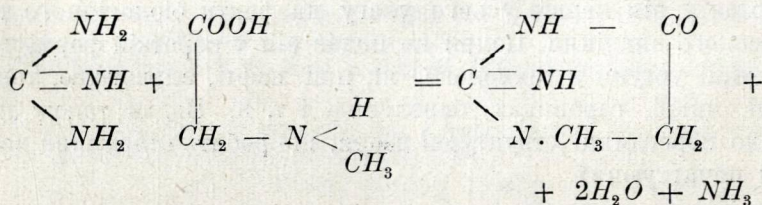
Ці праці дали між іншим можливість висновків, що мочева кислота походить з нукліну клітинних ядер, та що так мочева кислота як і ксантинові тіла мають одну і ту саму материнну субстанцію — пізніші нуклінові кислоти.

В зв'язку з працями над синтезою мочевої кислоти, як і над повстанням її в організмах, виринали різні квестії, які також внесли до науки нові факти.

І так в розвідці п. з. „Beiträge zur Lehre von der Urämie“ (Medizin. Jahrb. 1883) виказав Горбачевський, що погляди N. Feltz'a і E. Ritter'a та Astaschewsk'ого, немовби уремія була спричинена нагромадженням аорганічних солей мочі, спеціально солей калія, в крови є хибні, бо висліди аналіз попелу крови при еклямпсії та при уремії переведені Горбачевським, спеціально відносно солей калія, не виказували різниці від аналогічних означень аналізи крови здорового чоловіка, переведених Jarisch'em.

В праці п. з. „Neue Synthese des Kreatins“ (Medizinische Jahrb. 1885) описує Горбачевський синтезу креатину, яка доказує конституцію креатину згл. креатиніну. Дотогочасна синтеза Volhard'a (1869 р.), який одержував креатин з саркозину і ціанаміду не була цілковито переглядна і не давала можливости певного висновку на конституцію. Поміж продуктами розкладу креатину згл. креатиніну одержано метильгуанідин та саркозин і продукти розкладу гуанідину. Тому було імовірно, що креатин належить вважати за метильгуанідиноцтову кислоту, збудовану подібно як метильгідантоїнова кислота а креатинін буде імовірно мати конституцію аналогічну як метильгідантоїн.

Безпосередно могла би це ствердити синтеза креатину згл. креатиніну з саркозину і гуанідину. До того часу воно не вдавалося. Горбачевський перевів це через стоплення вугляну гуанідину з саркозином при 140—160° С. Зі стопу ізолював він продукт, якого ті реакції і елементарний склад відповідали цілковито креатинінови. Реакція відбувався після схеми:



В праці: „Notiz über die volumetrische Bestimmung des Gesamtstickstoffes im Harn“ (Medizin. Jahrb 1886) подає Горбачевський модифікацію волюметричної методи Ludwig'a означування азоту в мочі.

В праці: „Über die Trennung der Harnsäure von den Xanthinbasen“ (Zeitschrift f. physiolog. Chemie J. 1893) подає автор спосіб відділення мочевої кислоти від ксантину і гуаніну, бо при помочі уживаної до того часу методи (осаджування розтвору срібла) не можна було відділити цілковито мочевої кислоти від ксантинових засад. Горбачевський ужив сконцентрованої сульфатової кислоти. З розчину ксантину чи гуаніну і мочевої кислоти в сконцентрованій сульфатовій кислоті, по доданю води виділюється мочева кислота.

В праці п. з. „Über krystallisiertes Xanthin und Guanin“ (Zeitschrift f. physiolog. Chemie J. 1897) подає автор спосіб одержування ксантину і гуаніну в виді кристалів, підчас коли до

того часу одержувано їх лиш як аморфний порошок. Важне воно, бо дає можливість докладного схарактеризування сполуки, та дає гарантію її чистоти. Горбачевський одержав кристалічні сполуки так зі сполук ксантину зі сріблом як і з аморфного ксантину при допомозі розпушення в лузі і сильне розрідження горячою водою, закислення оцтовою кислотою і полишення до повільного викристалізованя. Такі кристали містять одну молекулу кристалічної води. В той сам спосіб одержав Горбачевський кристалічний гуанін, лише кристалізував його з розрідженого алькоголічного розчину. Гуанін кристалізує без кристалічної води.

Це найвизначніші праці Горбачевського загального значіння.

Для нас спеціально важний підручник органічної хемії — перший у нас університетський підручник в українській мові. Вислід багатого знання теорії і методи та довголітньої педагогічної діяльності Горбачевського як професора. Підручник великого об'єму (560 стор.), у якому уміло вибрані важні основні факти з поминенням менше важних подробиць. Горбачевський звертає у нім перше усього увагу на факти біологічного та лікарського значіння. Попри це подає він у короткій формі також важніші уступи з технології, як при нафті, алькоголю, товщах, милі, цукрі, гарбниках, барвленню і т. п. Подає також послідовно переглядні структурні взори, що робить підручник добрим для початкуючих.

Хронологічний спис праць Акад. І. Горбачевського.

1. Über den Nervus vestibuli. (Wiener Berichte J. 1875.)
2. Über die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehenden Zersetzungsproducte. I Abh. (Wiener Berichte J. 1879).
3. Über das Verhalten des Elastins bei der Pepsinverdauung. (Zeitschrift. f. physiolog. Chemie J. 1882.)
4. Synthese der Harnsäure. (Wiener Berichte J. 1882.)
5. Beiträge zur Lehre von der Urämie. (Mediz. Jahrb. J. 1883).
6. Über künstliche Harnsäure und Methylharnsäure. (Wiener Berichte J. 1885.)
O umělé kyselině močové a methylmočové. (Chemické listy. 1885).
7. Über die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehenden Zersetzungsproducte. II Abh. (Wiener Berichte. J. 1885).
O produktech rozkladu, které vznikají působením kyseliný soln na albuminoidy. Odd. druhé. (Chemické Listy. 1886.)

8. Neue Synthese des Kreatins. (Mediz. Jahrb. Wien 1885.)
Nová syntéza kreatinu. (Chem. Listy. 1886.)
9. Notiz über die volumetrische Bestimmung des Gesamtstickstoffes im Harn und anderen Objecten aus dem Thierkörper. (Medizinische Jahrbücher. Jhg. 1886.)
O určování dusíku v moči a jiných objektech těla zvířecího. (Chemické Listy. 1886.)
10. J. Horbaczewski und F. Kaněra. Über den Einfluss von Glycerin, Fett und Zucker auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen. (Wiener Berichte. Jhr. 1886.)
J. Horbačevski a F. Kaněra. Pokusy o tvoření se kyseliny močové v lidském organismu. (Chemické Listy. 1887.)
11. Über eine neue Synthese und die Constitution der Harnsäure. (Wiener Berichte. J. 1887.)
Nová syntéza a konstituce kyseliny močové. (Chemické Listy. 1888.)
12. Weitere Synthetische Versuche über die Constitution der Harnsäure und Bemerkungen über die Entstehung derselben in Thierkörper. (Wiener Berichte. J. 1887.)
Další synthetické pokusy o konstituci kyseliny močové a poznámky o jejím vzniku v těle zvířecím. (Chemické Listy. 1888.)
13. Untersuchungen über die Entstehung der Harnsäure im Säugethierorganismus. (Wiener Berichte. J. 1889.)
O vzniku kyseliny močové u ssavců. (Chemické Listy. 1890.)
14. Beiträge zur Kenntniss der Bildung der Harnsäure und Xanthinbasen, sowie der Entstehung der Leucocythosen im Säugethierorganismus. (Monatshefte f. Chemie 1891.)
Příspěvky k poznání vzniku močové kyseliny i xanthinových zásad, jakož i leukocytos v organismu ssavců. (Časopis čs. lékařů. 1891.)
15. Zur Theorie der Harnsäurebildung. (Wiesbaden 1892.)
K theorii o vzniku kyseliny močové. (Čas. čs. lékařů. 1892.)
16. Zur Kenntnis der Nucleinwirkung. (Allgem. Wiener medicin. Zeitung. XXXVII. J. 1892.)
K známosti o účinku nucleinu. (Čas. čs. lékařů. 1892.)
17. Bemerkungen zum Vortrage des A. Kossel. Über Nucleinsäure. (Du Bois-Raymond's Archiv. 1893.)
18. Analyse zweier seltener Harnsteine. (Zeitschrift f. Physiolog. Chemie. Bd. XVIII. J. 1893.)
Analýza dvou vzácných kamenů močových. (Chem. Listy. 1894.)
19. Über die Trennung der Harnsäure von den Xanthinbasen. (Zeitschrift f. Physiolog. Chemie. Bd. XVIII. J. 1893.)
Dělení kyseliny močové od zásad xanthinových. (Chem. Listy 1894.)
20. Über krystallisiertes Xanthin und Guanin. (Zeitschrift f. Physiolog. Chemie. Bd. XXIII. J. 1897.)
O krystalizovaném ksantini i guanini. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш. Львів, т. I, в. 1, 1897.)
21. Загальний метод добування дуклейного квасу з органів. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш., Львів, т. III, в. 1, 1898.)

22. Причинки до пізнання виживи сільської людности Галицького Поділля. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш. Львів, т. V, в. 2. 1899.)
23. K otazce o tvorbě tuků ve zvířecím organismu. (Zprávy sjezdu čs. lékařů a přírodozpytců. Praha 1901.)
Про повстанє товщу в звіриннім організмі. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш. Львів, т. VIII, в. 1, 1901)
24. O dokazování krve v soudních případech. (Zprávy sjezdu čs. lékařů a přírodozpytců. Praha 1901.)
Про виказанє закраски крови. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш. Львів, т. VIII, в. 1, 1901.)
25. O látkách živných k výživě živočišstva sloužících. (Živy, Praha, č. XIII, 1903.)
26. Lékařská chemie. I. Anorganická chemie. Praha 1904.
27. Lékařská chemie. II. Organická chemie. Praha 1905.
28. Уваги о термінології хемічній. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш. Львів. 1905, т. X.)
29. Lékařská chemie. III. Physiologická chemie I. Praha 1907.
30. Lékařská chemie. IV. Physiologická chemie II. Praha 1908.
31. O nové reakci na bílkoviny. (Zprávy sjezdu čs. lékařů a přírodozpytců. Praha 1908.)
32. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Äthiologie der Pellagra. I. Mitteilung. (Das österreichische Sanitätswesen. 1910.)
Experimentální příspěvky k poznání etiologie pellagry. I. (Časop. čs. lékařů. 1910.)
33. Otravy při pracích s lihem, denaturovaným methyalkoholem. (Čas. čs. lékařů. 1911.)
34. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis den Äthiologie der Pellagra. II. Mitteilung. (D. österr. Sanitätswesen. 1912.)
Experimentální příspěvky k poznání etiologie pellagry. II. (Věst. král. čs. Spol. nauk. 1912.)
35. Bemerkungen zur Mitteilung v. H. Raubitschek: „Zur Kenntnis der Pellagra“. (Zentralblatt f. Bakteriologie, Parasitenkunde u. Infektionskrankheiten. I. Abt. Bd. 58.)
36. Bleivergiftungen bei Verwendung verzinkter Eisenröhren zu Wasserleitungen. (D. österr. Sanitätswesen. 1916.)
Otravy olovem při používání pozinkovaných vodovodních trubíc. (Časop. čs. lékařů. 1916.)
37. Ein Beitrag zur Kenntnis des Nährwertes der Flechten. (D. österr. Sanitätswesen. 1917.)
38. Vorschläge zur Darstellung von Zucker aus Holz und von Alkohol aus den Ablaugen der Sulfitzellulosefabriken. (Mitteilungen des k. k. Technischen Versuchsamtes. VI. J. 1917.)
39. Уваги до хемічної термінології. (Український Медичний Вістник. Прага 1923.)
40. Органічна хемія. Прага. Накл. Укр. Університ. 1924, стр. XII + 597.

Про деякі фізичні властивості рекристалізованого м'ягкого заліза та структуральні особливості рекристалізованої будови.

Під впливом зовнішніх сил метали легко підлягають постійним деформаціям. В тих случаях, наколи ці деформації відбуваються в звичайних температурах, т. з. наколи це будуть деформації на зимно, здеформований матеріал одночасно дізнає змін в своїх фізичних, зглядно механічних властивостях. Одночасно повстають зовнішні ознаки процесів, що відбулися внутрі металю. Нині існують вже добре розроблені способи для викликання доказів відбувшоїся механічної обробітки на зимно,¹⁾ а між тими способами найбільш корисні є слідуочі:

1) Пізнавання ліній та фігур плинності (ліній діланья сил). Ця метода розроблена Фуґу²⁾. Коли знаємо зовнішнє обтяження та кут, під яким закривлюються в данім місці лінії плинності поодиноких кристалів, можемо, як це довів F. Körber³⁾, вичислити фактичне (дійсне) напруження, яке ділає в тім місці обтяженого зовні матеріалу. Найбільші напруження скупляються в середині пробки на розрив, здовш осі симетрії. Перші щілини повстають якраз в ціх місцях скуплення напружень, а присутні тут наслідком природної ліквациі неметалічні скуплення (жужлі) улекшують повстання рис.

2) Спромога напружених та здеформованих поодиноких зерен (кристалів) до рекристалізації, т. з. до розростання. В часі рекристалізації поодинокі зерна, напружені й здеформовані в від-

¹⁾ „Про причини повстання щілин на тілі парового казана“. Наук.-Техн. Вістник № 9, стор. 305—314.

²⁾ Stahl und Eisen, 1921, 1093.

³⁾ а) „О хибях, що заходять в часі обрібки м'ягкого заліза, їх причинах та способах удішнення.“ F. Körber. Stahl und Eisen, 1927, 1159—1166. б) „Досліди над рекристалізацією сталевих блях для трансформаторів“. P. Oberhoffer i W. Oertel. Stahl und Eisen, 1928, 393—403.

повідній мірі в певнім температурнім оточенні набирають спроможности до розростання, т. з. поглищують сусідні зерна не приноровлені, або менше приноровлені до розростання, або — інакшими словами — накидають власну кристалографічну орієнтацію на сусідні зерна. Таким способом кристалічний многокристальний агрегат стремить до перетворення в кількокристальний агрегат або в ідеальному випадку — до однокристала. На іншому місці ми застановлювалися подрібно над природою та причинами процесу рекристалізації та подали зміст робочих теорій цієї цікавої біологічної прояви в здеформованих металах.¹⁾ Понизше маємо лише подати два приміри з фабричної практики, які за точку виходу мають прояви рекристалізації, спричиненої попередньою механічною обрібкою, в наслідок якої поодинокі кристали були нерівномірно та неоднаково напружені (здеформовані).

	Матеріал I.	Матеріал II.	
Хемічний склад:			
вугля	0,102	0,065	
фосфору	0,028	0,03	
мангану	0,72	0,45	
крему	0,31	сліди	
сірки	0,068	0,035	
міди	0,17	0,24	
Міцність kg/mm ²	38,5	36,0	29,6
Видовження в %	23,5	16,5	5,5
Границя плинности kg/mm ²	21,4	25,0	23,3
Звуження в %	41,3	57,4	
Твердість в скалі Brinell'a kg/mm ²	106,5	103,5	
Одпорність на удари в т-рі			
	-15°	1,0	1,3
	0	1,4	1,6
	+15	6,3	7,6
	+50	9,8	10,4
	+100°	10,2	10,8,

Хемічний склад обох матеріалів є майже нормальний. Правда, в матеріалі I. є троха забагато сірки, однак сірка до певної міри урівноважена манганом; в матеріалі II. є троха забагато міди, тому що пересічно прийняті норми не рекомендують переступати складу $\geq 0,20\%$. Однак більш менш точного предбачення про механічні властивости або про поведення цих матеріалів в часі

¹⁾ „Як металеві реагують на зміни температури, в котрій доводиться йому працювати“. Технічні Вісти, Львів, 1927, стор. 11—17; 37—39 і 74—80.

служби в фабричних обставинах на основі лиш хемічного складу зробити не можна.

Механічні властивості означені на пробі на розрив виказали сорозмірно мале видовження та мале звуження різу. Найвиразніші вказівки на те, що матеріал не є бездоганний, дістаємо з динамічних випробувань, а властиво з випробувань відпорности матеріалу на удари в температурах низших і висших від звичайних, так як то нами опрацьовано і запроповано три роки тому.¹⁾ Для досліджуваних матеріалів обсяг найбільшої крихкості лежить в температурах від близько $+15^{\circ}$ і в т-ах низших. Значить, що вже малі зміни в температурах звичайних і низших перепроводжують матеріал з обсягу великої в'язкості до обсягу найбільшої крихкості. Цілий комплекс подібних випробувань (т. з. означення хемічного складу, механічних властивостей в пробі на розтягування і дослідження над зміною крихкості в температурах від -15 до що найменше $+100^{\circ}$) разом з металюграфічною аналізою дає в руки дослідника всі потрібні чинники до оцінки досліджуваного матеріалу. Саме металюграфічні випробування показали, що оба матеріали мають рекристалізовану структуру, звідки й походить надзвичайна їх крихкість в температурах звичайних і низших та недостача видовження.

Однак повернемо до деталей.

Матеріал І є се кавалок водної рури з парового кітла проміром $102,5/94$ мм, на якій в часі роботи повсталала випуклина з щілиною. Стінки випуклини в місці около щілини не були грубші як $0,9-1,1$ мм, а се значить, що страта в грубости стінок рури були в місці повстання щілини около 78% .

Макрофот № 1 представляє Вауманн'ову відбитку „на сірку“ перекрою рури через щілину, а мікрофотографія № 2 в побільшенню 50 представляє будову поперечного шліфу найблизших околиць щілини.

Випуклина повсталала в нормальний спосіб; паровий котел працював твердою водою, з якої на внутрішніх стінках воднорурок осіли грубі веретви каміння, що й спричинило на початку льокальне перегріття, потім повстанне випуклини, а нарешті — по надмірнім зменьшенню перекрою — щілини. Матеріал був в'язкий і добре деформувався (розтягувався). Однак в той же час,

¹⁾ Поліпшення м'ягкого заліза способом термічної обробки“ (Наук.-Техн. Вістник, 1927, № 5—6.

як матеріял дістав сталі деформації, температура окруження сприяла перебігові прискішеної рекристалізації, в часі якої зерна вирости до таких розмірів, що на цілий перекрій завгрубшки 0,8—0,9 mm припадало ледво 6—8 зерен, а се значить, що поперечний промір поодиноких зерен виносив лише 0,10—0,15 mm. Річ зрозуміла, що такі грубі зерна під впливом деформуючих обтяжень, т. з. зовнішнього тиснення представляли занадто слабкий опір проявам совгання, які легко відбувалися як в поодиноких зернах (кристалах) так і легко переходили від одного зерна в друге — аж до повстання щілини. Що такі легкі совгання мали місце всюди в околицях щілини, т. з. в найтонших місцях — в місцях найбільш посушеної рекристалізації — легко можна переконатися з макрофотографії № 3, яка представляє виходи легких совгань на внутрішній поверхні тоїж рурки, а щілина зазначена стрілкою. Є це один з дуже цікавих оказів виходу ліній плинності на поверхню.

Місце це є відвуглено, а поодинокі кристали виповнені дрібними краплинами, як можна догадуватись, FeO а почасті MnS. Очевидно, побіч з процесом рекристалізації мало місце на початку відвугляння, а за цим — окиснення, а може, під впливом дифундуючого внутр кисня — оба процеси заходили разом. Мікрофотографія № 4 побільшення 100 представляє характер міжкристалічного окиснення матеріялу з поверхні від середини (від сторони повсталого каміння), а мікрофот. № 5, поб. 100 — перехід від рекристалізованої зони до нерекристалізованої.

C. A. Edwards і L. V. Pfeil ще в році 1923¹⁾ спостерігли, що відвугляння все получується з наглим розростом зерен; зрештою ще й Anstін згадує про такі факти. Очевидно враз зі зменшенням в сталі скількості вугля зростає чутість того матеріялу до рекристалізації. Інакше кажучи, чим в більшій степені буде сталь відвуглена, тим в більшій мірі стає вона податна на прояви рекристалізації, а як наслідок тих двох майже одночасно пробігаючих процесів — стає матеріял менш відпорний на обтяжуючі напруження, то значить лекше піддається деформаціям. Наші спостереження потвердили, що в усіх тих випадках, де в м'якім матеріялі має місце відвугляння — одночасно заходить розростання зерен. Доказом для повищого може бути такий факт: В цілях збільшення грубости стінок випуклини та остання була виповнена електричним способом м'яким залізом. В місці пере-

¹⁾ Journal Iron and Steel Inst. 1923, 263.

ходу від матеріялу стінок рури до матеріялу додаткового, т. з. в м'ягкій матеріялі занечищеном окисами в надмірній дрібній будові находилося декілька великих ферритових зерен, див. мікрофот. № 6 поб. 50. Одно з тих зерен представляє мікрофот. № 7, поб. 200. Є це цілком відвуглене (ферритове) зерно, виповнене дрібненькими краплинами неметалічних включень (наипевніше — окисів заліза, а може частинно й сірчаків MnS мангану). Вугіль у виді брунатних включень (на фотографії — темнах) находиться зовні того великого ферритового зерна на границях дрібних зерен ферриту. Значить, що: або присутність внутрі ферритового зародку неметалічних включень зробила його нечулим ані до механічної обробітки, ані до слідуючих впливів температури окруження, або, що в температурних умовах відбувшоїся рекристалізації мала місце зміцнена дифузія: кисня — внутр відповідного ферритового зерна, яке наслідком страти вугля (дедифузії) дістало велику спроможність до розростання, т. з. накидало власну „орієнтацію“ сусіднім зернам ферриту.

В літературі часто можна зустрінути вказівки на те, що в часі рекристалізації слідує скріплення атомовий рух. Впрочім, є це річ цілком зрозуміла, а проф. Carpenter і Elam ще в 1920 році виказали, що між зростом зерен та інтензивністю дифузії є певна залежність. Ми вказували на аналогічні прояви ще в році 1911 році¹⁾, а низше маємо новий яркий доказ. На мікрофот. № 8, поб. 100 представлена верстова будова одної котлової бляхи, де в середині находиться широка полоса багата в фосфор й в кисень (в сірку — рівнож), яка складається з небагатьох зглядновеликих ферритових зерен, а решта верств, що уложені чергою, то багаті в вугіль, то чисто-ферритові, є вже уложені зі сорозмірно дрібніших зерен.

Andrew і Higgins²⁾ досліджуючи залежність розміру зерен до явищ дифузії приходять до висновку, що процес додатньої дифузії до певної температури буде задержувати розростання зерен, а в низьких температурах — заходить навіть розпад зерен на менші. Очевидно, що це правило не є загальне. Нам видається, що тамті зерна ферриту, які наслідком своєї більшої чистоти могли прийняти тимчасово в розтвір (як наслідок додатньої дифузії) вугіль — будуть конець кінцем розбиті на кілька менших; навпаки — тамті зерна, які наслідком може збільшеної

¹⁾ Журнал Рус. Мат. Общ., 1911 р., № 3, Петербург.

²⁾ Journ. Inst. of Metals, 1922, II, 175.

скільки чи то кисня, чи то фосфору викидають зі себе вугілі (т. з. заходить зворотна дифузія), посідають спроможність при-спішеного розростання. Зрештою, всі ці процеси напевне улек-шуються ще й тими фактами, що вугілі і кисень посідають об-пижену розпушальність в „ α “-залізі в звичайних і близьких до звичайних температурах та що починаючи від т-ри около 400° С й вище степен розпушальности вугля й кисня в „ α “-залізі в міру підвищення температури щораз збільшується, а тим самим улек-шуються атомові рухи та спроможність тих первнів до дифузії.

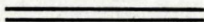
Тоді залежність між дифузією а ростом зерен буде пред-ставлятися слідуочим способом. В температурах повище 400° повстає тенденція до сегрегації двох окремих твердих розтворів: 1) твердого розтвору кисня (фосфору) в „ α “-залізі, з якого вугілі випихається на зовні та 2) твердого розтвору вугля в „ α “-залізі, який містить в собі найменші (а може й зерві) завартости кисня (фосфору). Звідти повстає верстова будова, яка стає більш ви-разна по вальцованню. Стремління до такої сегрегації двох твер-дих розтворів „ α “-заліза з відмінним хемічним складом зростає в міру підвищення температури окруження, а степен сегрегації є тим більший, чим довший час відповідний матеріал перебуває в цих температурах. За сим, в період охолодження, о скільки воно було відповідно повільне, ці надмірно розпушені домішки (вугілі, кисень) наслідком зменьшеної розпушальности виділя-ються: кисень — в виді дрібненьких краплинок FeO, а вугілі — в формі округлих зеренок (глобуль) Fe₃C. Включення FeO роз-міщуються переважно в середині поодиноких кристалів ферриту, а вугілі — на границях кристалів. Наколи округлі кристалки FeO розміщуються в ферритових зернах асиметрично, а само зерно не тратить спроможности розростання, то глобульки Fe₃C розміщуються або безпосередно на границях зерен, або на пло-щах спійности, т. з. на площах легких совгань, а звідти меха-нічним способом повстає поділ матірнього зерна на два або зглядно більше меньших.

Мікрофот. № 9 представляє будову матеріалу II, поб. 100, а мікрофот. № 10 — будову невідвугленої части матеріалу I, поб. 300 подають докази для повищої гіпотези. Уважливий читач найде на них низку започаткованих утворів глобулярного це-ментиту (Fe₃C), які дали початок поділу рекристалізованих зерен ферриту на два, а часом й більше нових меньших зерен.

Не є виключене, що для твердого розтвору кисня в „ α “-за-лізі, подібно як і для твердого розтвору фосфору, арсену або

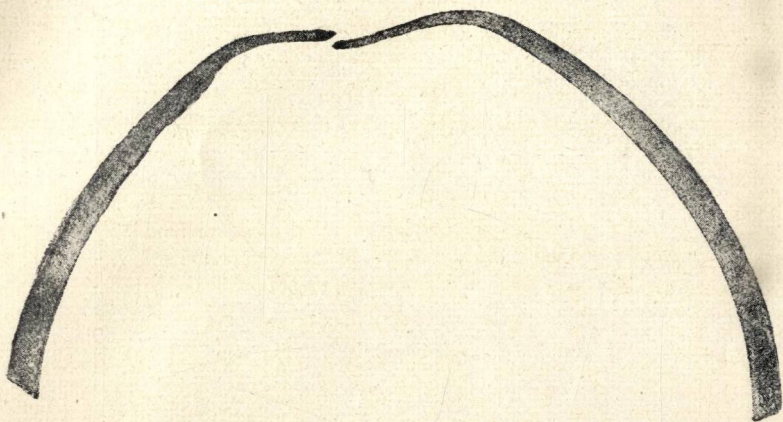
крему в „ α “-залізі перехід до альотропової відміни в „ γ “-залізо є утруднений і в міру збільшення кількості кисня (фосфору, арсену, крему) відбувається в щораз вищих температурах, а почавши з певної кількості є цілком унеможливлений.

Помічання з практики над перебігом альотропової переміни $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ в температурах нормального вижарювання (мікрофот. 5, 6, 7 і 11) та на підставі аналогії з подвійними вичерками Fe—P, Fe—Si, Fe—Sn, дає нам основу виправити скомплікований вичерк С. Benedicks'a і Н. Löfquist'a¹⁾ і представити його так, як то подано на вичерку № 12, де здовж лінії Solidus'a Fe—В виділюються кристали твердого розтвору кисня в δ (α)-залізі, точка E = евтектика між кристалами твердого розтвору кисня в α -залізі о граничнім складі 0,13% і хемічною сполукою FeO. Температура топлення евтектики вносить около 1370°; евтектичний склад — коло 0,21—0,22% кисня. Інакше, що вичерк Fe—FeO є подібний до вичерків Ni—NiO і Cu—Cu₂O.²⁾

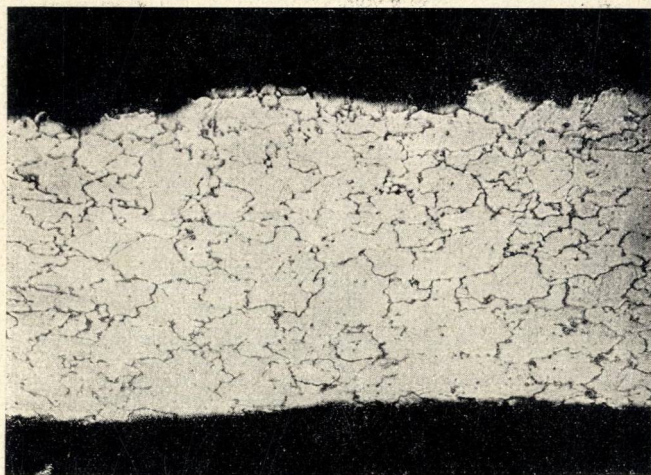


1) V. D. J., 1927, № 45.

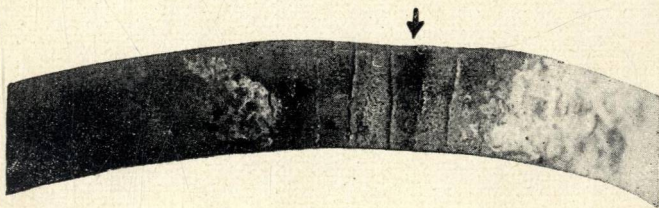
2) Journ. Iron and Steel Inst, 1924, II, 90.



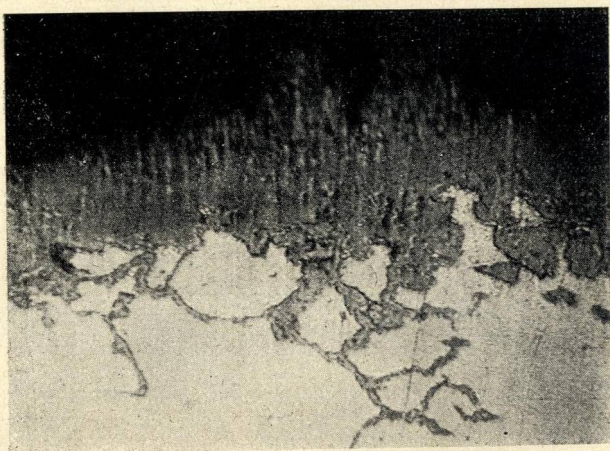
Ч. 1.



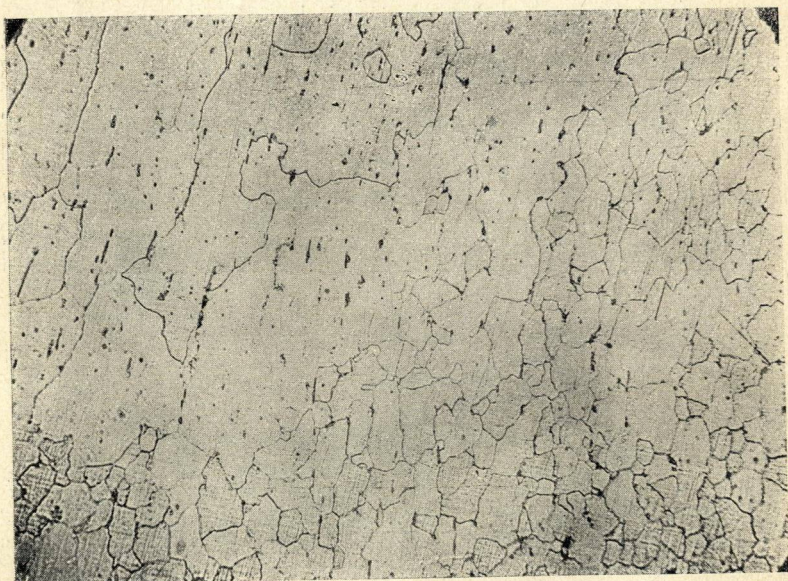
Ч. 2.



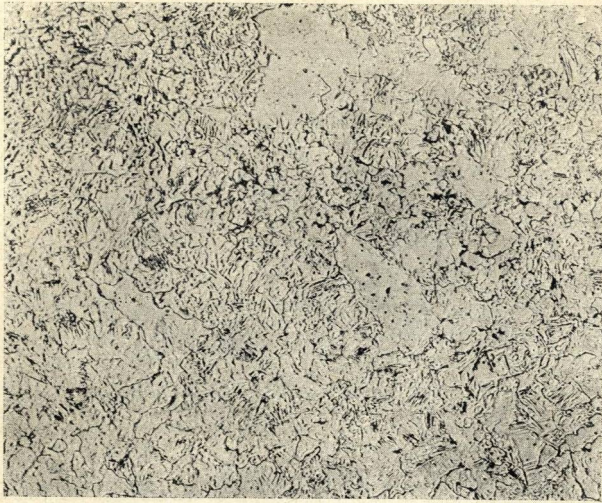
Ч. 3.



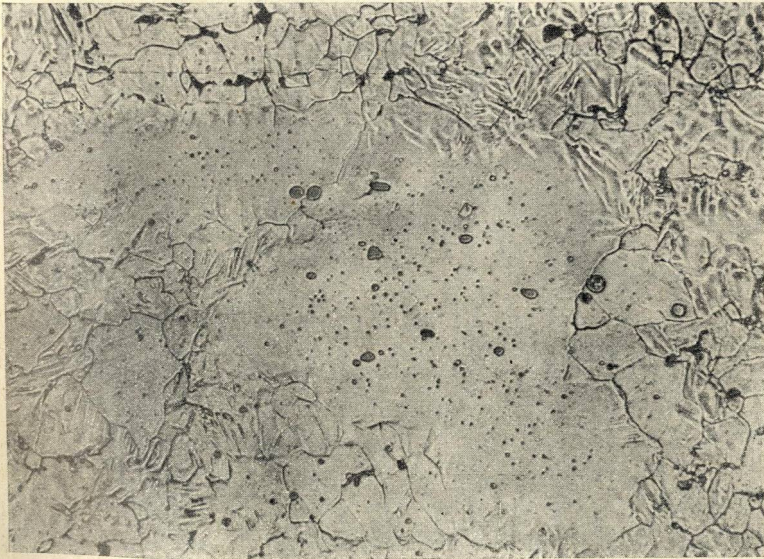
Ч. 4.



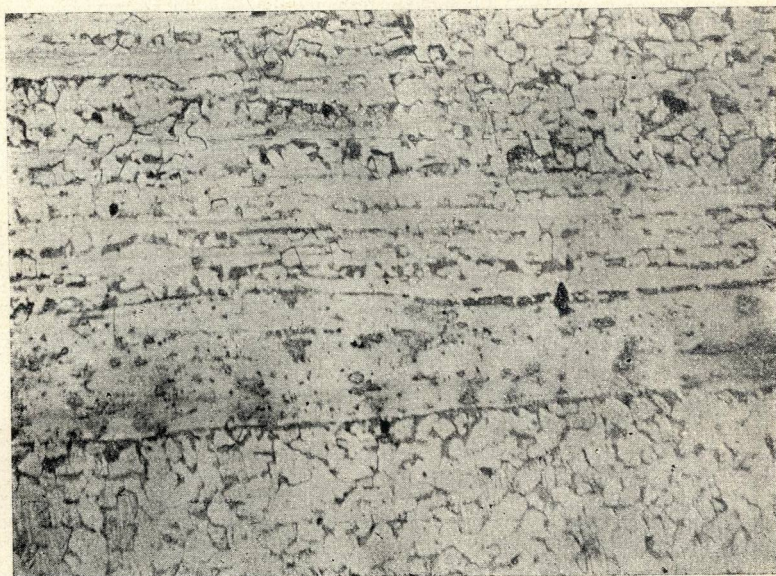
Ч. 5.



Ч. 6.



Ч. 7.



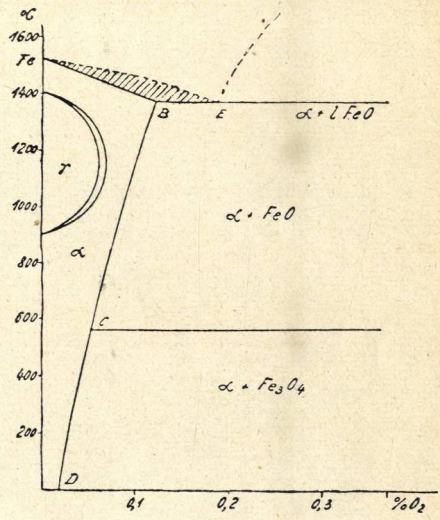
Ч. 8.



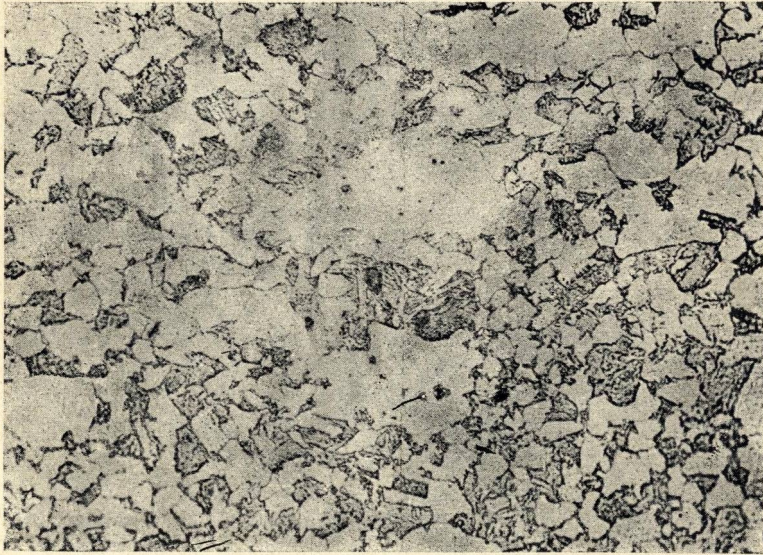
Ч. 9.



Ч. 10.



Ч. 12.



Ч. 11.

Уваги до Лагерре'ового способу наближеного розв'язання рівнянь.

1.

Візьмімо мероморфну функцію

$$(1) \quad \varphi(z) = P_0(z) + \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{A_i}{z - \alpha_i} + P_i(z) \right),$$

де $P_0(z)$ та $P_i(z)$ є многочлени ступеня не вищого за $p-1$ для $p \geq 1$ та нулі для $p = 0$.

Впровадьмо зазначення:

$$(2) \quad S_k(z) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{A_i}{(z - \alpha_i)^k} = \frac{(-1)^{k-1}}{(k-1)!} \varphi^{(k-1)}(z) \quad (k=p+1, p+2, \dots)$$

Отже нпр. у випадку, коли

$$\varphi(z) = \frac{H(z)}{G(z)},$$

де

$$G(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 +$$

$$H(z) = b_0 + b_1 z + b_2 z^2 +$$

є цілі функції, суми (2) є вимірні функції від сучинників a_i, b_i

Нпр.

$$S_k(z) = -\frac{1}{(k-1)! G_k} \cdot \begin{vmatrix} H, & 0, & 0, & 0, & G \\ H', & 0, & 0, & G, & \binom{1}{1} G' \\ H'', & 0, & 0, & \binom{2}{1} G', & \binom{2}{2} G'' \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H^{(k-1)}, & \binom{k-1}{1} G', & \binom{k-1}{2} G'', & \dots, & \binom{k-1}{k-2} G^{(k-2)}, & \binom{k-1}{k-1} G^{(k-1)} \end{vmatrix}$$

($k=p+1, p+2, \dots$),

а коли

$$H(z) = G'(z),$$

то

$$S_k(z) = \frac{(-1)^k}{(k-1)! G^k} \cdot \begin{vmatrix} 0, & 0, & 0, & G, & G' \\ 0, & 0, & G, & \binom{1}{1} G', & G'' \\ 0, & 0, & \binom{2}{1} G', & \binom{2}{2} G'', & G''' \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \binom{k-1}{1} G', & \binom{k-1}{2} G'', & \dots, & \binom{k-1}{k-2} G^{(k-2)}, & \binom{k-1}{k-1} G^{(k-1)}, & G^{(k)} \end{vmatrix}$$

Нехай ще

$$\varphi(z) = \frac{d}{dz} \log f(z) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{z - \alpha_i},$$

де $f(z)$ є многочлен n -го ступеня; тоді всі суми

$$S_0(z), S_1(z), S_2(z),$$

є вимірні функції й від z ; з особна

$$S_0(z) = n$$

$$S_1(z) = \frac{f'(z)}{f(z)}$$

$$S_2(z) = \frac{f(z) f''(z) - [f'(z)]^2}{[f(z)]^2}$$

Завважмо ще, що вирази

$$(3) \quad M(z) = \frac{S_1(z)}{S_0(z)} = \frac{1}{n} \frac{f'(z)}{f(z)}$$

та

$$(4) \quad [M_k(z)]^k = \frac{(n-1)^{k-1}}{(n-1)^{k-1} + 1} \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{z - \alpha_i} - M(z) \right]^k \quad (k=0, 1, 2, \dots)$$

є цілі функції від сум $S_i(z)$.

2.

Коли дійсні числа α_i справджують умову

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 0,$$

то, на підставі Hölder'ової нерівності, маємо:

$$|\alpha_1|^k \leq (n-1)^{k-1} (|\alpha_2|^k + |\alpha_3|^k + \dots + |\alpha_n|^k) \quad (k \geq 1),$$

звідки

$$|\alpha_1|^k \leq \frac{(n-1)^{k-1}}{(n-1)^{k-1} + 1} \left[|\alpha_1|^k + |\alpha_2|^k + \dots + |\alpha_n|^k \right]$$

Отже коли x є дійсне число, а корені многочлена $f(z)$ всі дійсні, то

$$(5) \quad \frac{1}{x-\alpha} - M(x) \leq |M_{21}(x)|,$$

де α є довільний із тих нулів. При тім завжди можна вважати, що

$$(6) \quad M(x) \geq 0$$

(бо в противнім разі можна $f(z)$ заступити многочленом $(-1)^n f(-z)$). А тоді серед чисел α_i є не більші від x . Нехай найбільше з них є α ; воно справджує нерівність:

$$(7) \quad 0 \leq \frac{1}{x-\alpha} - M(x) \leq |M_{21}(x)|,$$

а тому число x_1 у рівності

$$(8) \quad \frac{1}{x-x_1} - M(x) = |M_{21}(x)|$$

справджує умови:

$$(9) \quad \begin{aligned} \alpha &\leq x_2 \leq x \\ M(x_2) &\geq M(x) \end{aligned}$$

Так само число x_2 з рівності

$$(10) \quad \frac{1}{x_1-x_2} - M(x_1) = |M_{21}(x)|$$

справджує умови:

$$(11) \quad \begin{aligned} \alpha &\leq x_2 \leq x_1 \\ M(x_2) &\geq M(x_1) \end{aligned}$$

І т. д. Нарешті для числа x_r з рівності

$$(12) \quad \frac{1}{x_{r-1}-x_r} M(x_{r-1}) = |M_{21}(x_{r-1})|$$

маємо:

$$(13) \quad \begin{aligned} \alpha &\leq x_r \leq x_{r-1} \\ M(x_r) &\geq M(x_{r-1}) \end{aligned}$$

З огляду на нерівності

$$x \geq x_1 \geq x_2 \geq \dots \geq \alpha$$

існує число

$$\beta = \lim_{i \rightarrow \infty} x_i \geq \alpha,$$

а граничний перехід у рівності (12) дає:

$$M(\beta) + |M_{21}(\beta)| = \infty$$

звідки

$$\beta = \alpha.$$

Отже числа x_1, x_2, \dots, x_r можна розглядати як ступневі наближення кореня α нашого многочлена, причім для досить великого r різниця $x_r - \alpha$ є така мала, як хочемо.

Застосовуючи цей спосіб наближеного обчислення коренів многочлена, нема потреби вперед їх відділяти ані дбати за сталість знаків функції $f(x)$ та її похідних на певнім інтервалі, як це доводиться робити напр. у Newton'овім способі.

3.

Щоби зважити, як швидко збігається поданий процес, візьмімо під увагу, що, з огляду на (7),

$$(14) \quad \frac{1}{x-\alpha} - M(x) = k_0 |M_{21}(x)|,$$

де

$$0 \leq k_0 \leq 1.$$

Віднявши рівність (14) від (8), дістанемо:

$$0 \leq \frac{x_1 - \alpha}{(x - \alpha)(x - x_1)} = (1 - k_0) |M_{21}(x)|$$

або:

$$(15) \quad 0 \leq \frac{x_1 - \alpha}{x - \alpha} = \frac{(1 - k_0) |M_{21}(x)|}{M(x) + |M_{21}(x)|}$$

Так само

$$(16) \quad 0 \leq \frac{x_2 - \alpha}{x_1 - \alpha} = \frac{(1 - k_1) |M_{21}(x_1)|}{M(x_1) + |M_{21}(x_1)|},$$

де

$$k_0 \leq k_1 \leq 1$$

і т. д. Нарешті

$$(17) \quad 0 \leq \frac{x_r - \alpha}{x_{r-1} - \alpha} = \frac{(1 - k_{r-1}) |M_{21}(x_{r-1})|}{M(x_{r-1}) + |M_{21}(x_{r-1})|}$$

Із рівностей (15), (16), ..., (17) дістаємо остаточно:

$$(18) \quad 0 \leq x_2 - \alpha \leq (x - \alpha) \prod_{i=0}^{r-1} \frac{1 - k_i}{\left| 1 + \frac{M(x_i)}{M_{21}(x_i)} \right|}$$

де

$$\lim_{i \rightarrow \infty} k_i = 1, \quad \lim_{i \rightarrow \infty} \left| \frac{M(x_i)}{M_{21}(x_i)} \right| = \frac{n}{n-1}$$

Що до чисел k_i , то їх легко визначити наближено з недовстачею з рівностей

$$\frac{1}{x_i - \alpha_i} - M(x_i) = k_i |M_{21}(x_i)|$$

добираючи числа α_i менші від x_i так, щоби справджувалися нерівності

$$M(\alpha_i) < 0$$

Легко переконатися з рівности (14) та її подібних, що коли $l - l_1 = l_2 = \dots$, то

$$1 - k_i < (x_i - \alpha) P_{21},$$

де P_{21} є певне додатне число незалежне від i ; а тоді з (15), (16),..., (17) дістаємо:

$$x_i - \alpha < (x_{i-1} - \alpha)^2 P_{21} \quad (i=1, 2, \dots, r)$$

звідки

$$(19) \quad x_r - \alpha < P_{21}^{2^{r-1}} (x - \alpha)^{2^r}$$

Остання нерівність показує, що процес збігається дуже швидко, як що тільки число $x - \alpha$ є досить мале.

Практично, провадячи обчислення з k цифрами, замість того, щоби звертатися до нерівности (18) або (19), доведеться просто спинитися на тому наближенні x_i , що в k перших цифрах не відрізняється від x_{r+1} .

4.

Цей самий спосіб, з неістотними відміними, можна застосувати й до обчислення нулів переступних функцій. Обмежмося випадком цілої функції $G(z)$ скінченного роду $\leq p-1$, що має самі дійсні нулі. Тоді можна взяти

$$\varphi(z) = \frac{G'(z)}{G(z)},$$

і функції

$$\left| \sqrt[2l]{S_{2l}(x)} \right| \quad (2l \geq p)$$

можуть грати ту саму роль, що в попередніх двох параграфах функції $|M_{2l}(x)|$.

За умови

$$\frac{G'(x)}{G(x)} \geq 0$$

ступеневі наближення x_1, x_2, \dots числа α , найбільшого з нулів не менших від x , визначаються з рівнянь:

$$(20) \quad \frac{1}{(x_{i-1} - x_i)^{2l}} = S_{2l, i-1}(x_{i-1}) \quad (i = 1, 2, \dots);$$

при тім

$$x \geq x_1 \geq x_2 \geq$$

отже існує

$$\lim_{i \rightarrow \infty} x_i = \beta \geq \alpha$$

А що, як бачимо з (20),

$$\lim_{i \rightarrow \infty} S_{2l, i-1}(x_i) = \infty$$

то

$$\beta = \alpha$$

Крім того маємо

$$(21) \quad \frac{1}{(x_i - \alpha)^{2l}} = k^{2l} S_{2l, i-1}(x_{i-1})$$

де

$$0 \leq x_r - \alpha \leq (x - \alpha) \prod_{i=1}^{r-1} (1 - k_i)$$

При тім, коли число α_i є менше від x_i та справджує вимогу:

$$\frac{G'(\alpha_i)}{G(\alpha_i)} < 0,$$

то

$$k_i > \frac{l}{x_i - \alpha_i} \frac{l}{\left| \sqrt[l]{S_{2l}(x)} \right|}$$

Збіжність способів, що їх дають формули (17) та (20), поліпшується, коли збільшувати число l . Для досить великого l ступневі наближення стають непотрібні, і все в істоті сходиться на т. зв. спосіб Graeffe наближеного розв'язання рівнянь; при тім вимога, щоб многочлен $f(z)$ не мав недійсних нулів, стає непотрібна.

15. грудня 1928.

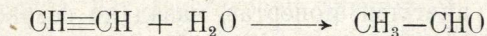


Инж. А. Топачевський

(Скаржиска)

Гідратація ацетілену.

Гідратацію ацетілену в присутності кислих гарячих розчинів ртутних солей, що дається представити схематично рівнянням:



найшов був ще перед півстоліттям російський хемик Кучеров, одначе вона довго не притягала до себе нічиєї уваги.

Коло року 1898 — коли починається розмах карбідової індустрії — студіювали принагідно реактивність ацетілену в цім напрямку (G. Schröter, W. Muthmann о впливі H_2SO_4 на C_2H_2) і тоді являються стремління з'ясувати теоретичний бік справи, властиво механізм реакції при вживанню такої ртутної соли, як $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{aq}$ (меркурінітрату)¹).

Під кінець війни, коли показалося, що ця реакція може зробитися підкладом великої індустрії, починають з'являтися систематичні студії гідратаційного процесу.

Меншу працю присвятили цьому питанню Neumann та Schneider в Zeitschr. f. angew. Chem. з 1918 р., розсяжву студію про цей предмет подали Vogt та Nieuwland в Journ. Americ. Chem. Soc. (43 річ.).

Тому, що в дотеперішних дослідах не було постарано о сталє усування витвореного продукту гідратації тай реагуючі компоненти (вода і ацетілен) не завсіди були в домінуючих кількостях, так, щоби реакція могла пріспішитися відповідно фізикальному рівнянню

$$K = \frac{C^A \cdot C^B}{C^D}$$

¹) Köther, Ueber Rubidium; Anfang. Beobachtungen über Acetylen. K. A. Hoffmann, Berichte 31, 2783.

де C^A — концентрація ацетілену, C^B — концентрація води і C^D — концентрація готового продукту, — повстав у мене намір простудіювати цю реакцію з дотриманням зазначених умов, тобто при сталім та хуткім відводженню альдегіду та в присутності домінуючих кількостей обидвох компонентів, що приймають участь в реакції.

Для тієї цілі я грів каталітичний розчин до 60° — 62° або до 78° — 81° — до того або іншого ступня, при котрому, відповідно обсягу альдегіду, починають кипіти під звичайним тисненням його водяні розчини¹⁾. Через ці розчини я проганяв ацетілен з хуткістю коло $2^m/s$, аби так як найдокладніше привести до стику з каталітичним розчином як найбільшу кількість ацетілену.

Газ, відведений з реакційної посудини, я вимивав від альдегіду і чистий ацетілен повертав назад до газового збірника.

Вимивання я провадив або дестільованою водою, холодженою до 0° — 1° , або водяними розчинами ріжних річевин, не реагуючих з ацетіленом і дозволяючих провадити холодження до нижчого ступня, ніж при чистій воді без того, щоби при тому розчин загус. Як промивних посудин я уживав баньок, в більшости трьох, послідовно одна з одною злучених, — предпкладаючи, відповідно теорії вимивання, що потрібне прополоскання вистарчить для повного захвачення річевини.

Рух газу робилося ротаційним компресором від пражської фірми Dr Pleskot.

Зужиття газу пізнавалося по зужиттю замикаючої течі, якою паповнювано збірник газу при помочі злученої посудини; останню можна було реґулювати.

Замикаючою течею була вода, насичена кухонною солею і перед кожною працею насичена ацетіленом.

Пробував я взяти якийсь інший розчин як замикаючу теч. Добрим був би насичений розчин $AlCl_3$, бо він розпускає в собі найменше ацетілену, але праця з ним є дуже повільна і трудна, бо є то віскозний розчин.

Неточности у відмірюванню газу, спричинені або розпусканням відміряної його кількості у течі, або, навпаки, відлітанням його з течі до відміряної кількості (газу), або такі,

¹⁾ При теплоті 62° та тисненню 760 mm кипить водяний розчин, обсягуючий 10.3% CH_3CHO ; при теплоті 77.5° та тисненню 761 mm кипить водяний розчин обсягуючий 3.55% CH_3CHO (Bulletin de la Société chim. de France [4], 29, 9—21, рік 1921).

що повстали яким небудь іншим способом (напр. барометричні помилки), мають обмежений вплив, властиво тільки на %-ву здобич (Ausbeute, výtažek, выходъ) альдегіду зі зужитого газу, яка тому саме у моїх дослідах вагалася межі 93% і 66% теорії.

Але розв'язання питання, яке я вважав важнішим і котрому я віддав більше уваги, — тривалість каталізатору — цими помилками не є ушкоджена.

Визначування зисканого ацетальдегіду провадилося в початках праці кислим сульфїтом натровим а пізніше зручнішим і скорішим способом Brochet-a та Cambier-a.

Цей спосіб (описаний в Compt. rend. de l'Acad. de scien., tome 120, p. 449—52, з р. 1895), запропонований його авторами для визначування формальдегіду, годиться також і для визначування ацетальдегіду, як про це згадує M. Mugdan в Ullmann-овій Encyclopädie der technischen Chemie (I Aufl. I, 96); він ґрунтується на властивості солей гідроксіламіну зв'язувати альдегід при одночасному увільнюванню еквівалентної кількості кислоти, напр. відповідно рівнянню:



Користуючися нейтральним, приблизно $\frac{10}{11}$ -им розчином хлоргідрату гідроксіламіну, я брав для кожної аналізи якусь його кількість завжди з запасом, додавав певну кількість течі, що мав її аналізувати, і витворену кислоту відтітрував на метілоранж при свідках до нейтральної реакції. Цим визначилося, одночасно з ацетальдегідом і формальдегід, присутній часом в малесеньких кількостях, котрі таким чином були прираховані до кількості ацетальдегіду.

Окремого визначування формальдегіду поруч з ацетальдегідом я не робив тому, що — не дивлячись вже на те, що ця праця представляє досить значні труднощі — це не має значіння для поставленої цілі, як рівнож визначування слідів нелетючого кротонового альдегіду та оцтової кислоти, присутність яких ані квалітативно не завжди удавалося доказати так, що взагалі до цих річевин я особливо не приглядався.

Тому, що нема певно визначеного погляду відносно концентрації вживаних каталітичних розчинів (особливо в патентових списках¹⁾ трапляються ріжні, але протилежні дані), я приготував каталітичні розчини з кислот ріжної концентрації,

¹⁾ Це твердження відноситься спеціально до чехословацьких патентів, де ця праця й була виконана в різних умовах в роках 1925—27.

саме, мав я дві групи цих розчинів: група А — з сульфатової кислоти, приблизно 10%-вої і група В — з сульфатової кислоти, приблизно 30%-вої; при тому кожна з цих кислот перед вживанням її як каталізатора діставала в послідовній черзі 0.24%, $0.24 \times 5 = 1.2\%$, $1.2 \times 5 = 6\%$ оксиду ртуті (HgO), розпусканого при докладному бовтанню (евентуально за остророжного огрівання) на безбарвний, слабесенько молочний розчин.

Цього каталітичного розчину вживалося кожний раз в такій кількості (яка в дійсності вагалася межі 25 см і 125 см), щоби для вичерпання його каталітичної здатності вистарчив підручний запас ацетілену, який не міг бути більшим, ніж 10 л, бо маніпулювання з більшими бальонами (приготовлення замикаючої течі) видавалося за тяжке.

Вичерпання каталітичної здатності ртутної соли рахувалося здійсненням тоді, коли замикаюча теч в злучених посудинах спадала (зглядно, підносилася) найбільше на 1 мм за 10 минут (часом я провадив реакцію до тієї межі, що опадання на 1 мм наступило протягом щойно 30 мін.), що означає абсорпцію 41.5 см за 10 мін. тоді, як початкова абсорпція виносила більше менше, відповідно кількості каталізатора, 415 см за 10 мін. (тобто піднесення-спад 10 мм) а найменша початкова абсорпція взагалі була 207 см (тобто 5 мм).

Газ приготівлялося потрійним веденням сирового ацетілену через розчини $K_2Cr_2O_7$ та $CuSO_4$, окислені сульфатовою кислотою, та через розчин NaOH для захвачення останків H_2S^1).

Крім того проведено ще декілька спроб з ацетіленом, очищеним тільки одноразовим, досить хутким прогнанням його через згадані три розчини так, що одержаний газ мав запах майже такий самий, як і сировий ацетілен.

Перед кожною працею прополокано ціле урядження чистим ацетіленом так, щоби всі процеси пробігали в атмосфері чистого ацетілену, зглядно, ацетілену умитого для даного досліду.

¹⁾ Визначування % занечищень в так зисканім газі не провадилося, бо була би то праця за тяжка та — зрештою, при маніпулюванню з великими кількостями газу — й проблематична; крім того я мав на увазі також і те, що при працях з газами, в деяких випадках (коли нема иншої можливости скоро пізнавати газ — тільки по залишенням в ньому певних домішок, — в дальшому випадку пахнучого AsH_3), не дуже то дбається про вживання 100%-вої річевини; напр. так є в праці Cantello о метановій рівновазі (Journ. physical. Chem. 31, 246).

В газівім збірнику тримано завсіди мале тиснення (приблизно 10—18 см водяного стовпця) так, що і в цілім урядженню було більше або менше тиснення, чим усунено небезпеку вступу повітря в нутро урядження.

Для усунення другої небезпеки — відлітання ацетілену геть з апарату — пороблено такі заходи: компрессор поставлено до коробки, в якій було стільки віскозного олію, що цілий компрессор в нім поринав; всі трубки, потрібні для комунікацій були з грубостінного кавчуку; затичок вживано тільки найліпших гумових. Час від часу пробовано апарат на герметичність тисненням 30—40 см водяного стовпця.

Цілком виконано 56 спроб, але між ними тільки приблизно $\frac{1}{3}$ з задовольняючими вислідами, якими можна скористуватися при розгляданню цілковитого перебігу реакції. В багатьох інших спробах, при так комплікованім урядженню, якого я вживав, легко траплялися непередбачені або малою вправою спричинені помилки, напр. несподівані остановки компрессора чи якісь інші капризи в машиновім урядженню, за високе піднесення температури в теплих частинах апарату або за сильний спад температури в холодних частинах апарату (загуснуття вимиваючої течі), мале тиснення в газівім збірнику і тим спричинений великий відпір в ссучій частині апарату, що приводило до дуже повільного обігу газів і т. п.

Отже наводжу тут тільки ті спроби, — приготовання до яких і саме виконання яких потребували часом і цілого тижня праці, — що вдавалися цілком добре.

ТАБЛИЦЯ I: ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ.

Число досліду	Ужитий каталізатор			Вимиваюча теч			Ціла кількість знеканого ацетальдегіду г	Віднош. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}/\text{H}_2$ (кількість ацетальдегіду знеканого 1г Нг)	
	Кількість каталіг. розчину в cm^3	Склад	Кількість металевої речовини в каталізаторі г	Кількість вимивачок	Кількість течі підкванта або відпов. групам вимивачок см ³	Рід течі			% ацетальдегіду
1	250	10% кислота обсягуюча 0.24 прц. HgO	0.55	2	250 50	aq. dest.	3.243 0.88	8.5	15.45
2	250	" "	"	1(3)	380	"	1.965	7.468	13.5
3	125	" "	0.277	1(3)	370	"	1.067	3.947	14.2
4	125	" "	"	1(3)	331.38	"	1.187	3.93	14.18
5	125	" "	"	1(3)	88.04	"	3.989	3.51	12.67
6*)	125	" "	"	1(3)	161.65	"	1.789	2.89	10.4
7*)	125	" "	"	1(3)	239	"	1.222	2.92	10.5
8	125	10% кислота обсягуюча 1.20 прц. HgO	1.389	1(3)	564	"	2.472	13.94	10.0
9	125	" "	"	1(3)	551.5	"	2.472	13.63	9.8
10	110	" "	1.222	3(5)	270 75 150	9.1% розчин $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ aq. dest.	3.048 0.561 0.007	8.66	7.08
11	25	10% кислота обсягуюча 6.0% HgO	1.389	1(3)	527	"	2.356	12.42	8.94
12	25	" "	"	2(4)	20.09 307.40	"	3.225 2.922	9.63	6.93
13	25	" "	"	2(4)	12.2 313.0	"	3.680 2.707	8.92	6.42
14	125	30% кислота обсягуюча 0.24 прц. HgO	0.277	1(3)	450.5	насич.розч. NaNO_3 насич.розч. MgSO_4	1.149	5.176	18.68
15	125	" "	"	2(4)	454.0 17.4	aq. dest.	1.347 0.505	7.00	25.20
16	125	" "	"	2(4)	454.6 30.0	"	1.263 0.842	5.99	21.6
17	62.5	30% кислота обсягуюча 1.2% HgO	0.694	4	20.45 104.11 104.03 103.10	"	2.680 4.099 3.917 3.116	12.10	17.4
18.	62.5	" "	"	4	15.2 83.0 83.88 83.34	"	4.920 4.790 4.751 4.313	12.30	17.7
19	25	30% кислота обсягуюча 6.0% HgO	0.694	1(3)	256.0	"	3.826	9.79	14.1
20	25	" "	"	3	98.0 83.5 82.6	"	4.304 4.289 3.252	10.48	15.1

*) газ нечищений.

Газ	Каталізатор		Здобич CH_3CHO віднесена на 1 g Hg		
	Рід (група) каталізатора	Процентний обсяг HgO в каталізаторі	В кождім поєдинчій досліді	Середня зі всіх одинакових поєдинчій досліді	Середня групова
Чищений ацетілен	Група А: сульфатова кислота приблизно 10% обсягуюча: }	0·24% HgO	15·45; 14·2; 14·18; 13·5; 12·67	14·00	10·13
		1·20% HgO	10·0; 9·8; 7·08	8·96	
		6·00% HgO	8·94; 6·93; 6·42	7·43	
Те саме	Група В: сульфатова кислота приблизно 30% обсягуюча: }	0·24% HgO	25·2; 21·6; 18·68	21·83	17·99
		1·20% HgO	17·7; 17·4	17·55	
		6·00% HgO	15·1; 14·1	14·60	
Нечищений ацетілен	Група А: сульфатова кислота приблизно 10% обсягуюча: }	0·24% HgO	10·5; 10·4	10·45	

З наведених дослідів можна набути таких відомостей:

1. Три рази більша kwasovість каталітичного розчину спричинює майже два рази більшу тривалість його (досліди чис. 1—5 та 15—16, чис. 8—10 та 17—18 і т. д. — див. теж табл. II).

2. Зі збільшенням концентрації ртутних солей росте абсолютна кількість витвореного ацетальдегіду (досліди 3—5 та 8—9).

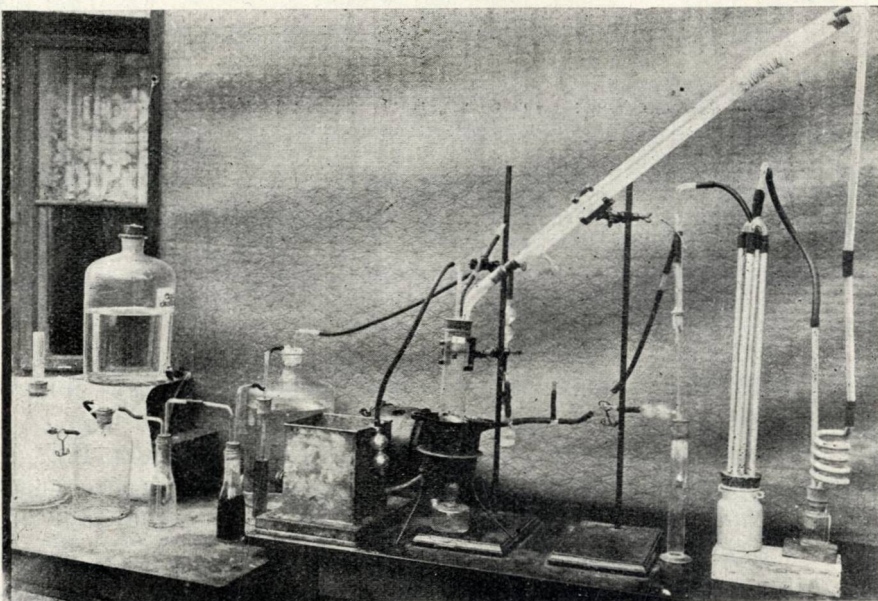
3. Однак релятивний вчинок каталізатора зменшується зі збільшенням концентрації ртутних солей, а то тому, що сей агенс¹⁾, що в дійсности каталітично ділає, тратить форму досконалої дрібненької суспензії чи емульзії і збивається як молоко у формі великих, тяжких а тому і мало чинних грудок; до того приступає ще те, що якась частина цієї зсадини міцно пристає до стінок посудин і тому стає цілковито нечинна.

4. Досліди 13 і 14 показують, що абсорпційна здатність розчинів солей відносно альдегіду є менша, ніж абсорпційна здатність чистої води так, що ці досліди мають тільки інформа-

¹⁾ Злука молочної барви, що поветрає відразу в початках реакції, ближче нестудіована, для якої Vogt та Nieuwland по теоретичним міркуванням пропонують взірць $\text{HgSO}_4 \cdot (\text{CHCHO})_2 \text{Hg}$.

ційне значіння; однак не наведені тут (по особливим причинам) досліди з водними розчинами аькогoлiв показали, що ці останні розчини мають абсорпційну здатність більшу ніж чиста вода.

5. Занечистення, присутні в сировім ацетілені, є великою отрутою для каталізатора. Я переконаний, що вдалосяби дістати і ще більшу здобич, коли би газ був вповні вільний від занечистень: траплялося тобто при тій великій кількості замикаючої течі, якої треба було для наповнювання декількох балонів, що часом ця теч була насичена нечистим ацетіленом, а потім цієї



течі мігби і в малій кількості було взято для замикання чистого ацетілену, який через дифузю й занечистився.

6. Шкоре відводження ацетальдегіду з каталітичного розчину значно звищує тривалість цього розчину, що зовсім ясно виступить, коли порівнаємо досягнуті тут результати з тими, які були досягнуті у фабриці Angoulême в 1917 р. Р. Pascal'ом (і трьома його співробітниками). Публікація о цих дослідах появилась, коли моя праця була вже закінчена. Докладний опис цих дослідів не подається його авторами, однак можна припускати, що відводжування повстаючого альдегіду не було досить докладне (або і взагалі не робилося), бо досягнуті там ре-

зультати є низькі. Там здобуто (Memorial des poudres з 1926 р., XXII, стор. 8) для 10 прц. кислоти, з 2 прц. обсягом HgSO_4 , 3·82g ацетальдегіду на 1g Hg, тобто приблизно 2 до 2·5 рази менше, ніж у мене, а для кислоти 30 прц., з тим самим обсягом ртутного сульфату, досягнуто 5·26g ацетальдегіду на 1g металеві ртуті, тобто 2·7 до 3·3 рази менше ніж у мене.

Середнього відношення $\frac{\text{альдегід}}{\text{ртуть}}$ досягнуто у мене в групі В при 0·24% HgO — 21·83/1 — досягнуто щойно при вживанню особливих оксидаторів для ртуті (стор. 10—17); одначе являється цілком іншим, зовсім штучним способом продовжування життя каталізатора, який однак ні в жадній мірі не виключає можливості працювати одночасно й способом тут описаним.

До цього прикладається фотографія напів індустріального урядження, котре автор сконструував в кінці своїх праць над даним предметом і за помічю котрого можна витворити 400—500g ацетальдегіду при безпереривній 8-годинній праці (при сталім творенню C_2H_2 і CH_3CHO і при кількарразовім відбиранню з холодильників альдегідової течі).

Різнничкове рівняння модулової еліптичної функції $J(\tau)$.

1. Як відомо, еліптична модулова функція $J(\tau)$ дається представити або у формі¹⁾:

$$J(\tau) = \frac{\left\{ \frac{1}{12} + 20 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{h^{2n}}{1-h^{2n}} \right\}^3}{h^2 \prod_{n=1}^{\infty} (1-h^{2n})^{24}} \quad 1)$$

де: $h = e^{\pi i \tau}$, $\tau = \frac{\omega_1}{\omega_2}$ ($2\omega_1$ та $2\omega_2$ первісні періоди еліптичних функцій), або коли візьмем означення з теорії еліптичних функцій:

$$\frac{e_2 - e_3}{e_1 - e_3} = \kappa^2 = \lambda \text{ (модул)}$$

у виді:

$$J(\tau) = \frac{4}{27} \frac{(1 - \lambda + \lambda^2)^3}{\lambda^2 (1 - \lambda)^2} \quad 2)$$

при чому:

$$\lambda(\tau) = 16 h \left[\frac{\prod (1 + h^{2n})}{\prod (1 - h^{2n})} \right]^8 \quad 3)$$

З теорії еліптичних модулових та автоморфних функцій відомо, що $J(\tau)$ є автоморфною функцією²⁾ з групою

$$\left(\tau, \frac{a\tau + b}{c\tau + d} \right) \text{ де } \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = 1.$$

Далі звісна є річ, що кожна автоморфна функція має те свойство, що її шварціяня поділений квадратом похідної дає на

¹⁾ Пор. пр. В. Левицький: Еліптичні функції модулові (Записки Наук. Тов. ім. Шевченка т. VII), де подано літературу того предмету.

²⁾ Ibid.

вислід також автоморфну функцію¹⁾; а що кожна автоморфна функція є алгебраїчною функцією якоїнебудь другої автоморфної функції тої самої групи, тож для кожної автоморфної функції $F(z)$ мусить існувати алгебраїчна реляція:

$$G\left(F(z), \frac{\{F(z), z\}}{F'(z)^2}\right) = 0 \quad 4)$$

де $\{F(z), z\}$ є символ Cayley'а на означення шварціана

$$\frac{F'''(z)}{F'(z)} - \frac{3}{2} \left(\frac{F''(z)}{F'(z)}\right)^2$$

2. В нинішній ноті пошукаємо ріжничкового рівняння 3. порядку форми 4), яке на основі теорії мусить сповняти функція $J(\tau)$.

В тій цілі в формі 2) функції $J(\tau)$ вставимо:

$$\lambda^2 - \lambda = u(\tau) \quad 5)$$

а в виду сего дістанемо

$$\frac{27}{4} J(\tau) = \frac{(1+u)^3}{u^2} \quad 6)$$

Звідси поступенне ріжничкування дасть нам:

$$\frac{27}{4} J' = \frac{u'(1+u)^2(u-2)}{u^3} \quad 7)$$

$$\frac{27}{4} J'' = \frac{u''(1+u)^2(u-2)}{u^3} + \frac{6u'^2(1+u)}{u^4} \quad 8)$$

$$\frac{27}{4} J''' = \frac{u'''(1+u)^2(u-2)}{u^3} + \frac{18u'u''(1+u)}{u^4} - \frac{6(3u+4)u'^3}{u^5} \quad 9)$$

З рівнянь 8) та 7) дістанемо:

$$\frac{J''}{J'} = \frac{u''}{u'} + \frac{6u'}{u(1+u)(u-2)},$$

а з 9) та 7):

$$\frac{J'''}{J'} = \frac{u'''}{u'} + \frac{18u''}{u(1+u)(u-2)} - \frac{6(3u+4)u'^2}{u^2(1+u)^2(u-2)}.$$

В виду сего дістанемо на: $\frac{J'''}{J'} - \frac{3}{2} \left(\frac{J''}{J'}\right)^2$:

$$\{J(\tau), \tau\} = \{u, \tau\} - \frac{6u'^2}{u^2(1+u)^2(u-2)^2} [(u+1)^2 + 2u^2]. \quad 10)$$

¹⁾ Пор. В. Левицький: Короткий начерк теорії автоморфних функцій. (Збірник мат.-прир. секції Наук. Тов. ім. Шевченка VII. 2).

Утворім тепер вираження $\frac{\{J(\tau), \tau\}}{J'(\tau)^2}$, то дістанемо:

$$\frac{\{J(\tau), \tau\}}{J'(\tau)^2} = \frac{\{u, \tau\}}{J'(\tau)^2} - \frac{6u'^2 [(u+1)^2 + 2u^2]}{u^2(1+u)^2(u-2)^2 J'^2}$$

А що:

$$\frac{J'(\tau)}{J(\tau)} = \frac{u'(u-2)}{u(1+u)} \quad (11),$$

т. є.

$$u(1+u) = \frac{J}{J'} u'(u-2),$$

то останнє рівняння дасть:

$$\frac{\{J(\tau), \tau\}}{J'(\tau)^2} = \frac{\{u, \tau\}}{J'^2} - \frac{6[(u+1)^2 + 2u^2]}{J^2(u-2)^2} \quad (12).$$

Вставмо тепер по правій стороні:

$$J'^2 = \frac{u'^2(u-2)^2 J^2}{u^2(1+u)^2}$$

то дістанемо:

$$\frac{\{J(\tau), \tau\}}{J'(\tau)^2} = \frac{\{u, \tau\} u^2 (1+u)^2}{u'^2 (u-2)^2 J^2} - \frac{6[(u+1)^2 + 2u^2]}{(u-2)^4 J^2}$$

або

$$\frac{\{J(\tau), \tau\}}{J'(\tau)^2} = \frac{1}{(u-2)^2 J^2} \left[\frac{\{u, \tau\} u^2 (1+u)^2}{u'^2} - \frac{6[(u+1)^2 + 2u^2]}{(u-2)^2} \right] \quad (13)$$

Коли отже вставимо в рівняння 10) за J z , дістанемо рівняння різничкове 3. порядку: (14)

$$\left[\frac{z'''}{z'} - \frac{3}{2} \left(\frac{z''}{z'} \right)^2 \right] - \left[\frac{u'''}{u'} - \frac{3}{2} \left(\frac{u''}{u'} \right)^2 \right] = - \frac{6u'^2 [(u+1)^2 + 2u^2]}{u^2(1+u)^2(u-2)^2}$$

якого одним інтегралом є функція:

$$z = \frac{(1+u)^3}{u^2}$$

яке отже сповняє модулова функція $J[\lambda(\tau)]$. Рівняння 12) написане при допомозі z у формі:

$$(u-2)^4 \{z, \tau\} \frac{z^2}{z'^2} = (u-2)^2 (u+1)^2 \{u, \tau\} \frac{u^2}{u'^2} - 6[(u+1)^2 + 2u^2] \quad (15)$$

дає шукану алгебраїчну реляцію:

$$G\left(z, \frac{\{z, \tau\}}{z'^2}\right) = 0,$$

де z є модуловою еліптичною функцією J .

Колибання в газах в світлі новітніх квантових статистик.

1.

Простір вповнений газом є частиною укладу з f степенями свободи. Він зложений є з фазових просторів елементарних творів-молекулів. Опис фазового простору означений буде $2f$ співрядними, а саме f співрядними положення і f їм приналежними імпульсами. Фазовий простір вивінований енергією ϵ розпадається знов на рівні собі комірки розмірів h^f так, що до i -тої комірки належить вартість ϵ_i енергії. Як возьмем до опису руху поодиноких частин збору три співрядні положення (x, y, z) і три їм відповідні імпульси p_x, p_y, p_z , тоді фазовий простір буде 6-розміровий, зложений з комірок енергії величини h^3 .

Макроскопійний стан газу є означений, коли є знане число молекулів n_i в кожній інфінітезімальної області енергії $\Delta\epsilon$, т. зн. коли є знана скількість n_i елементарних укладів для кожної комірки в стані статистично-термодинамічної рівноваги. Число W можливих реалізацій макроскопійного стану буде добутком чисел w_i можливих реалізацій комплексіонів мікроскопійного стану, отже

$$W = \prod_i w_i. \quad (1)$$

Величина ентропії газу визначається теоремою Больцмана, а саме:

$$S = k \log W, \quad (2)$$

де k є больцманівська постійна.

Уявім собі, що в просторі вповненім одно-атомовим газом вибрали ми якийсь об'єм V , який тим тільки вирізняється від цілого простору, що в нім може відбуватися виміна енергії лише між молекулами, які належать до інфінітезімальної області енергії $\Delta\epsilon$; виміна енергії частинок іншої області енергії є виключена в об'ємі V . З тої причини змінюється в об'ємі V скількість мо-

молекулів з області енергії $\Delta\epsilon$; раз вони загушуються — то знова ріднуть. В наслідок цього повстають в об'ємі V колибання скількості молекулів n_i , які належать до інфінітезімальної області енергії $\Delta\epsilon$. Коли n_i є середньою вартістю молекулів області $\Delta\epsilon$, а Δ_i їх прибутком відносно убутком, тоді хвилева вартість частинок області $\Delta\epsilon$ в об'ємі V буде $(n_i \pm \Delta_i)$. Число W правдоподібних можливих комплексіонім інфінітезімальної області $\Delta\epsilon$ отримаємо, коли замість n_i впровадимо вартість $(n_i \pm \Delta_i)$.

Ентропія газу в цілім просторі виводить:

$$S = s_1 + s_2, \quad (3)$$

де s_1 означає ентропію об'єму V , а s_2 ентропію для простору з виїмком об'єму V . Розвиваючи вираження для ентропії s_1 , з огляду на Δ_i аж до квадратних членів, отримаємо:

$$s_1 = \bar{s}_1 + \frac{\partial \bar{s}_1}{\partial \Delta_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i^2} \Delta_i^2, \quad (4)$$

де риси над s_1 означають середні вартості. Простір по винятку з нього V представляє об'єм нескінченно великий в порівнянню до об'єму V , отже Δ_i^2 є дуже мала величина у віднесенню до нескінченно великого об'єму. Тому розвинення ентропії s_2 вистарчить урвати на Δ_i ; отже буде:

$$s_2 = \bar{s}_2 + \frac{\partial \bar{s}_2}{\partial \Delta_i} \Delta_i. \quad (5)$$

А що в якійсь хвилині часу мусить зайти термодинамічна рівновага в цілім укладі, тому в такому випадку мусить бути:

$$\frac{\partial s}{\partial \Delta_i} = 0, \quad (6)$$

а в послідовности також:

$$\frac{\partial \bar{s}_1}{\partial \Delta_i} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{\partial \bar{s}_2}{\partial \Delta_i} = 0. \quad (6a)$$

З огляду на останні реляції, ентропія цілого укладу буде визначена тепер як:

$$s_1 + s_2 = \bar{s}_2 + \bar{s}_1 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i^2} \Delta_i^2. \quad (7)$$

На основі знов вище поданого заложення до порівнянню нескінченно великого об'єму простору з обраним об'ємом V , можна в послідовности написати, що:

$$s_2 = \bar{s}_1 + \bar{s}_2. \quad (8)$$

Тоді для вартости ентропії в об'ємі V отримаємо:

$$s_1 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_1^2} \Delta_1^2. \quad (9)$$

На основі теореми Больцмана приріст статистичної правдоподібности dW для прибутку молекулів Δ_1 з області $\Delta \epsilon \epsilon$:

$$dW = C \cdot e^{\frac{s_1}{k}} \cdot d\Delta_1, \quad (10)$$

де C є постійною, або з огляду на вартість s_1 з (9):

$$dW = C \cdot e^{\frac{1}{2k} \frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_1^2} \Delta_1^2} \cdot d\Delta_1. \quad (11)$$

З порівняння звязків (10) і (11) отримуємо:

$$2s_1 = \frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_1^2} \Delta_1^2,$$

або:

$$\Delta_1^2 = \frac{2 \log W}{\frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_1^2}}. \quad (12)$$

Вибравши пересічну вартість для $\log W$ дістанемо як пересічну вартість квадрату колибання:

$$\bar{\Delta}_1^2 = \frac{k}{-\frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_1^2}}, \quad (13)$$

яка залежить тільки від ентропії газу. А що остання висловлюється числом правдоподібности W можливих реалізацій комплексіонів, тому колибання газу є залежні тільки від правдоподібного розкладу комплексіонів в поодиноких інфінітезімальних областях.

II.

По виводам клясичної статистики, яка вважає молекули газу статистично незалежними між собою, мікроскопійний стан газу є означений, коли є знані комплексіони елементарної області, т. зн. коли є знане, в якій комірці енергії кожний молекул сидить. Коли отже в i — тій елементарній області є n_i молекулів, а z_i її скількість комірок, тоді можна розложити молекули по коміркам

на $z_i^{n_i}$ різних способів. Можливих отже способів розкладу n_i молекулів на всі комірки цілості буде: $\prod_i z_i^{n_i}$. Скількість знов можливих вимін, які можуть виступати між n молекулами цілості без достерігальної різниці комплексіонів вносить $\frac{n!}{\prod_i n_i}$ (де n означає скількість молекулів цілості стану). Тоді повне число всіх комплексіонів цілості вносить:

$$W = n! \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (14)$$

Комплексіони, які повстають тільки через виміну тотожних молекулів, не різняться між собою, а як такі можуть бути тільки раз зачислені. З тої причини як вартість для W отримаємо:

$$W = \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (15)$$

На основі теореми Больцмана (при застосуванні формули Штірлінга) ентропія цілості укладу ϵ :

$$S = k \sum_i n_i (\log z_i - \log n_i). \quad (16)$$

Заступім в останнім рівнянню n_i хвиливою вартістю частинок $(n_i + \Delta_i)$ в обемі V і визначім $\frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i^2}$, а відтак підставмо це у взорі (13) на середній квадрат колибання $\bar{\Delta}^2$ в обемі V , тоді отримаємо:

$$\bar{\Delta}_i^2 = n_i. \quad (17)$$

Діланням останньої рівности на n_i^2 , отримаємо квадрат середнього релятивного колибання в обемі V :

$$\left(\frac{\bar{\Delta}_i}{n_i}\right)^2 = \bar{\delta}_i^2 = \frac{1}{n}. \quad (17a)$$

Однак клясична механіка статистична, доповнена Плянком квантовою структурою не погоджується з теоремою Нернста, яка вимагає, щоби в границях безоглядного зера ентропія газу стреміла також до зерової вартости, а ніколи не приймала відємних вартостей. В границі безоглядного зера всі молекули газу находяться в першім квантовім стані, т. зн. $n^1 = n$, а розклад енергії знов є такий, що: $z^1 = z = 1$. Стосуючи повиспі умови у взорі (16), отримаємо, що:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = -n \log n,$$

т. зв. заперечення постулатів теорема Нернста.

Крім цього ще інші справи, а головню справи звязані зі звироднінням газу, — класична теорія статистична не була в силі як слід пояснити. Тому виявилася потреба наставлення нової теорії одноатомового газу, яка вияснювалаби вповні правди, іншими дорогами досягнені. З квантових статистичних теорій, що ведуть до устійнення рівняння стану совершенного газу, дві закріпилися в новітній фізиці, а саме теорія Айнштайна і Фермія.

III.

Айнштайн оснував свою теорію на квантовій статистиці Бозого¹⁾; він переніс статистичні заложення Бозого для світляних квантів на матеріяльний газ. По думці сеї теорії не є рівнодушне при розкладі молекулів по коміркам енергії в мікроскопійнім стані, чи комірка є ще порожня, чи може вже обсаджена одним або більше молекулами, що допускала класична теорія. Правдоподібність мікроскопійного стану $w_i^{n_i}$ в фазовім просторі $\Delta\varphi_i$ тратить свою важність, т. зв. що теорія Айнштайна зриває із взаємною незалежністю статистичною молекулів.

Комбінаторійний проблем Айнштайна є ось такий: в інфінітезімальной області розложити n_i молекулів на z_i комірок, не виріжнюючи n_i молекулів між собою. Є се знане завдання: „найти число комбінаций z_i елементів для n_i — тої класи“. Висловом сего є:

$$w_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! (z_i - 1)!} \quad (18)$$

як правдоподібна скількість комплексіонів i — тої інфінітезімальной області. А що находиться в $\Delta\varphi_1$ молекулів n_1 , в $\Delta\varphi_2$ молекулів n_2 , . . . , в $\Delta\varphi_i$ молекулів n_i і т. д., тому як правдоподібну скількість комплексіонів для розкладу цілости стану отримавмо:

$$W = \prod_i \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! (z_i - 1)!} \quad (19)$$

Пермутації n молекулів між собою є недопустимі, бо по бозівському численню не дадуть вони вже ніяких нових випадів. Ентропію газу визначимо тоді через:

¹⁾ А. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissen. 1924, 22, 261; 1925. 26. 3.

$$S = k \sum_i [(n_i + z_i) \log (n_i + z_i) - n_i \log n_i - z_i \log z_i] \quad (20)$$

коли числа n_i і z_i уважаємо як великі в порівнянні до 1.

Пристосуємо останній взір до визначення коливань молекулів в об'ємі V . Заступаючи n_i хвиливою вартістю $n_i + \Delta_i$ і обчислюючи $\frac{\partial^2 S_1}{\partial \Delta_i^2}$, отримаємо як вартість середнього квадрату коливань:

$$\overline{\Delta_i^2} = n_i + \frac{n_i^2}{z_i}, \quad (21)$$

або вартість середнього релятивного колибання:

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{n_i} + \frac{1}{z_i} \quad ^1). \quad (22)$$

По словам останнього рівняння колибання в газі складаються з двох частей. Якби молекули були від себе незалежні, тоді колибання визначували б перший складник правої сторони (22). В послідовності зірвання розкладу з незалежністю молекулів є другий складник, який зовсім не залежить від густоти частинок газу, а який визначають тільки елементарна область енергії $\Delta \epsilon$ і об'єм V . Сей складник є аналогією до відповідного члена в колибаннях густоти енергії чорного промінювання. Сю аналогію можна відразу предвидіти, бо теорія Айнштайна, се — перенесення теорії світляних квантів у світ матеріального газу.

IV.

До зовсім іншого висліді для коливань газів веде статистична теорія Фермі²⁾. Вона не тільки відкидає незалежність молекулів газу в їх розкладі по коміркам енергії, але вона ограничує скількість мікроскопійних станів ще дальше. Фермі вводить принцип Павлія до теорії газу і жадає, щоби в комірці i — того фазового простору був що найвище один молекул; таким робом допускає він як числа обсади тільки 0 або 1.

Приймаючи сю основу розкладу газу отримаємо як правдоподібне число комплексіонів в i — тім фазовім просторі:

¹⁾ Сей взір випровадив Айнштайн в теорії одноатомового газу стосуючи статистику Бозого. Однак вже кілька літ раніше перед проголошенням теорії Бозого подав подібний взір Р. Фірт на основі інших міркувань. (R. Fürth: Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Vieweg u. Sohn B. 48. Braunschweig).

²⁾ E. Fermi, Linc. Rend. 1926, 3, 145. Zeits. f. Phys. 1926, 36. 902.

$$w_i = \frac{z_i!}{n_i! (z_i - n_i)!}, \quad (23)$$

де як передтим n_i є числом молекулів, а z_i числом комірок того простору. Отже термодинамічна правдоподібність макроскопічного стану є:

$$W = \prod_i \frac{z_i!}{n_i! (z_i - n_i)!}. \quad (24)$$

Визначаючи ентропію газу отримаємо:

$$S = k \sum_i [n_i \log z_i - n_i \log n_i - (z_i - n_i) \log (z_i - n_i)]. \quad (25)$$

Коли в останньому вираженні (25) заступимо n_i через $(n_i + \Delta_i)$ і визначимо з нього $\frac{\partial^2 S_i}{\partial \Delta_i^2}$ для об'єму V , отримаємо з рівняння (13) як середній квадрат колибання:

$$\overline{\Delta_i^2} = n_i - \frac{n_i^2}{z_i},$$

а даліше середній квадрат релятивного колибання:

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{n_i} - \frac{1}{z_i}. \quad (26)$$

Сей взір дуже нагадує своїм видом взір (22), отриманий з теорії Айнштайна. Він ріжниться від (22) тим, що другий складник має відємний знак. З того виходить, що колибання в газі отримані статистикою Фермія є менші від колибань клясичної статистики. Такого висліду можна було надіятися з порівняння рівнянь для газу, отриманих обома статистичними теоріями¹⁾.

V.

Цікава і гідна уваги є справа рівнянь для колибань (22) і (26) обох теорій в температурі безоглядного зера. В границях сеї температури по теорії Айнштайна — всі молекули газу наються в першій квантовій стані, отже:

¹⁾ Рівняння газу Айнштайна є: $n_i = (B e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1)^{-1}$, де B є функцією температури T . Рівняння знов газу Фермія має вид: $n_i = (A e^{\frac{\epsilon}{kT}} + 1)^{-1}$, де B є також функцією температури; а ϵ в обох рівняннях означає енергію.

$$n' = n,$$

та всі вони є зібрані в одній комірці найнищої енергії, т. зн.:

$$z' = 1.$$

Стосуючи отсі умови в рівнянню (22) отримаємо як квадрат релятивних колибань газу в границі безоглядного зера:

$$\bar{\delta}^2 = \frac{n+1}{n} \quad (22a)$$

Виходить отже з теорії Айнштайна, що колибання в границях безоглядного зера є все таки більші від колибань класичної статистики в нормальних обставинах. Інакше представляється справа колибань в границях безоглядного зера в теорії Фермія. По її выводам енергія укладу є все скінчена навіть при безогляднім зері (енергія зерової точки). В границях сеї температури молекули змагають обсадити всі комірки, т. зн. $\lim_{T \rightarrow 0} n_i \rightarrow z_i$.

а при безогляднім зері $n_i = z_i$. Коли застосуємо повищі висновки до рівняння (26), тоді дістаємо:

$$\bar{\delta}^2 = \bar{\delta}^2 = 0. \quad (26a)$$

То значить, що при безогляднім зері колибання в газі зовсім зникають при незникаючій густоті та існуючій пруживості газу.

Останній висновок з теорії Фермія стоїть в разячій противенстві до висновку з теорії Айнштайна. Ця справа вимагає ще вияснення, а се мабуть буде рішаючим мотивом в користь одної з теорій. Можливе, що філяста теорія газу, основана на теорії матеріяльних филь, кине сніп світла на сю справу. Може звязь між фазами филь матеріяльних буде дальшим дороговказом в полі на розпутті.

VI.

Існує ще одна статистична теорія, яку подав французький фізик Брілюен¹⁾, а яка є немов злукою всіх трьох вже згаданих статистик. Брілюен основує свої розумування на założенні, що присутність молекула в комірці зменшує правдоподібність а priori іншого молекула у тій самій комірці, у відношенні β . Коли отже і в тій елементарній області є z_i комірок енергії, а n_i молекулів, тоді скількість комірок отворених для додаткового $(n_i + 1)$ — ого

¹⁾ M. Brillouin, Compt. Rend. 1927, 184., 589.

молекула в $(z_i - \beta n_i)$. Правдоподібне число можливих уло-
жень частинок n_i по коміркам z_i , що підлягають сим умовам
буде:

$$w_i = z_i (z_i - \beta) (z_i - 2\beta) \dots (z_i - \overline{n-1}\beta),$$

або:

$$w_i = \frac{\beta^{n_i} \Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} - n_i + 1\right)}. \quad (27)$$

Тоді термодинамічна правдоподібність макроскопійного стану
цілості має вид:

$$W = n! \prod_i \beta^{n_i} \frac{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} + 1\right)}{n_i! \Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} - n_i + 1\right)}. \quad (28)$$

З вартости W визначуємо ентропію як:

$$S = k \left[n \log n + \sum_i \left\{ n_i \log \beta + \frac{z_i}{\beta} \log \frac{z_i}{\beta} - n_i \log n_i - \right. \right. \\ \left. \left. - \left(\frac{z_i}{\beta} - n_i \right) \log \left(\frac{z_i}{\beta} - n_i \right) \right\} \right] \quad (29)$$

коли n_i і z_i в великі у відношенню до 1.

Заступім тепер у вартости для ентропії інфінітезімальної
области ентропії n_i через $(n_i + \Delta_i)$, та визначім вартість $\frac{\partial^2 S_1}{\partial \Delta_i^2}$
для об'єму V , тоді на основі рівняння (13) маємо як середній
квадрат коливань в газі:

$$\overline{\Delta_i^2} = n_i - \beta \frac{n_i^2}{z_i}.$$

а відтак як середній квадрат релятивних коливань:

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{n_i} - \frac{\beta}{z_i}. \quad (31)$$

Залежно від вартости співчинника β , отримаємо: для $\beta = 0$, ко-
либання, що впливають з клясичної статистики, для $\beta = -1$, ко-
либання по теорії Айнштайна, а для $\beta = +1$, колибання ста-
тики Фермія.

Статистична теорія Брюлюена не вносить до справи теорії
газів нічого нового; лучить вона тільки в цілість всі три стати-
стичні теорії, тому належить її уважати як метод до відріжнення
між трома статистичними випадками.

Др Олександр Орлов

(Прага).

Нові дані та спостереження про базичні фосфати.

В році 1929 займався я дослідом цікавої фосфатової парагенези з Черновиць біля Табора в Чехії. Експериментальну частину своїх дослідів подаю більше докладно в „Rozpravach české akademie věd a umění“. В цій статті хочу головним чином звернути увагу на кілька моментів більше загального характеру, які впливають прямо з моєї студії та з літературних даних.

Головним об'єктом мого дослідження був інтензивно азуровий вавелліт, з яким парагенетично були зв'язані землісті, жовтої барви інші фосфати та каолінит перемішаний з галоізітом. Вавелліт творить дрібні сферіти, що корою вкривають шілини графітичного кварціту (в цьому кварціті я між іншим констатував присутність фуксіту).

Оминаючи тут оптичні та кристалографічні властивості черновицького вавелліту (пригадаю лишень, що він виявляє значний плеохроїзм та має коефіцієнти заломання світла більші — $\gamma = 1.5630$ — ніж всі до сьогодні описані вавелліти) привожу нижче середній результат аналізу, яку я перевів кількома різними способами. Для означення деяких елементів (*Cr*, *Cu*, *Fe*, *V*, *Ni*) я користався теж при допомозі колеги доц. П. Герасименка і електролітичною методою проф. Нейговскý-ого (полярограф).

Хемічний склад черновицького азурового вавелліту є такий:

	Вагові %	Молекул. коефіцієнти	
CuO	0·06	7	R''O . . 572
MgO	0·32	79	
CaO	0·68	121	
FeO	2·63	365	
Fe ₂ O ₃	3·18	199	R ₂ '''O ₃ . . 3275
Cr ₂ O ₃	0·52	34	
Al ₂ O ₃	31·01	3042	P ₂ O ₅ . . 2298
P ₂ O ₅	32·72	2298	
H ₂ O до 105° C	1·59	883	— —
H ₂ O над 105° C	26·33	14628	14943
F	0·60	315	
SiO ₂	0·96		
	100·60		
— 2F = 0	0·25		
	100·35		

Перше, що звертає на себе увагу в цій аналізі, це є (крім до сьогодні ще не констатованих у вавелліті хрому та міді) значна кількість двохвалентних елементів. В зв'язку з цим виникає питання про їх роль в простому фосфаті алюмінія.

Раніш ніж зробити спробу інтерпретації хемічного складу черновицького вавелліту, приведу тут деякі дані що до характеру його води. З цією метою я перевів дві цілковиті дегідратації та цілий ряд поодиноких загрівань за певної температури. Зміни фізичних властивостей, що виникали у зв'язку з огріванням до певної температури, студіював під мікроскопом. Скорочений перегляд дегідратації є такий:

t°	Вагові %	Кільк. молекул	Барва	Оптичні властивости
105° C	1·59%	1·54	сіра на-зеленала	Ніякі оптичні властивости не міняються.
150°	19·08 (17·40) ¹⁾	19·98	чиста сіра	Коефіцієнт заломання знижується на $\gamma = \text{ca } 1\cdot480$. Подвійне заломання троха зменшується. Плеохроїзм значно ослаблюється.
200°	22·17 (3·09)		„	$\gamma = \text{ca } 1\cdot480$. Інтерференційна барва сіра. Плеохроїзм зовсім зникає.

¹⁾ В дужках зазначена кількість вагових % H₂O, що відходить саме при даній температурі.

t°	Вагові %	Кільк. молекул	Барва	Оптичні властивості
250°	23·51 (1·34)	6·16	„	$\gamma = ca 1·480$. Сильне розтріскання. Подвійне заломання дуже низьке. Місцями стає непроглядне.
400°	26·80 (3·29)		„	Денедє стає цілком ізотропне.
600°	27·83 (1·03)		темно-сіра	Біля ізотропних ще найдуться і зернятка слабо анізотропні.
1100°	28·52 (0·69)		канарково жовта	Продукт є інгомogeneousний. Коefіц. заломання $n = ca 1·480$ і $n = ca 1·505$. Вигляд землястих агрегатів.

Тут ще треба зазначити, що черновицький вавелліт втрачає певне % води (але троха менше ніж при 105° С) вже і над сульфатовою кислотою. Залишений на лабораторнім повітрі він набирав воду, що стратив над H_2SO_4 , назад. При певних умовах дегидратований вавелліт набирав води і більше ніж її тратить при 105° С.

В результаті цілого досліду дегидrataції можна зауважити такі моменти. 1) За однакову добу і при цілком однакових умовах страта води осцілює, 2) для одної і тойж температури константна вага досягається за ріжну добу, 3) цілкова страта ваги при припиканню при 1100° С в ріжних пробах є ріжна. У цьому і всьому іншому, що тут було наведено о перебігу дегидrataції, можна вбачати до певної міри аналогію з перебігом дегидrataції у цеолітів.

З досліду дегидrataції впливає, що 1·59% (вагових) H_2O треба рахувати за воду гігроскопійну, себто дуже слабо в'язану і для хемічної конституції вавелліту не характеристичну. Перерахування цілого ряду аналіз інших авторів переконало мене, що і у інших вавеллітів кількість води є значно більша (аж до 14·61 mol.) ніж вимагається загально прийнятою формулою цього мінералу (13 mol.). Через те, після експериментів з черновицьким вавеллітом, можна приймати за дуже правдоподібну присутність в вавеллітах взагалі непостійної кількості гігроскопійної води¹⁾.

¹⁾ E. V. Shannon для баррандіту з Manhattanу в Неваді приймає

Вода, що відходить при температурі вищій за 250°C , після спостережень зміни оптичних властивостей, вже є дуже тісно зв'язана зі структурою молекули вавелліту, бо її віддалення спричинює початок дезагрегації мінералу. Цікаво зауважити, що кількість цієї води (біля 6 молекул) дуже добре відповідає тому уявленню про конституцію вавелліту, котре подає формула вавелліта введена Groth'ом — $(\text{AlOH})_3 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ —.

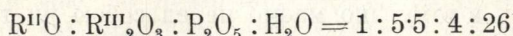
Коли тепер на підставі аналізу приступимо до вираховування хемічної формули вавелліту, то в першу чергу мусимо собі з'ясувати питання, як поступити з двохвалентними елементами. Звичайно, коли в них вбачається занечиснення, яке не належить до хемічної конституції мінералу, ці двохвалентні елементи разом з кількістю P_2O_5 потрібного для утворення молекули $\text{R}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ просто відкидаються. Але, мимо того, що і взагалі проти такого поступовання можна зробити багацько закидів, в нашому випадку вважаю його неможливим в першу чергу вже через те, що кількість $\text{R}^{\text{II}}\text{O}$ є дуже значна і при цьому мікроскопічний дослід вказує, що тут не можна констатувати жадного іншого занечиснення крім незначної кількості дуже добре індивідуалізованого кремнія. Елементи двохвалентні в простих фосфатах алюмінія чи заліза вважають часто за „абсорбовані“; але в такому випадку, як і тоді, коли б їх вважати за належні до конституції вавелліту, їм треба присвятити більше уваги і не можна просто відкинути.

Треба звернути увагу на те, що значна більшість аналіз вавелліту (так само і інших базичних фосфатів) виказує більше чи менше $\%$ CaO , MgO чи інших двохвалентних елементів, так що їх присутність неначе б перестав бути нагідною. Між цілим рядом комплексних фосфатів, себто фосфатів калцієво-алюмінієвих, є декілька, що мають досить близьке відношення по своїй хемічному складу до вавелліта на приклад „Kalkwawellit“ Kostmann'a (хоч і дуже неясної хемічної природи), псевдовавелліт з Amberg-Auerbachu, ба навіть і каллаїт; при чому псевдовавелліт (хемічний склад котрого можна приблизно визначити такою формулою $3 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) після опису Laubmann'a (Z. f. K. 62. 1925 p. 594) парагенетично є тісно зв'язаний з вавеллітом; вавелліт є генетично старший за псевдовавелліт.

По цих увагах перераховую аналізу черновицького вавелліту

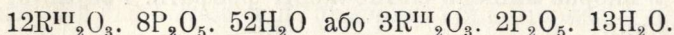
за гігроскопічну воду (1.88% H_2O), що відходить при 110°C . Zeit. f. Krystall. 62. 1925. p. 577.

в той спосіб, що приймаю в увагу як самостійний складник і двохвалентні елементи. В результаті дістанемо ось яке відношення поодиноких оксидів:



або в цілих числах — 2 : 11 : 8 : 52.

Припустивши, що R^{II} грає в конституції вавелліту туж ролю як радикал $Al(OH)^{II}$, побачимо, що 2 $R^{II}O$ є рівноцінне Al_2O_3 . Тоді на підставі вище наведеного відношення оксидів експериментальну формулу вавелліту можна написати в цей спосіб:



Ця формула зовсім точно відповідає звичайно прийнятій формулі для вавелліту. Отже двохвалентні елементи присутні в черновицькому вавелліті дуже добре вкладаються до його звичайної формули, при чому вони тут заступають певну недостаючу кількість тривалентних елементів. Таким чином виникає питання про взаємовідношення фосфатів простих та комплексних. З цим же питанням зустрічаємось і при вивчанняю парагенези черновицького вавелліту.

Як я вже зазначив вище, черновицький вавелліт супроводжують землісті фосфати жовтого чи гнідо-жовтого кольору. Під мікроскопом вони уявляють зі себе чи то агрегати дуже дрібних зерняток чи мікросферитів. Рідко можна надібати і сферіти троха більших розмірів. Оптичні властивості цих агрегатів від місця до місця дуже різняться: вони бувають то зовсім ізотропні, то проявляють слабу анізотропність, хоч місцями мають і досить добре проявлене подвійне заломання. У анізотропних сферітів переважає позитивний характер зони, але місцями можна найти і негативний. Коефіцієнт заломання світла осцілює у фосфатів світло-жовтого кольору приблизно від 1.570 до 1.620; у фосфатів гнідо-жовтого кольору від 1.640 до 1.700. Ці гнідо-жовті фосфати, як доказали квалітативні хемічні реакції, належать як що не до фосфатів заліза, то в кожному разі до фосфатів на залізо багатших.

В цілій цій масі землістих фосфатів, яку я дуже докладно переглянув, лишень в кількох місцях можна було найти досить добре індивідуалізовані утворення (дрібні сферіти), що їх можна було ідентифікувати в одному випадку зі сферітом і в іншому з какоксеном. Але взагалі ні макроскопічно ні мікроскопічно не можна найти якоїсь ознаки, на підставі котрої далосяб землісті фосфати поділити на стислійші категорії (крім світло-жов-

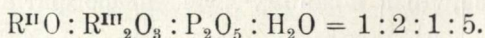
тих-бідних та гнідо-жовтих-богатих на залізо). Отже мікроскопічний дослід сам по собі дає дуже мало для відкриття дійсної природи землистих фосфатів. При помочи мікроскопа переконаємося лишень в тому, що маємо перед собою чи то суміш багатьох різних (але близьких один до другого по своїй природі фосфатів), чи тут переважає оден якийсь фосфат з дуже варіабільними властивостями.

Щоби ближче означити хемічну природу цих фосфатів, я перевів хемічну аналізу; для аналізу, оскільки це було можливо, я вибрав лишень світло-жовті фосфати. Результат аналізу є слідуєчий:

CaO	4.04
MgO	3.39
Cr ₂ O ₃	0.40
Fe ₂ O ₃	5.12 ¹⁾
Al ₂ O ₃	36.31
P ₂ O ₅	21.54
H ₂ O до 105° C	1.56
H ₂ O над 105° C	14.80
SiO ₂	12.81
<u>Σ</u>	<u>99.97</u>

Дегидратація цих фосфатів перебігає так: при 103° C — 1.56% H₂O; при 150° C — 2.83% (1.27) H₂O; при 200° C — 4.35% (1.52) H₂O та при 1100° C 16.36% (12.01) H₂O.

Значна кількість SiO₂ в аналізі пояснюється присутністю каолініту, який був констатований мікроскопічно. Ідентифікація каолініту є цілком безсумнівна, бо він виступає на цьому місцеві і самостійно та був мною квантитативно аналізований. Якщо відрахуємо від аналізу відповідно до кількості SiO₂ стільки Al₂O₃ та H₂O, скільки є треба на утворення молекули каолініту (Al₂O₃ · 2 SiO₂ · 2 H₂O) — залишок буде результувати таке відношення поодиноких оксидів:



Щоб всеж хоч приблизно характеризувати мінералогічний характер цих жовтих та гнідих фосфатів, можна на підставі цілого ряду поодиноких оптичних даних, квалітативних реакцій та цілкової аналізу, зазначити, що тут би прийшли в увагу фосфати своєю природою близькі до крандалліту, сферіту, планеріту

¹⁾ З огляду на обмежену кількість матеріалу FeO окремо не означувано.

(церулеолактиту), вашегліту, конінкіту, піціту, дельвоксіту, фусперіту та какоксену.

Але я не маю на думці переводити жадної ідентифікації. Навпаки цілий характер землистих фосфатів є саме тим визначний, що при так комплікованому хемічному складі, з якого можна булоб вирахувати цілий ряд як простих так і комплексних фосфатів, не находимо в дійсности жадного фосфату більше менше добре індивідуалізованого. Якщо тут маємо в дійсности суміш цілого ряду поодиноких фосфатів, то вони мусять бути дуже лабільні що до своєї хемічної природи і що до своїх оптичних властивостей, наслідком чого переходи закривають їх індивідуальність. Коли тут маємо оден фосфат (в такому разі комплексний), то і він мусять бути дуже лабільних властивостей і теж зв'язаний переходами з іншими фосфатами.

Щоби на основі автопсії ознайомитись з властивостями фосфатів, що їх присутність можна припускати в черновицькій фосфатовій парагенезі, я студював багатий матеріял колекцій карлового університету в Празі, в більшій часті зібраний Vožický-им та Zepharovich-ом.

Не зупиняючись тут на деталях всіх переведених дослідів, які я подам на іншому місці¹⁾, зверну увагу на деякі моменти, що впливають як з моїх власних дослідів, так і з літературних даних і що можуть пояснити цікаві відношення та властивости фосфатів з черновицької парагенези.

Хемічний склад деяких простих фосфатів алюмінія чи заліза є часто комплікований присутністю ще елементів двохвалентних, що не входять в його хемічну формулу. Кількість цих елементів є звичайно незначна; але при перерахованню аналізу, коли елементи „занечишуючі“ звичайно відкидаються, її вистарчить для того, щоби хемічна аналіза певного фосфату дала можливість інтерпретувати його кількома ріжними способами. Наприклад аналіза сферіту ($5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$) з Velk-ого Tresn-ого дає можливість інтерпретувати його хемічний склад як сферіт, як пеганіт ($2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) і як фішеріт ($2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$)²⁾. Це безперечно свідчить про хемічне споріднення цих мінералів і особливо має велике значіння у фосфатів інтермедіарних — вашегліт, бероуніт, сферіт і т. д. Про цеж свідчать і переходи одного фосфата в другий, наприклад варісіту в вашегліт, дуфреніту в бероуніт і т. д.

¹⁾ A. Orlov. Rozpravy čes. akademie. XXXIX. 1929. č. 38.

²⁾ Kovář. Rozpr. Ceski Akad. V. 1896. č. 15.

Той самий момент спричинює і неясність границі між фосфатами простими і комплексними, бо кількість елементів двохвалентних часто досягає 3—4% (сферіт, планеріт, зефаровичіт і т. д.) а фізичні властивості простих бувають часто дуже аналогічні з властивостями комплексних. Так наприклад деякі автори вважають піцит ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) за ідентичний з фушерітом ($2\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), хоча самостійність обох була доказана хемічними аналізами; скоріше всього тут розходиться о переходові форми одного до другого.

В природі фосфати прості і комплексні знаходяться в тісному ґенетичному зв'язку. Вони не лишень появляються в спільній параґенезі, але навіть і витворюються одні за рахунок других. При цьому треба зауважити, що Воїцькú¹⁾ в своїх дуже докладних студіях чеських фосфатів підкреслює той факт, що при перетворенні одного фосфата в другий (наприклад дуфреніта в бероуніт) витворюються землісті фосфати дуже неясного хемічного складу, але завсіди з примішкою елементів двохвалентних (піцит або скорше фушеріт). При чому ці землісті фосфати витворюються навіть і в тому випадку, коли і старший і молодший фосфат, що зі старшого утворився, бувають оба прості (дуфреніт, бероуніт). Отже цей момент підтверджує можливість існування переходових форм між фосфатами простими та комплексними.

Оптичні властивості базичних фосфатів, як це я міг сам переконатися при дослідженні цілого ряду різних екземплярів, надзвичайно несталі. Порівнюючи дані Larsen'a²⁾, Slavík'a³⁾, Ulrich'a⁴⁾ з моїми, можна констатувати у одних і тих же фосфатів осціляцію в дуже широких границях як коефіцієнта заломання (від зовсім ізотропних аж до високих інтерференційних барв) і навіть оптичної орієнтації, яка в першу чергу проявляється в оптичному характері зони. Це свідчить про надзвичайну лабільність всіх фізичних властивостей тих фосфатів, що творяться з гелів і часто зустрічаються в дуже різних формах, починаючи від зовсім аморфних до добре кристалізованих.

Треба зауважити ще одну займаву подробицю а саме, що фосфати комплікованого хемічного складу (в першу чергу інтермедіарні) не зустрічаються в формі кристалографічно індиві-

1) E. Vořícký. Sitzber. d. k. Wiener Akad. 56 (1867).

2) Larsen. The Microscop. Determin... Washington 1921.

3) Slavík. Rozpravu čes. Akademie. 1918. č. 60.

4) Ulrich. " " " 1922. č. 10.

дуалізованих, а лишень чи у формі аморфній чи криптокристалічної.

З цього всього можна бачити, що значна більшість базичних фосфатів після всіх своїх властивостей дуже лабільні. Вони легко переходять до інших близьких фосфатів та очевидно зв'язані з ними невиразними переходовими формами. Черновицькі земляні фосфати уявляють з себе гарний приклад коезистенції цілого ряду різних фосфатів, з яких жадний не здобуває добре індивідуалізованої форми та переваги над останніми.

Лабільність та невиразність всіх властивостей у цілого ряду фосфатів, хоч і впливає цілком ясно з описання поодиноких мінералів цієї групи, здається до сьогоднішнього моменту не звернула на себе потрібної уваги та не найшла повної оцінки свого значіння. В літературі о фосфатах навпаки стрічаємося з напрямком схильним к збільшенню поодиноких самостійних видів (назв) та номенклатурної ідентифікації. При цьому часто розходиться о фосфати дуже неясного хемічного складу та несталих фізичних властивостей (і ще до того найдені лишень на одному місцевісті та лишень один раз аналізовані). Що до ідентифікації, то вона робиться дуже часто лишень на підставі оптичних властивостей, хоч це зовсім не дасть богацько праці переконатися о тім, як саме оптичні властивості у цих мінералів сильно осцілюють і в жадному випадку не можуть служити за діагностичну прикмету. Що правда група базичних фосфатів є дуже комплікована і для її вивчання необхідна систематизація, але всеж головним завданням мусить залишатися пізнання дійсної природи цих мінералів, яка не сміє згладжуватись штучною систематикою. А саме комплікованість та невиразність властивостей поодиноких членів цієї групи здається є дуже характеричною її властивістю.

Щоб мати якийсь загальний погляд на цілу групу базичних фосфатів, котрий би хоч до певної міри поясняв компліковані відношення між поодинокими членами та їх невиразність, можна висловити таке припущення.

Більшість фосфатів алюмінія повстає в середовищі колоїдальному в результаті реакції фосфатової кислоти з колоїдальним розчином алюмінія. Перша форма новоутвореного фосфату є гель, який доперва пізніше досягає форми кристалоїду. При таких умовах генези хемічна констітуція нових утворених мінеральних може бути взагалі дуже різноманітна. Спеціальна хемічна природа алюмінія робить можливість такої різноманітно-

сти ще більшою. Склад зародкової молекули нового фосфату буде залежати не лишень на цілому ряді чисто фізичних умов (які в колоїдальному середовищі грають особливо важну роль) та на кількістному відношенні фосфорової кислоти і алюмінія, але найбільше на тій формі хемічного в'язання, в якій алюміній може бути присутній як: Al^{+++} , $Al(OH)^{++}$, $Al(OH)_2^+$, AlO^+ і т. д. Крім того в кожному природньому колоїді бувають адсорбовані і абсорбовані інші субстанції, які після їх кількості та хемічного характеру також можуть прийняти участь в творенні молекули нового фосфату. Конструкція молекули буде залежати не лишень на кількістному відношенні поодиноких компонентів, але і на способі, яким вони будуть між собою в'язані. Зв'язок між головним ядром та побічними можна собі уявляти залежним на побічних валенціях Werner'а. При припущенні такої структури молекули фосфату майже зникає різниця між побічним ядром а „абсорбованою“, особливо коли на абсорбцію дивитися з точки погляду Bemmelen'а.

В своїх послідніх працях P. Niggli пише формулу вавелліту так $2Al(PO_4) \cdot Al(OH)_3 \cdot 5H_2O$. Чи така формула відповідає дійсній конституції вавелліту, це є питання само про себе. Але таку формулу можемо прийняти як схему для пояснення конституції фосфатів взагалі. Було б дуже вигідно дивитися на базичні фосфати, як на такі сполучення, що складаються з головного ядра та одного чи кількох ядер побічних. Такий спосіб уявлення конституції фосфатів мав би аналогію з Tschermak'овим уявленням о конституції цеолітів, з тою різницею, що природа побічних ядер у фосфатів може бути ще більш різноманітна ніж побічних ядер кремньової кислоти у цеолітів. В утворенні побічних ядер може брати участь не лишень алюміній (або тривалентне залізо), але теж і елементи двохвалентні в формі різних радикалів. В цілій структурі молекула відіграє важну роль теж і вода, що допомагає удержанню рівноваги цілої системи. Таку ж роль приписує K. Schenmann (Verh. d. Sächsischen Akad. d. Wiss. 1921) воді в цеолітах; він називав її Bauelement'ом в структурі цеолітової молекули. Зміна кількості води або порушення зв'язку між поодинокими ядрами веде до порушення рівноваги цілої молекулярної структури, а це послідне має за наслідок зміну оптичних властивостей в першу чергу. Колиж візьмемо в увагу непостійність обсягу води в гелях та часто слабкий зв'язок між поодинокими ядрами, буде цілком зрозуміла лабільність багатьох фосфатів.

При певному відношенні поодиноких складників, присутних в формі досить сталих радикалів чи угруповань, ціла молекула має стабільну рівновагу і легко може появлятися і в формі добре утворених більших кристалів. Це очевидно відноситься до тих фосфатів, де відношення поодиноких складників є просте; у них різниця між поодинокими формами залежить лишень на кількості води. Більш компліковане відношення поодиноких складників, дає і більшу різноманітність угруповань; це відноситься в першу чергу до інтермедіарних фосфатів, у котрих ніколи не спостерігається стабільність властивостей ні фізичних, ні навіть і хемічних. Що торкається відношення між фосфатами простими та комплексними, то можна вважати, що певна (незначна) кількість двохвалентних елементів ще легко утримується в молекулярній структурі простого фосфату алюмінія, без порушення стабільности рівноваги даної системи. Більша кількість двохвалентних елементів вже загрожує стабільність рівноваги даної системи; такі фосфати мають вже лабільні властивости та зустрічаються переважно в формі аморфній чи криптокристалічної. Ще більша кількість елементів двохвалентних веде до утворення рівноважної системи двохвалентних і тривалентних елементів, себ-то до утворення комплексних фосфатів. Як приклад взаємовідношення між фосфатами простими та комплексними можна привести групу тут bliще дослідженого вавелліту. Вавелліт є стабільно рівноважна система тривалентного фосфату. Черновицький вавелліт має таку кількість двохвалентних елементів, яка ще добре приймається рівноважною системою нормального вавелліту. Планеріт і церулеолактит (після Leitmeier'a оба ідентичні) мають вже таку кількість двохвалентних елементів, що порушує стабільність рівноважної системи вавелліту. Вони уявляють з себе перехід до рівноважної системи комплексного фосфату — каллаїту.

Листопад 1929.

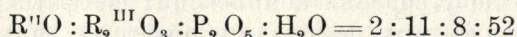
New data and observations on basic phosphates.

(Summary).

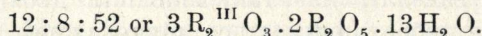
By Alexander Orlov.

The author carried out an analysis of an azure green wavellite from Černovice near Tabor in Bohemia. The analysis has shown that, besides of small amounts of copper and chromium, the specimen contained a significantly considerable quantity of divalent elements. The course of dehydration of wavellite was followed in detail the change of physical properties being observed simultaneously. These experiments demonstrated the presence of 1.59% of hygroscopic water, was not taken into account when evaluating the formula of the mineral.

Bearing in mind some characteristic relations existing in the chemical composition of basic phosphates, the author considers that in the case investigated the divalent elements essentially contribute to the constitution of the mineral. The evaluation of analysis data demonstrated the following ratios of oxides

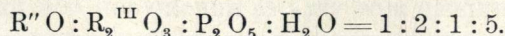


Since the divalent atoms can be regarded as equivalent to the group $Al(OH)''$ — i. e. in the results of analysis the group $2R''O$ corresponds to Al_2O_3 — the ratio adduced above can be written:



Thus, the last formula exactly corresponds to the normal composition of wavellite. In other words, the divalent elements present in wavellite from Černovice fit very well in the normal formula of wavellite, compensating, thus, the insufficient amount of aluminium.

The azure green wavellite is accompanied by the earth-like phosphates of yellow and brownish-yellow colour. They possess variable optical properties and there could not be found the individualised mineral formations, which could be identified with any known phosphate. Here we have probably a mixture of a series of labile basic phosphates. The evaluation of a complete quantitative analysis of these phosphates has given the following ratios of oxides:



Further detailed study of these yellow earth-like phosphates as well as of a series of other basic phosphates, which were in the collection of Charles' University in Prague, allows to make the general conclusion that the great majority of minerals in the group of basic phosphates form the specimens having extremely labile chemical and phy-

sical properties. There is a gradual transition between the simple and complex forms of the basic phosphates.

In order to explain the complicated relationship between the member of this group the author makes an assumption that basic phosphates are composed of one principal nucleus and of one or more side nuclei. The initial colloid solutions, in which basic phosphates take their origin, lend to the whole system a prominent mobility and variability.

Prague. In November 1929.

Andreas Lastowetzki

(Lemberg)

Über einige Gasspektren, die bei Verwendung einer Hohlkathode erscheinen.¹⁾

I. EINLEITUNG.

Schon Kost²⁾ hatte an einer zylindrischen Hohlkathode merkwürdige Erscheinungen festgestellt. Indem er den Druck in seiner Entladungsröhre allmählich verkleinerte, beobachtete er nach Anlegung einer Gleichstromhochspannung, dass das negative Glimmlicht (bei ungefähr 3 mm Hg) die Hohlkathode wie ein Wattenbäusch umgab, die Stirnfläche aber freiliess. Verkleinerte man den Druck weiter, so umgab das Glimmlicht die Hohlkathode noch fester und bei noch weiterer Druckverminderung (etwa 2 mm Hg) traten an der Kathode Schichten des negativen Glimmlichtes heraus. Bei weiterem Auspumpen (weniger als 0,538 mm Hg) verschwanden diese Schichten und es trat ein plötzlicher Sprung, der das Bild der Entladung gänzlich veränderte, ein. Die Stelle des Umschlages war für jedes Gas eine andere. Diese Erscheinungen wurden von Kost kinemathographisch festgehalten, aber weder weiter verfolgt, noch erklärt.

Gleichzeitig hat Reismann³⁾ bei der Untersuchung der Unterschiede der Polspektren im Geisslerrohr folgende Beobachtung gemacht. Bei der Oxydkathode hat sich gezeigt, dass an Stellen, wo das Platinblech eingeknickt war, intensives Kathodenstrahlbündel austrat. Nachdem R. an einer Nickelkathode eine Bohrung anbrachte, erhielt er nach Anlegung der 1000 Volt Gleichstromspannung aus dem Loch ein starkes Kathodenstrahlbündel, das sich

¹⁾ Der Druck dieser Arbeit hat sich durch äussere Umstände bis jetzt hinausgezögert.

²⁾ H. Kost, Inaug. Diss. Göttingen, 1913, auch: Phys. Zs. 22, 495, 1921.

³⁾ B. Reismann, Inaug. Diss. Münster, 1913.

mit der zweiten negativen Glimmschicht vermischt. Allmählich geriet die Kathode in helle Rotglut und das Metall begann zu verdampfen. Die Erscheinung wurde in allen Gasen beobachtet. Die Intensität der Entladung konnte durch Anbringen dieser Bohrung schätzungsweise auf das 20-fache gesteigert werden.

Etwas später (1914) fanden Bartels und Paschen¹⁾ anlässlich der Untersuchung des sog. Fowlerschen Spektrums, das nach Bohr dem Helium angehört, dass bei einer Entladungsröhre mit zylindrischer Hohlkathode, die mit Gleichstrom betrieben wurde, innerhalb der Kathode ein intensives Leuchten auftritt. Die fortgesetzten Untersuchungen von Paschen¹⁾ ergaben, dass das Fowlersche Spektrum vom Glimmlicht am Orte des Beginnes der Glimmschicht einer stationären Entladung im Helium stammt. Dieses Glimmlicht blieb bei niederem Gasdrucke auf das Innere der zylindrischen Hohlkathode beschränkt und konnte durch Steigerung der Stromstärke zur bedeutenden Intensität gebracht werden. Zu diesem Zwecke konstruierte P. eine Heliumlampe mit einer kastenförmigen Kathode aus dünnem Aluminiumblech. Die innere Längsschicht des Kastens strahlte sehr intensiv nach aussen.

Auf Veranlassung von P. untersuchte Schüler²⁾ die elektrischen Eigenschaften dieser Entladungsform und zwar für den Fall einer zylindrischen Hohlkathode, die von einem Anodenzylinder umgeben war, und gleichfalls bei Benutzung des Gleichstroms. Es hat sich herausgestellt, dass bei höherem Druck das negative Glimmlicht zwischen der Anode und Kathode entstand. Bei abnehmendem Druck zog sich das negative Glimmlicht in das Innere der Hohlkathode zurück und erfüllte die Kathode in Gestalt eines konaxialen Zylinders. Der ganze Leuchtzylinder des negativen Glimmlichtes war vom schmalen Crookeschen Dunkelraum und dieser von der noch schmälern ersten Kathodenschicht umgeben. Vom positiven Leuchten war keine Spur. Mit Hilfe einer Sonde hat S. unter anderem festgestellt, dass das negative Glimmlicht fast feldfrei ist (Potentialvermehrung von der Mitte des Glimmlichtes bis an den Rand desselben betrug höchstens 1–2 Volt).

Der Schülerschen Arbeit folgte eine Arbeit von Paschen³⁾, in welcher er, diesmal mit Hilfe der zylindrischen Hohlkatode, die Spektren des einfach und zweifach ionisierten Aluminiumatoms untersuchte. Bei Anwendung des Flaschenfunken war die Lichter-

¹⁾ F. Paschen, Annalen d. Physik 50, 901, 1916.

²⁾ H. Schüler, Phys. Zs. 22, 264, 1921.

³⁾ F. Paschen, Ann. d. Phys. 71, 142 u. 537, 1923.

scheinung im Inneren der Hohlkathode etwas anders als bei Anwendung des Gleichstroms. Das Innere der Hohlkathode zeigte jetzt Lichtstreifen, die an einzelnen Punkten der Kathode entsprangen. Auch anodisches Leuchten war zu sehen. Das Leuchten in der Kathode war aber auch sehr intensiv, sodass die Aufnahmen ohne Schwierigkeiten am grossen Konkavgitter stattfinden konnten.

Im Bonner Physikalischen Institut wurde die Erscheinung des intensiven Leuchtens in der Hohlkathode von R. Frerichs verfolgt. Er brachte nämlich in einer Glasröhre eine Hohlkathode, welche die Form eines länglichen Kästchens aus geknicktem Eisenblech hatte, an. Im Inneren dieses Kästchens, das keine Deckflächen hatte, erzielte er nach Anlegung einer Gleichstromspannung bei entsprechend gewähltem Druck ein intensives Leuchten¹⁾.

Die weiteren Versuche mit der Hohlkathode von Frerichs brachten ihn auf den Gedanken, noch eine intensivere Lichtquelle herzustellen. Auf der Beobachtung von Reismann fussend, bohrte er in einen Aluminiumklotz, der als Kathode gedacht wurde, einen horizontalen Schlitz von 2×30 mm Querschnitt. Bei passendem Druck und nach Anlegung einer Hochspannung zog sich die Glimmentladung in den Kathodenschlitz zurück, gleichzeitig ein sehr intensives Licht aus dem Schlitz ausstrahlend²⁾.

Gleichzeitig wurden im Physikalischen Laboratorium der Einstein-Stiftung in Postdam die Forschungen über das Hohlkathodenphänomen von Schüler³⁾ fortgesetzt. Als Resultat dieser Forschungen entstand eine Entladungsröhre, in welcher als Kathode ein Hohlzylinder aus Messing angebracht war. Die beiden Deckflächen des Hohlzylinders waren geschlossen, die eine bis auf einen engen horizontalen Spalt, dessen Länge etwas grösser als der Radius der Zylindergrundfläche war. Ausserdem wies der Spalt an seinem unteren Eude eine quadratförmige Verbreiterung auf. Das Leuchten in dem erweiterten Teil des Spaltes war bedeutend intensiver als in dem unerweiterten.

Schüler hat ausserdem die ganze Erscheinung des Hohlkathodenleuchtens theoretisch begründet³⁾. Die Elektronen, die an der Zylinderkathode ausgelöst werden, passieren zuerst den Dunkelraum. In dem grossen Potentialgefälle desselben bekommen sie sehr grosse Beschleunigungen. Den Raum des negativen Glimmlichtes durchdringend, ionisieren sie die Gasteilchen, indem sie die

¹⁾ M. Fassbender, Zs. f. Phys. 30, 73, 1924.

²⁾ R. Frerichs, Zs. f. Phys. 35, 683, 1926.

³⁾ H. Schüler, Zs. f. Phys. 35, 323, 1926.

kinetische Energie verlieren. Einige von diesen Elektronen gelangen aber doch, ähnlich den Kathodenstrahlen, bis in den Dunkelraum. Hier bewirken sie, dass das Potentialgefälle vor der Kathode kleiner wird, was aus einer Abhandlung von G. C. Schmidt¹⁾ hervorgeht. Im Raume ausserhalb der Hohlkathode ist diese Verkleinerung des Kathodenpotentialgefälles unmöglich. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges wählt die Glimmentladung diejenige Form, die möglichst kleine Spannung erfordert, d. h. das Innere der Kathode wird bevorzugt. Dass das Leuchten in einem Schlitz der Kathode noch intensiver ist, findet seine Erklärung im Durchgang der Elektronen durch denselben. Und zwar ist die Potentialdifferenz zwischen den Schlitzbacken und dem Leuchten am Schlitz gleich der Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem negativen Glimmlicht. Bis zur Anode passieren die Elektronen noch einen kleinen Anodenfall. Also die Bedingung dafür, dass die Entladung nicht ausgeht, ist der Durchtritt der Elektronen durch den Schlitz, während die positiven Ionen entweder im Inneren der Kathode bleiben (wenn sie im Inneren entstanden sind) oder sie werden von den Aussenwänden der Kathode angezogen (wenn sie im Aussenraume entstanden sind).

Aus allen hier erwähnten Abhandlungen²⁾ ist es ersichtlich, dass das Hohlkathodenphänomen sehr viele nützliche Möglichkeiten für die Spektralanalyse darstellt. Es lag deshalb nahe, eine systematische Untersuchung zunächst der verschiedenen Gasspektren mit Hilfe einer solchen Hohlkathode durchzuführen. Das ist auch der Zweck der vorliegenden Arbeit.

II. HILFSMITTEL.

a) Der Spektrograph.

Sämtliche photographische Aufnahmen wurden mit einem festarmigen mittleren Hilgerschen Quarzspektrographen angefertigt. Vor dem Spalt des Apparates befand sich eine Projektionslinse aus Quarz, die das vom Schlitz der Hohlkathode ausgehende Licht auf den Spalt des Spektrographen kondensierte. Unmittelbar vor dem Spalt des Apparates war eine verschiebbare Blende ange-

¹⁾ G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 12, 651, 1903.

²⁾ Auch G. Cario (s. G. Holland, Zs. f. wiss. Phot. 23, 342, 1925) benutzte bei der Aufnahme der negativen Sauerstoffbanden eine Hohlkathode. Sie bestand aus einem offenen Aluminiumzylinder von 70 mm Länge, 35 mm Durchmesser und 5 mm Wandstärke.

bracht, die neben der Aufnahme des zu untersuchenden Spektrums auch diejenige des Vergleichsspektrums gestattete.

Die Helligkeit des Spektrographen war recht befriedigend. In ungefähr 10 Sekunden erhielt ich ein vollaurexponiertes Spektrum des Kupferbogens von 3 Ampère Stromstärke.

Über die Dispersion des Spektrographen als Funktion der Wellenlänge gibt die folgende Tabelle Auskunft:

Im Gebiete λ	2200—2300	Å. E.	entspricht 1 mm ca.	6 Å. E.
"	"	2300—2400	"	7
"	"	2400—2600	"	10
"	"	2600—2800	"	12
"	"	2800—3000	"	14
"	"	3000—3200	"	18
"	"	3200—3400	"	20
"	"	3400—3600	"	28
"	"	3600—3800	"	33
"	"	3800—4200	"	40
"	"	4200—4400	"	50
"	"	4400—5000	"	65
"	"	5000—5300	"	90
"	"	5300—5800	"	100

b) Die Entladungsröhre.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde von mir eine kugelförmige Glasröhre (Abb. 1.) von 22 cm Durchmesser benutzt. In der Röhre befand sich oben ein Schliff, durch den die Kathode eingeführt wurde. Unten sass die Glaskugel mit einem weiten Schliff auf der evakuierenden Pumpe. Durch etwas engeren Schliff, der seitlich an der Röhre angebracht war, wurde die Anode eingeführt, sodass die beiden Elektroden nicht übereinander standen, sondern miteinander einen stumpfen Winkel bildeten. Ein seitliches Ansatzrohr trug ein mit Siegelack aufgeklebtes Fenster aus Quarz, durch welches das Licht vom Kathodenschlitz direkt auf den Spalt des Quarzspektrographen abgebildet wurde. Dem Quarzfenster gegenüber auf der anderen Seite der Röhre befand sich ein Ansatzrohr mit einem Schliff, an den die Gefässe, wo die Gase hergestellt wurden, sowie die Trockengefässe angeschlossen wurden. Die käuflichen und gebrauchsfertigen Gase wurden in die Röhre durch das erwähnte Leyboldsche Nadelventil, das ein sehr langsames Nachströmen der Gase ermöglichte, eingeführt. Mit Hilfe dieses Nadelventils konnte ich immer den in der Röhre herrschenden Druck fest-

stellen, wenn das betreffende Gas durch dasselbe in die Röhre eingeführt wurde.

c) Die Elektroden.

Die beiden Elektroden wurden in die Röhre durch besondere Schliffe eingeführt. Die Anode wurde durch einen Kupferstab gebildet. Die Kathode bestand aus einem Aluminiumzylinder von 5 cm Höhe und 2,5 cm Durchmesser. Sie enthielt einen Schlitz von 30 x 4 mm Querschnitt. Die Zuführungen zur Kathode und Anode waren aus Messing gemacht. Sie waren doppelwändig und ermöglichten dadurch die dauernde Kühlung mit fließendem Wasser nicht nur der Zuführungen selbst, sondern auch des massiven Aluminiumzylinders. Der dauernden Kühlung ist es zu verdanken, dass man die Röhre studenlang mit Strömen bis 0,5 Ampère belasten konnte.

d) Die Stromquellen.

Als Stromquelle wurde ein hochgespannter Gleichstrom einer Dynamomaschine benutzt. Um den Übergang der Glimm- in die Bogenentladung zu verhindern, wurde parallel zu den Elektroden ein Lampenwiderstand von 1000 Ohm eingeschaltet.

Zur Erzeugung des Kupferbogenspektrums, das als Vergleichsspektrum diente, wurde Gleichstrom von 150 Volt verwandt.

e) Die Pumpen.

Als Vorvakuumpumpe wurde die rotierende Kapselpumpe von Gaede¹⁾ verwandt. Das Vakuum, das mit Hilfe dieser Pumpe erreicht wurde, betrug 2 mm Hg.

Als eigentliche Pumpe wurde von mir Gaedes Stufenpumpe aus Stahl²⁾ benutzt. Sie musste mindestens 15 Minuten vor dem Beginn der Versuche angeheizt werden, sowie ca. 30 Minuten nach dem Abstellen der Heizung mit Wasser gekühlt werden. Die elektrische Heizung hat sich als zuverlässiger erwiesen. Das Vakuum, welches mit dieser Pumpe bei ungefähr 2 mm Hg Vorvakuum erreicht wurde, war unbegrenzt.

f) Die Platten.

Die photographischen Platten für das ultraviolette Gebiet und einen Teil des sichtbaren Gebietes wurden als Gelatine-Emulsions-

¹⁾ G. Meyer, Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 753, 1907.

²⁾ W. Gaede, Zs. f. techn. Phys. 4, 365, 1923.

platten von Schleussner und für das sichtbare Gebiet als Color-Platten von Westendorp und Wehner bezogen.

Die Ausmessung der Platten geschah mit Hilfe eines Komparators, der von der Firma Gustav Heyde in Dresden stammte. Die Massstäbe dieses Komparators waren in ganze Millimeter geteilt, während die Ablesemikroskope mit einer zehnteiligen Skala versehen waren. Die scheinbare Länge dieser Skala war ein Millimeter, sodass man an dem besonders kenntlich gemachten Skalenanfangsstrich dessen Stellung zur Teilung des Massstabes rasch und sicher auf 0,01 mm ablesen konnte.

Die auf Grund dieser Ablesungen entworfene Dispersionskurve des Quarzprismas gestattete ganz bequem die Linien des zu untersuchenden Spektrums zu identifizieren.

III. DER VERLAUF DER ENTLADUNG.

Nachdem die Glaskugel leer gepumpt und die Hochspannung an die Elektroden angelegt wurde, wurde das Leyboldsche Nadelventil so weit geöffnet, bis der in der Röhre herrschende Druck mehr als 10^{-5} mm Hg und weniger als 10^{-4} mm Hg betrug. In diesem Augenblick wurde die ganze Glaskugel bis an die Wände mit einem sehr schwachen Lichte erfüllt (Abb. 2.). Die Klemmenspannung, die in diesem Moment abgelesen wurde, betrug 900—1000 V, die Stromstärke 30—40 mA. Die Kathode blieb vollständig dunkel, an der Anode zeigten sich von Zeit zu Zeit kleine, sehr helle Punkte. Schloss man in diesem Stadium das Nadelventil, so wurde das Licht in der Glaskugel immer dunkler und dunkler, um schon nach paar Sekunden vollständig zu erlöschen. Durch die Röhre floss kein Strom mehr.

Wurde durch das nochmalige Öffnen des Nadelventils der Druck in der Glasröhre auf ungefähr 10^{-3} mm Hg gebracht, so nahm die erwähnte Lichterscheinung am Umfange ab, um aber an der Helligkeit bedeutend zuzunehmen (Abb. 3.). Dementsprechend stieg die Stromstärke auf 100 bis 150 mA, die Klemmenspannung betrug in diesem Moment 850-900 Volt. Auch in diesem Stadium blieb die Kathode dunkel, die Lichtflecke an der Anode wurden häufiger und heller.

Vergrösserte man den Zufluss des Gases noch weiter, sodass der Druck im Inneren der Glasröhre bis auf 10^{-1} mm Hg stieg, so änderte sich plötzlich die Form der Entladung. Die Lichtkugel verschwand, die Glimmlichtentladung zog sich zurück in den Spalt der Kathode (Abb. 4.). Die Intensität des Lichtes wurde sehr gross,

die Kathode selbst begann schwach zu glühen, die Lichtflecke an der Anode wurden noch heller und bedeckten dieselbe dauernd in Form zwiebelartiger Gebilde. Die Stromstärke betrug ca. 350 mA, die Klemmenspannung 750–800 Volt. In diesem Stadium der Glimmentladung wurden sämtliche Aufnahmen gemacht, wobei die Stromstärke und Klemmenspannung bei verschiedenen Gasen kleine Abweichungen von den hier angegeben aufwiesen.

Wurde der Druck in der Glasröhre weiter gesteigert, so ging die Glimmentladung in die Bogenentladung über.

IV. RESULTATE.

1. Wasserdampf.

Das Gefäß mit dem destillierten Wasser wurde direkt an die Glaskugel angeschlossen. Dadurch, dass in der Röhre selbst ein sehr niedriger Druck herrschte, brauchte ich nicht das Gefäß zu erwärmen. Das Wasser verdampfte „von selbst“ und lieferte den für die Entstehung des charakteristischen Schlitzleuchtens nötigen Druck. Die Farbe des Leuchtens im Kathodenschlitz war während der Entladung rötlich bis rosa. Die Stromstärke betrug 0,28 A, die Klemmenspannung 860 Volt.

Es wurden 6 Aufnahmen gemacht mit Expositionszeiten 120, 60, 30, 15, 5 und 1 Minuten. Auf der ersten Aufnahme (Abb. 5.) erschienen am stärksten die Banden 3125, 3064, 2875, 2811 und die Linien des O II-Spektrums sowie des ersten Wasserstoffspektrums, schwächer die Banden 3021 und 2607, am schwächsten die Banden bei 3470 und 3429. Auf der letzten Aufnahme sieht man nur die Bande 3064.

2. Argon.

Dieses Edelgas entnahm ich einer Stahlflasche. Und zwar strömte das Argon, nachdem es das Trockengefäß mit Phosphorperoxyd passiert hatte, durch das Nadelventil in die Röhre hinein. Nachdem der entsprechende Druck erreicht wurde, zeigte der Kathodenschlitz viel helleres Licht, als es bei den anderen Gasen der Fall war. Deshalb brauchte ich für die Aufnahme nur 15 Minuten. Die Farbe des Spaltleuchtens war hellrosa. Die Stromstärke betrug 0,2 A, die Klemmenspannung 600 V.

Auf der Aufnahme (Abb. 6.) sieht man deutlich sämtliche Funkenlinien des Argons (blaues Spektrum), nebenbei auch die stärksten Linien des Argonbogenspektrums (rotes Spektrum).

Als Verunreinigung tritt Wasserdampf und Luft auf.

3. Sauerstoff.

Sauerstoff wurde bei meinen Aufnahmen entweder einer Stahlflasche entnommen oder durch Erhitzen des Kaliumpermanganats gewonnen. In beiden Fällen wurde er mit Hilfe des Phosphorpentoxyds getrocknet und, im ersten Falle durch das Nadelventil, im zweiten durch das seitlich angebrachte Ansatzrohr in die Entladungsröhre eingeführt. Nachdem die Entladung sich in den Spalt der Kathode zurückgezogen hat, wies derselbe ein ziemlich helles Leuchten auf. Die Farbe des Leuchtens war gelblich-weiss, wobei weiss überragte. Die Stromstärke, bei der die Aufnahmen gemacht wurden, betrug 0,3 A, die Klemmenspannung 950 V. Die Zeit der Aufnahmen belief sich auf 120, 60, 30, 10 und 5 Minuten.

Auf den Platten erschien am stärksten sog. elementares Linien- sowie das Compoundspektrum des Sauerstoffs, schwächer die negativen Banden im sichtbaren Gebiet, sehr schwach die ultravioletten Banden. Von den Banden, die Runge¹⁾ gefunden hat, konnte ich keine einzige feststellen. Als Verunreinigung ist nur Wasserdampf zu erwähnen.

4. Ammoniak.

Dieses Gas gewann ich in der Weise, dass ich den käuflichen, stark konzentrierten Salmiakgeist in einem Entwicklungsgefäss verdampfen liess und nach der Trocknung das fertige Ammoniak direkt in die Glasröhre einführte. Genau wie das Wasser verdampfte der Salmiakgeist sehr schnell infolge des sehr geringen Druckes, der in der Glasröhre herrschte. Die Farbe des Leuchtens im Spalt war grau-bläulich, die geringste Menge der zugeführten Luft machte sich in der Aenderung der Farbe bemerkbar, und zwar wurde der graue Farbenbestandteil durch einen schwachvioletten ersetzt. Die Stromstärke, die nach Zurückziehung des Leuchtens in den Spalt abgelesen wurde, betrug 0,2 A, die Klemmenspannung 860 V. Es wurden zwei Aufnahmen gemacht und zwar mit Belichtungszeiten von 60 und 15 Minuten.

Auf der Platte (Abb. 7.) erscheinen am stärksten die negativen Stickstoffbanden und die zweite positive Gruppe der Stickstoffbanden, das erste Wasserstoffspektrum und die β -Bande²⁾ (bei

¹⁾ C. Runge, *Physica* 1, 254, 1921.

²⁾ J. M. Eder, *Denkschr. Wien. Akad.* 60, 1—24, 1893, ferner: Eder und Valenta, *Atlas typischer Spektren*, Text S. 10, Wien 1911 sowie: A. Fowler and C. C. L. Gregory, *Phil. Trans., A*, 218, 351, 1919.

3360 I. Å.) des Ammoniaks. Etwas schwächer erscheinen das zweite Wasserstoffspektrum, das Bogen- und Funkenspektrum des Stickstoffs sowie die stärksten Linien der α -Bande¹⁾ des Ammoniaks. Sehr schwach sind auf der Platte die ultravioletten Cyanbanden. Als Verunreinigung tritt Wasserdampf auf.

5. Luft.

Nachdem die Luft mit Hilfe des Phosphorpentoxyds und der konzentrierten Schwefelsäure getrocknet wurde, wurde sie durch das Nadelventil in die Glaskugel hineingelassen. Die Farbe des Spaltleuchtens war violett-bläulich. Die Stromstärke betrug 0,3 A, die Klemmenspannung 900 V. Die Belichtungszeit belief sich auf 30 und 15 Minuten.

Auf der Platte (Abb. 8. und 9.) erscheinen am stärksten die negativen Stickstoffbanden, ferner I. und II. positive Gruppe derselben und das Linienspektrum der Luft, d. h. ihrer Bestandteile: des Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs. Schwächer sind die ultravioletten NO-Banden, kaum sichtbar die ultravioletten Cyan- und Kohlenstoffbanden. Trotz der sorgfältigen Trocknung konnten die Wasserdampfbanden nicht zum Verschwinden gebracht werden.

6. Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Kohlenoxyd wurde ziemlich bequem aus Ameisensäure und Schwefelsäure gewonnen. Die käufliche Kohlensäure stand mir in Bomben zur Verfügung. Beide Gase wurden mit Hilfe des Phosphorpentoxyds getrocknet und erst dann durch das Nadelventil in die Glaskugel hineingelassen. Die Farbe des Spaltleuchtens war bei Verwendung des Kohlenoxyds bläulich-weiss, bei Verwendung der Kohlensäure überwog aber stark die blaue Farbe. Das Leuchten war sehr intensiv, sodass ich schon nach 2 Minuten Belichtungszeit im sichtbaren Gebiet sowie in dem angrenzenden Teil des ultravioletten Gebietes vollausexponierte Aufnahmen erhielt. Die Stromstärken, bei denen die Aufnahmen gemacht wurden, betragen 0,3 A, die Klemmenspannungen 860 Volt.

Auf den beiden Aufnahmen erscheinen fast dieselben Linien und Banden. Nur die Intensität einiger von ihnen ist auf den beiden Aufnahmen verschieden. Und zwar erscheinen im CO-Spektrum stärker: III. und IV. positive Gruppe von Deslandres, vio-

¹⁾ J. M. Eder, l. c., ferner: Eder und Valenta, l. c. sowie: W. B. Rimmer, Proc. Roy. Soc., A, 103, 696, 1923.

lette Cyanbanden und sog. Kohlenoxydspektrum (Ängström'sche Banden oder II. positive Gruppe von Deslandres) sowie ein neues Bandensystem von Baldet-Johnson¹⁾. Im CO₂-Spektrum sind diese Banden sehr schwach. Dagegen erscheint die II. negative Gruppe von Deslandres viel stärker, als im CO-Spektrum. Ziemlich gleiche Intensitäten besitzen in beiden Spektren I. negative Gruppe von Deslandres, Kometenschweifspektrum, das Linienpektrum des Kohlenstoffs sowie H- und K-Banden²⁾ des Kohlenstoffs.

ZUSAMMENFASSUNG.

Aus der vorliegenden Arbeit ergibt sich folgendes:

1. Die von mir benutzte Anordnung eignet sich gut für Aufnahmen der Linienspektren im allgemeinen, insbesondere aber der Funkenspektren folgender Gase: Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenstoff. Die grosse Intensität des Spaltleuchtens der Kathode ermöglicht ausserdem bequeme Aufnahmen bei grosser Dispersion. Weniger Aussichten haben die Aufnahmen der Funkenspektren des Kathodenmaterials.

2. Meine Anordnung eignet sich aber noch besser für Aufnahmen der Bandenspektren folgender Gase: Wasserdampf, Stickstoffoxyd, Ammoniak, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Besonders für die beiden letzten Gase liegen die Aussichten einer genauen Analyse ihrer Banden mit Hilfe der von mir benutzten Glasröhre sehr günstig.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Bonn auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Konen ausgeführt. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle für sein stets förderndes Interesse, das er meiner Arbeit und meinen Studien entgegenbrachte sowie für das stets bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.



¹⁾ F. Baldet, C. R. 178, 1525, 1924 sowie: L'astronomie, Paris, 38. 444, 1924. R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc., A, 108, 343, 1925.

²⁾ A. S. Ganesan, Nature 118, 842, 1926.

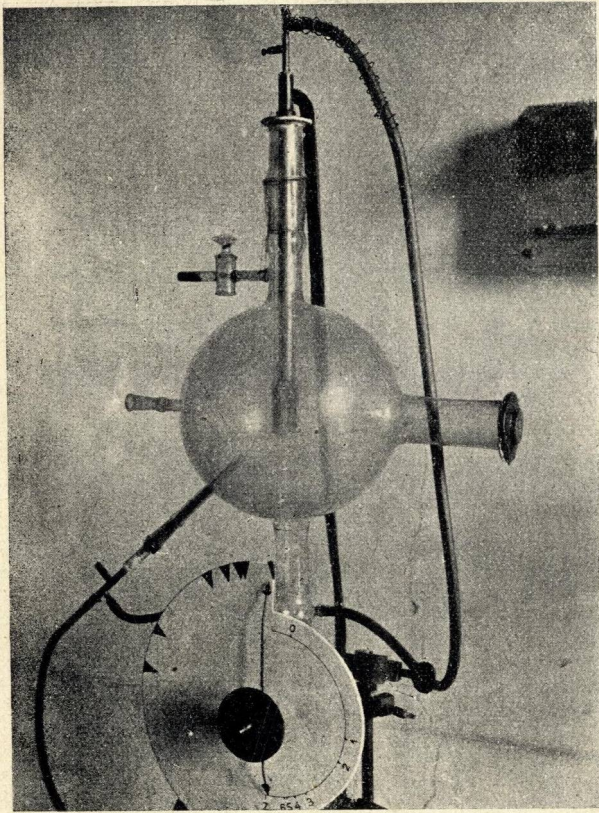


Abb. 1.

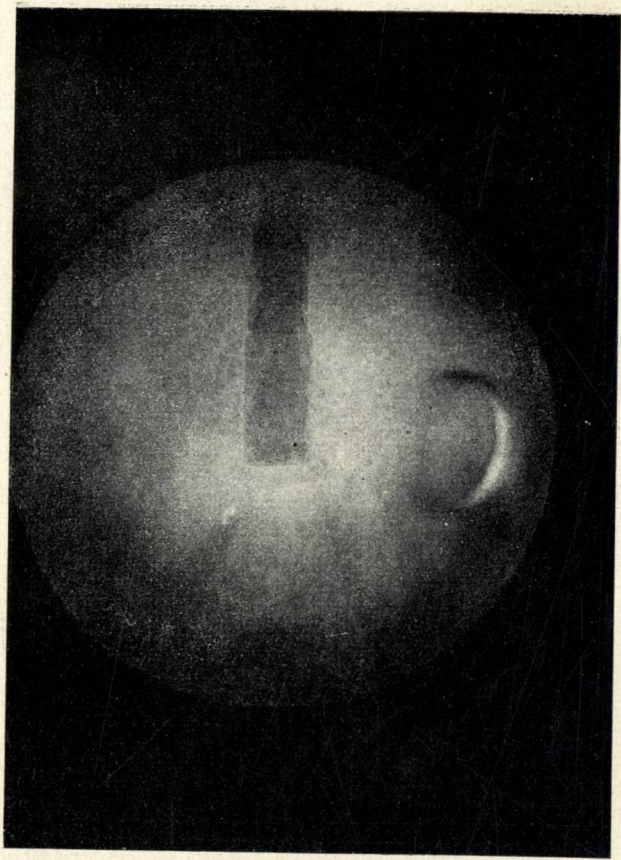


Abb. 2.

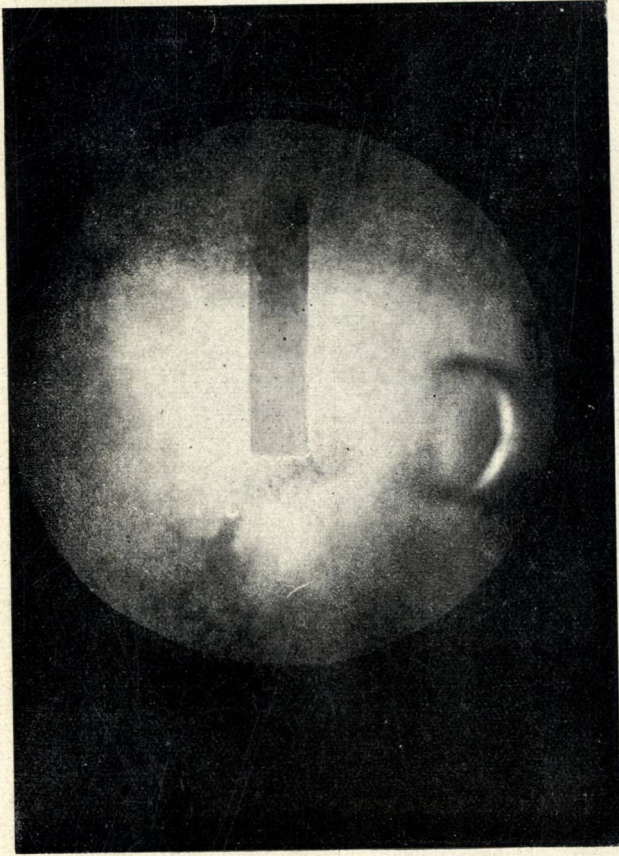
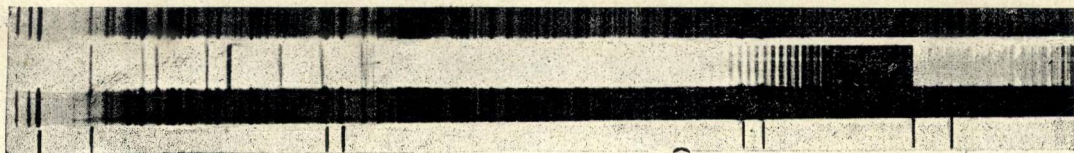


Abb. 3.



5108 Å. E.

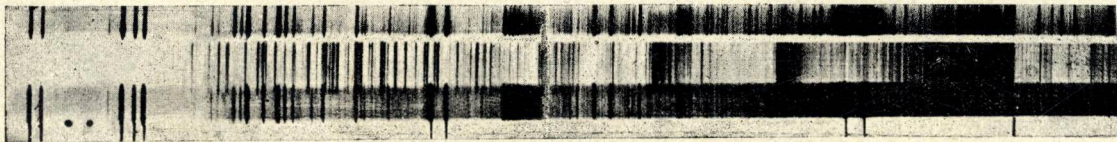
H_β

4063 Å. E.
4023 Å. E.

3274 Å. E.
3248 Å. E.

3064 Å. E.
3027 Å. E.

Abb. 5. Wasserdampfspektrum zw. 3000 Å.E. und 5200 Å.E./mittl. Streifen/
mit Kupferbogenspektrum als Vergleichsspektrum /d.ob. und unt. Streifen/.



5782 Å. E.
5700 Å. E.

5278 Å. E.
5153 Å. E.
5108 Å. E.

4063 Å. E.
4023 Å. E.

3274 Å. E.
3248 Å. E.

3064 Å. E.

Abb. 6. Argonspektrum zwischen 3000 Å.E. und 5700 Å.E./mittl. Streifen/.

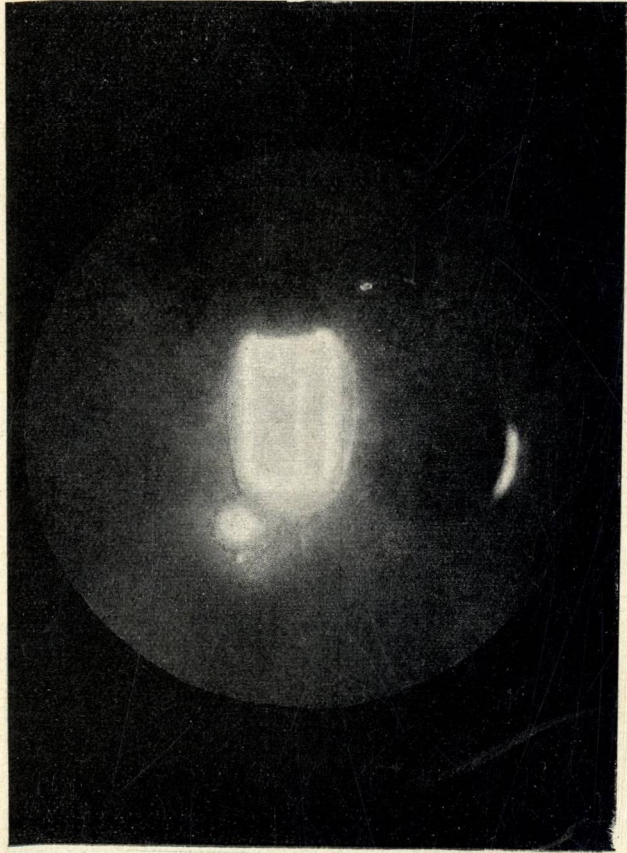
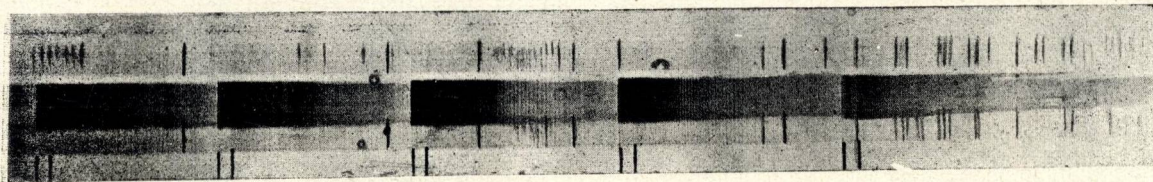


Abb. 4.



2721 Å.E.
2712 Å.E.

2594 Å.E.
2580 Å.E.

2477 Å.E.
2470 Å.E.

2369 Å.E.
2362 Å.E.

2268 Å.E.
2262 Å.E.

Abb. 9. Ultraviolette NO-Banden im Luftspektrum /mittl. Streifen/.

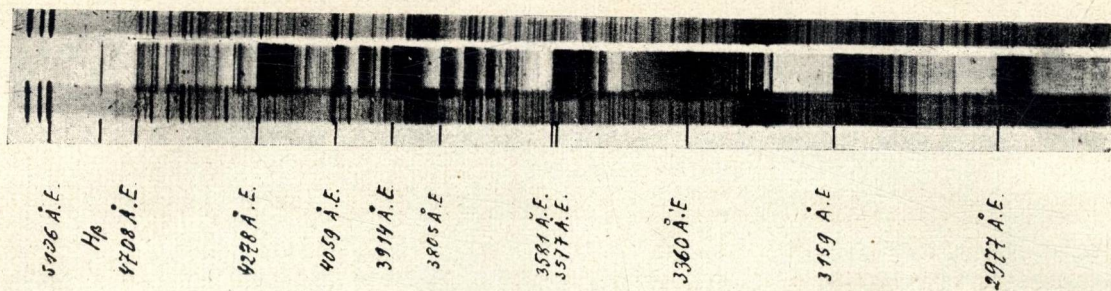


Abb. 7. Ammoniakspektrum zw. 2900 Å.E. und 5100 Å.E./mittl. Streifen/.

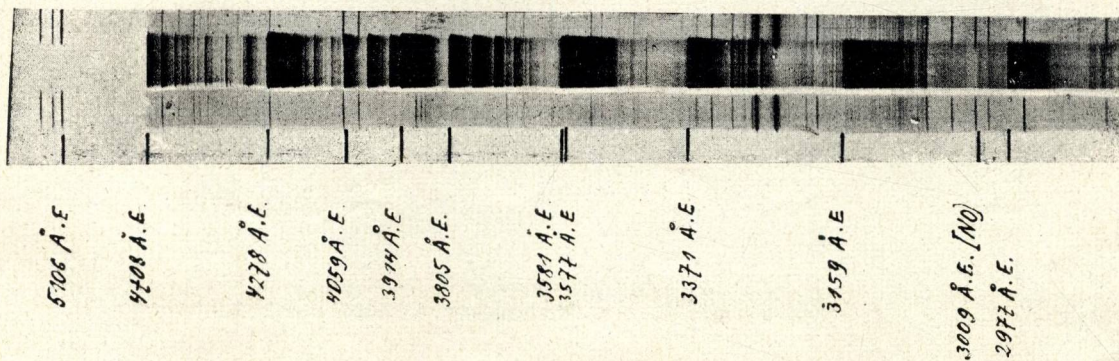


Abb. 8. Luftspektrum zw. 2900 Å.E. und 5100 Å.E./mittl. Streifen/.

Особливі функції дійсного аргументу.

ВСТУП.

Наука про функції, це наука давна, так давна як давна є історія математичної думки. А примітивна і інтуїтивна ідея функційної залежності зродилася в свідомості організмів ще раньше. Коли будемо в розвитку органічної свідомості шукати того моменту, коли органічна істота не могла вже в боротьбі за існування обійтися без інтуїтивного пізнання залежності одної величини від другої, то мусимо сягнути думкою далеко взад, у часи, коли ще не було людини на нашій ґлобі. Коли звіря напружало м'язи, щоби перескочити перешкоду в утечі, то мусіло вже на дні його свідомості лежати здобуте досвідом представлення залежності величини потрібної напруги від висоти перешкоди. Ідея функції зродилася в організмі разом із його свідомістю як один із важних чинників у боротьбі за існування, як важний мотор органічної еволюції.

Поняття функції було необхідне в техніці щоденного життя первісної людини. Колиж старинні Греки сотворили екзактну науку, то очевидно поняття функції стало центральним поняттям не тільки в математиці, але також у всіх природописних науках, бо кожний закон природи, то функційна зв'язь межі величинами.

В історії нової математики розвивалося поняття функції поступово і поволи, заки дійшло до свого нинішнього найзагальнішого означення. Обмежимося тут тільки до однозначної функції дійсного аргументу. Leibniz і Bernoulli дають тільки поодинокі приклади таких функцій, як напр. степені і гоніометричні функції. Щойно в XVIII-ому віці стрічаємо загальніші означення поняття функції. Euler називає функцією кожний „аритметичний вираз“, як напр. x^n , $\lg x$, $\sin x$. На іншому місці означує він функцію через графічний образ. Lagrange обмежився

до т. зв. аналітичних функцій (що їх можна представити при допомозі степенного ряду), а Fourier звернув знову увагу на геометричне означення Euler'a.

Dirichlet означає поняття функцій в такий спосіб: у називаємо функцією змінної величини x , коли подане в правилі, що кожній вартості величини x припорядковує якусь точно означену вартість величини y . Є це найзагальніша і нині класична дефініція поняття функції дійсного аргументу.¹⁾ Тому одначе, що про таку найзагальнішу функцію мало можна сказати, мусіли математики XIX-го віку обмежуватися до функцій, що мали якісь спеціальні властивості, а передовсім до функцій суцільних, що їх точне означення подали Cauchy і Heine.

Довгі літа здавалося, що суцільні функції є прості в своїй будові і що вже сама інтуїція вказує на деякі прості висновки відносно їх властивостей. Аж суцільна функція Weierstrass'a, що не має в ніякій точці похідної, показала нам, що інтуїція не дає математиці ніяких висновків із точних логічних означень, та що логічна аналіза наукових понять веде не раз до висновків інтуїтивно незрозумілих і парадоксальних. Від часу Riemann'a й Weierstrass'a саме такі дивні функції з особливими властивостями зачали інтересувати математиків. Пізніше найдено ще інші типи функцій з дивовижними прикметами і такі „анормальні“ функції стали предметом спеціального зацікавлення і глибоких дослідів.

Мною задачею буде зібрати такі особливі функції, описати їх властивості і дати таким способом систематичну збірку інтересних дослідів порозкиданих у журналах на протязі майже цілого століття. Притім очевидно прийдеться мені прикласти до давних думок нові вимоги математичної точности та пристосувати поняття й методи найновіших здобутків теорії функцій до давних прикладів. Очевидно требаби писати великі томи, щоби дати повний образ дослідів тих „тератологічних“ творів математичної думки, тому мушу обмежитися з конечности до поодиноких прикладів найважніших типів особливих функцій. Здається мені, що моя робота буде корисна щонайменше для тих, що студіюючи математику схотять переконатися, що інтуїція може бути в математиці необхідним геврестичним чинником, але теорему доказувати можна тільки при допомозі логічної дедукції з прийнятих аксіомів і дефініцій.

¹⁾ Ще загальніші функції дістаємо, коли множинам припорядковуємо множини.

Та ще один мотив спонукав мене до наміченої роботи. Геніяльні концепції G. Cantor'a дали нам нову математичну дисципліну, а саме теорію множин. Теорія множин дала нам не тільки глибокі досліді філософічних основ математики, але й у всіх майже спеціальних математичних науках дала вона нові поняття і методи, нові проблеми й теореми. І саме теорія функцій дійсного аргументу стала головною доменею приложення вислідів теорії множин. Теорія множин збогатила нечувано зміст цієї науки і вистане порівнати підручники другої половини XIX-го віку (напр. Dini) з найновішими підручниками (Carathéodory, Hahn), щоби побачити ту непроглядну кількість нових проблем, що їх уможливила теорія множин застосована до дослідів над властивостями поняття функції. Нова теорія функцій дійсного аргументу дала нам приклади спеціальних функцій з такими особливими і давними прикметами, що про їх можливість не могли навіть подумати математики XIX-го століття.

Мало ще досі робіт з області теорії множин можна знайти в українській математичній літературі. Може зібраних тут мною кілька прикладів її приложень причиниться до викликання заінтересовання цією новою наукою, що змінила істотно і форму і зміст цілої математичної аналізи.

I.

МІРА Й ІНТЕГРАЛИ LEBESGUE'А.

1. Щоби уможливити лектуру нашої роботи тим, що не займалися ще докладніше приложеннями теорії множин у теорії функцій дійсного аргументу, подаю в I. розділі найважливіші дефініції і теореми (без доказів), що відносяться до поняття міри множини і найважливіші відомости про інтегралі Lebesgue'а. Для наших цілей вистане обмежитися до лінійних множин, зн. до множин, що є частинами множини дійсних чисел.

2. Множину чисел x , що справджують нерівності $a < x < b$, будемо називати розімкненим інтервалом і будемо його зазначувати знаком (a, b) . Числа a і b будемо називати (a лівим, b правим) кінцями інтервалу (a, b) .

Множину точок x , що справджують нерівність $a \leq x \leq b$, називаємо замкненим інтервалом і зазначаємо знаком $\langle a b \rangle$. Числа a і b є кінцями того замкненого інтервалу.

При допомозі формули $a \in A$ зазначається, що елемент a належить до множини A .

Пишемо $a \notin A$, коли a не є елементом множини A .

Коли множина A є частиною множини B , значить, коли кожний елемент множини A є елементом множини B , тоді пишеться $A \subset B$.

Множина $S = \sum_i A_i$ називається сумою множин A_i , коли кожний елемент множини S є елементом щонайменше одної з множин A_i і коли кожна множина A_i є частиною множини S . Коли кількість доданків є скінчена або счислена, тоді будемо також писати:

$$S = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \sum_{i=1}^n A_i,$$

$$S = A_1 + A_2 + A_3 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} A_i.$$

Множину $D = \prod_i A_i$ називаємо добутком множин A_i , коли кожний елемент множини D є елементом кожної множини A_i і коли кожний елемент, що належить до кожної множини A_i , є елементом множини D . Коли кількість чинників є скінчена або счислена, будемо також писати:

$$D = A_1 A_2 \dots A_n = \prod_{i=1}^n A_i,$$

$$D = A_1 A_2 A_3 \dots = \prod_{i=1}^{\infty} A_i.$$

Множину $R = A - B$ називаємо різницею множин A і B , коли R складається з усіх таких елементів, що є елементами множини A , але не є елементами множини B .

Коли $A \subset B$, то множину $R = B - A = A^B$ називаємо доповненням множини A до множини B .

Множину всіх дійсних чисел будемо ідентифікувати з множиною точок простої, так, що будемо казати „число x “ або „точка x “.

Множину всіх дійсних чисел будемо все зазначувати літерою C , а доповнення множини A до множини C будемо називати коротко доповненням множини A . Отже множина A^C є то множина всіх дійсних чисел, що не є елементами множини A .

Множина A називається обмежена, коли є таке число $M > 0$, що абсолютна вартість кожного числа, що належить до A ,

є менша від M . Отже множина A є обмежена, коли з реляції $x \in A$, виходить, що $|x| < M$.

Найбільше з усіх чисел, що не є більші від жадного числа обмеженої множини A , називається долішною границею множини A . Коли число a є долішною границею множини A , то будемо писати $a = \inf A$.

Аналогічно називаємо число b горішною границею обмеженої множини A , коли b є найменше з усіх чисел, що не є менші від жадного числа обмеженої множини A і пишемо тоді: $b = \sup A$.

Число x називаємо точкою скупчення множини A , коли в кожному розімкненім інтервалі, в котрім лежить точка x , лежить ще щонайменше одна інша точка, що належить до множини A .

Множину A^d всіх точок скупчення множини A називаємо похідною множини A .

Множина A називається

- замкнена, коли $A^d \subset A$,
- в собі густа, „ $A \subset A^d$,
- завершена, „ $A^d = A$.



Точку a називаємо середовою точкою множини A , коли є такий розімкнений інтервал, що містить у собі точку a і кожна точка того інтервалу належить до множини A . Множина A називається розімкнена, коли кожна її точка є її середовою точкою.

Точку a називаємо околишною точкою множини A , коли вона є середовою точкою доповнення множини A .

Кожна точка, що не є ані середовою, ані околишною точкою множини A , називається межевою точкою тої множини. Множину всіх межевих точок множини A називаємо обмеженням множини A . Обмеження позначуємо знаком A^f . Множина A^f може очевидно складатися з таких точок, що належать до A , і з таких, що не належать до A .

Множину A^r називаємо замкненням множини A , коли A^r складається з усіх точок, що належать або до A або до похідної множини A . Маємо очевидно: $A^r = A + A^d$.

Множина A є густа відносно множини B коли $B \subset A^r$. Остання реляція каже, що в кожному інтервалі, що обіймає якунебудь точку множини B , міститься щонайменше одна точка множини A . Коли крім того є ще $A \subset B$, то кажемо що A є густа в B .

Множина A називається негуста, коли вона не є густа в жаднім розімкненім інтервалі.

3. Нехай обмежена множина A міститься ціла в якимсь інтервалі $I = (a, b)$. Поділім інтервал I на скінчену кількість

інтервалів $\{i_n\}$ так, щоби максимум довжин інтервалів i_n було число μ . Зазначім літерою m'_μ суму довжин усіх тих інтервалів i_n , що є частинами множини A , а літерою M'_μ суму довжин усіх тих інтервалів i_n , що містять в собі (в середині або на кінцях) точки множини A . Jordan доказав, що коли число μ наближується до нуля, то числа m'_μ і M'_μ наближуються до точно означених границь.

$$\text{Зазначім: } m'(A) = \lim_{\mu \rightarrow 0} m'_\mu, \quad M'(A) = \lim_{\mu \rightarrow 0} M'_\mu.$$

Число $m'(A)$ називаємо середовою мірою Jordan'a або середовою мірою (J) множини A , а число $M'(A)$ околишньою мірою Jordan'a або околишньою мірою (J) множини A .

Коли маємо $m'(A) = M'(A) = J(A)$, то кажемо, що множина A є мірна в сенсі Jordan'a, або мірна (J). Число $J(A)$ називається тоді мірою (J) множини A .

4. Накриємо тепер множину A скінченою або счисленою кількістю розімкнених інтервалів так, щоби кожна точка множини A лежала щонайменше в однім із тих інтервалів. Коли будемо накривати множину A різними системами інтервалів, то сума довжин Δ усіх інтервалів даної системи буде мати в загальнім випадку для різних систем різні вартости. Долішню границю чисел Δ називаємо околишньою мірою Lebesgue'a множини A і зазначаємо її знаком $M(A)$. Коли якийсь інтервал (J) накриває цілу множину A , то число $m(A) = M(J) - M(J - A)$ називаємо середовою мірою Lebesgue'a множини A .

Коли є $m(A) = M(A) = L(A)$, то число $L(A)$ називаємо мірою Lebesgue'a або коротко мірою множини A і тоді множина A називається мірна в сенсі Lebesgue'a або коротко мірна.

Кожний інтервал є очевидно мірний і його міра є ідентична з його довжиною.

Можна доказати наступну теорему:

Т. I.) Коли мірна множина A є сумою скінченої або счисленої кількості мірних множин A_n , таких, що не мають спільних точок, то міра множини A є сумою мір усіх множин A_n .

Значить, коли $A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots$

$$i \quad A_m \cdot A_n = 0 \quad \text{для } m \neq n,$$

то: $L(A) = L(A_1) + L(A_2) + L(A_3) + \dots$

Аналогічна теорема для міри Jordan'a є правдива лише для скінченої кількості доданків і то є найістотніша різниця між мірами Jordan'a і Lebesgue'a.

Lebesgue зазначає знаком $E [a < f(x) < b]$ множину всіх

чисел x , що для них вартости функції $f(x)$ лежать межі числами a і b .

Функція $f(x)$ називається мірна, коли для якихнебудь чисел a і b множина $E[a < f(x) < b]$ є мірна.

Можна доказати, що функція $f(x)$ є мірна тоді і тільки тоді, коли множина $E[a < f(x)]$ є мірна для кожної вартости числа a .

Т. П.) Коли $f_n(x)$ є поступом мірних функцій і існує $f(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x)$, то функція $f(x)$ є також мірна.

Нехай функція $f(x)$ буде обмежена і мірна в замкненім інтервалі $\langle a, b \rangle$. Нехай буде g долішньою, а G горішнюю границею вартостей тої функції в інтервалі $\langle a, b \rangle$ отже:

$$g = \inf f(x), \quad G = \sup f(x), \quad a \leq x \leq b.$$

На інтервалі $\langle a, b \rangle$ положім точки l_0, l_1, \dots, l_n так, щоби:

$$g = l_0 < l_1 < l_2 < \dots < l_{n-1} < l_n = G.$$

Напишім тепер такі суми:

$$\sigma = \sum_{i=0}^n l_i L \{ E [l_i \leq f(x) < l_{i+1}] \},$$

$$\Sigma = \sum_{i=0}^n l_i L \{ E [l_{i-1} < f(x) \leq l_i] \}.$$

Межі точки l_i вставляймо нові точки так, щоби максимум найбільшого з інтервалів $l_i - l_{i-1}$ маліло до нуля. Тоді суми σ ростуть, а Σ маліють і їх різниця наближується до нуля. Отже σ і Σ мають спільну границю, що її називаємо інтегралом Lebesgue'a функції $f(x)$ і зазначаємо знаком:

$$\int_a^b f(x) dx$$

Коли функція $f(x)$ не є обмежена в інтервалі $\langle a, b \rangle$, то поділім цілу просту точками l_i так, щоби було:

$$1) \dots l_{-3} < l_{-2} < l_{-1} < l_0 < l_1 < l_2 < l_3 < \dots$$

$$2) \lim_{i \rightarrow \infty} l_{-i} = -\infty, \quad \lim_{i \rightarrow \infty} l_i = +\infty$$

$$3) l_i - l_{i-1} < \varepsilon \quad \text{для } i = 0 \pm 1, \pm 2, \dots$$

Напишім тепер суми:

$$\sigma = \sum_{i=-\infty}^{+\infty} l_i L\{E[l_i \leq f(x) < l_i + 1]\},$$

$$\Sigma = \sum_{i=-\infty}^{+\infty} l_i \cdot L\{E[l_{i-1} < f(x) \leq l_i]\}.$$

Коли суми σ і Σ є для $\varepsilon \rightarrow 0$ збіжні, то мають спільну границю, що її називаємо інтегралом Lebesgue'а функції $f(x)$ і значуємо знаком $\int_a^b f(x) dx$.

Коли $f(x)$ є обмежена, то інтеграл все існує, а коли $f(x)$ не є обмежена, то суми σ і Σ можуть бути розбіжні і нема інтеграла. Коли $\int_a^b f(x) dx$ існує, то кажемо, що $f(x)$ є інтегровальна в розумінні Lebesgue'а.

Подану нами дефініцію інтегралів необмежених функцій, можна очевидно прикласти тільки до таких функцій, що є в кожній точці скінчені. Коли множина точок, у яких $f(x) = \pm \infty$, має міру Lebesgue'а рівну нулеві, то можна поширити нашу дефініцію і на такі функції, що є в тих точках нескінчені. Кажемо тоді, що коли $LE[f(x) = \pm \infty] = 0$, то обчислюємо суми σ і Σ так, начеби в точках множини $E[f(x) = \pm \infty]$ було $f(x) = 0$.

Коли однак $LE[f(x) = \pm \infty] > 0$, то функція $f(x)$ не є інтегровальна в розумінні Lebesgue'а.

Т. III.) Коли дві функції $f_1(x)$ і $f_2(x)$ є інтегровальні¹⁾ в інтервалі $\langle a, b \rangle$ і коли міра множини точок, що в них є $f_1(x) \leq f_2(x)$, є нулем, то маємо:

$$\int_a^b f_1(x) dx = \int_a^b f_2(x) dx.$$

Т. IV.) Коли функція $\varphi(x)$ є інтегровальна в інтервалі $\langle a, b \rangle$, а функція $f(x)$ є в тім інтервалі обмежена і мірна, і коли в тієї самій точці не є ніколи $\varphi(x) = \pm \infty$ і $f(x) = 0$, то добуток $\varphi(x) \cdot f(x)$ є інтегровальний в $\langle a, b \rangle$.

Т. V.) Коли функції $f_1(x)$, $f_2(x)$, $f_3(x)$, ... є інтегровальні в інтервалі $\langle a, b \rangle$ і коли для кожного натурального числа n є

$$|f_n(x)| \leq \varphi(x),$$

де $\varphi(x)$ є функція інтегровальна в $\langle a, b \rangle$, то маємо:

¹⁾ Будемо казати коротко „інтегровальний“ замість „інтегровальний в розумінні Lebesgue'а“. Замість „інтегровальний в розумінні Riemann'а“, будемо казати „інтегровальний R.“

$$\int_a^b \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) dx \leq \lim_{n \rightarrow \infty} \int_a^b f_n(x) dx \leq \overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \int_a^b f_n(x) dx \leq \\ \leq \int_a^b \overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} f_n(x) dx.$$

Коли поступ $\{f_n(x)\}$ є збіжний, то маємо:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_a^b f_n(x) dx = \int_a^b \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) dx.$$

Т. VI.) Коли функції $f_1(x), f_2(x), f_3(x), \dots$ є скінчені і інтегрувальні в інтервалі $\langle a, b \rangle$ і коли поступ $\{f_n(x)\}$ є в тім інтервалі рівномірно збіжний, то функція $f(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x)$ є інтегрувальна і маємо:

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_a^b f_n(x) dx.$$

Т. VII.) Коли функція $f(x)$ є в інтервалі $\langle a, b \rangle$ інтегрувальна в розумінні Riemann'a, то она є також у тім інтервалі інтегрувальна в розумінні Lebesgue'a і інтеграл Lebesgue'a є рівний інтегралови Riemann'a.

В дальших розділах побачимо, що є функції інтегрувальні в розумінні Lebesgue'a, але не інтегрувальні в розумінні Riemann'a. Отже інтеграл Lebesgue'a є поширенням поняття інтегралу Riemann'a. Побачимо також, що не всі теореми, що відносяться до інтегралу Lebesgue'a, є правдиві для інтегралів Riemann'a.

II.

НЕГУСТІ ЗАВЕРШЕНІ МНОЖИНИ.

1. До конструкції деяких особливих (і найінтересніших) функцій дійсного аргументу буде нам потрібна завершена негуста множина. Прикладами таких множин займався докладніше G. Cantor¹⁾. Збудуємо таку завершену (зн. у собі густу і замкнену) і негусту (зн. в кожному довільно малім інтервалі можна найти такий інтервал, що на нім не лежить жадна точка тої множини) множину на інтервалі $\langle 0, 1 \rangle$. Буде це один із найважливіших

¹⁾ G. Cantor: Math. Annalen 21, (1883), ст. 590; Acta mathem. 2 (1883), p. 407. Ще раніше будували такі множини: A. Harnack (Math. Ann. 1882, P. du Bois-Reymond (Funktionentheorie 1882), H. J. St. Smith (Proc. London Math. Soc. 1875), V. Volterra (Giorn. di mat. 1881) і W. Veltmann (Ztschr. Math. Phys. 1882).

і найдивніших для геометричної уяви недоступних прикладів точкових множин.

Нехай множина Z складається з усіх таких чисел, що їх можна в трійковій системі числення представити формулою:

$$x = \frac{\alpha_1}{3} + \frac{\alpha_2}{3^2} + \frac{\alpha_3}{3^3} + \dots$$

де кожна цифра α_n є або нулем або двійкою.

Елементом тої множини є також н. пр. число $\frac{1}{3}$, бо можна це число представити в формі:

$$\frac{1}{3} = \frac{2}{3^2} + \frac{2}{3^3} + \frac{2}{3^4} + \dots$$

2. Щоби зрозуміти, що наша множина є негуста і завершена в інтервалі $\langle 0, 1 \rangle$, розгляньмо її геометричну будову.

На замкненім відтинку $\langle 0, 1 \rangle$ позначім розімкнений інтервал $\delta_1 = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$. Довжина того розімкненого інтервалу є $\frac{1}{3}$, а його осередок лежить в осередку інтервалу $\langle 0, 1 \rangle$. Кожна точка інтервалу δ_1 має абсцису x , що лежить в інтервалі $\frac{1}{3} < x < \frac{2}{3}$, отже кожна така абсциса представлена в трійковій системі числення має першу цифру на право від десяткової точки $\alpha_1 = 1$. Жадна точка множини Z не лежить на інтервалі δ_1 , ціла множина Z лежить на двох замкнених інтервалах $d_2 = \langle 0, \frac{1}{3} \rangle$ і $d_3 = \langle \frac{2}{3}, 1 \rangle$.

На замкненім інтервалі d_2 позначім тепер концентричний з ним розімкнений інтервал $\delta_2 = \left(\frac{1}{3^2}, \frac{2}{3^2}\right)$, а на інтервалі d_3 розімкнений інтервал $\delta_3 = \left(\frac{7}{3^2}, \frac{8}{3^2}\right) = \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3^2}, \frac{2}{3} + \frac{2}{3^2}\right)$ так, щоби оба інтервали d_2 і δ_3 були також концентричні. Довжина кожного з інтервалів δ_2 і δ_3 є $\frac{1}{3^2}$. Кожна точка інтервалів δ_2 і δ_3 має таку абсцису, що коли її представимо в трійковій системі числення, то друга цифра буде $\alpha_2 = 1$. Жадна точка інтервалів δ_2 і δ_3 не належить до множини Z , ціла та множина лежить на замкнених інтервалах:

$$d_4 = \langle 0, \frac{1}{3^2} \rangle, \quad d_5 = \langle \frac{2}{3^2}, \frac{1}{3} \rangle, \quad d_6 = \langle \frac{2}{3}, \frac{7}{3^2} \rangle, \quad d_7 = \\ = \langle \frac{8}{3^2}, 1 \rangle.$$

На кожнім із останніх чотирох замкнених інтервалів зазначуємо один із наступних розімкнених інтервалів:

$$\delta_4 = \left(\frac{1}{3^3}, \frac{2}{3^3}\right), \delta_5 = \left(\frac{2}{3^2} + \frac{1}{3^2}, \frac{2}{3^2} + \frac{2}{3^2}\right), \delta_6 = \\ = \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3^3}, \frac{2}{3} + \frac{2}{3^3}\right), \delta_7 = \left(\frac{2}{3} + \frac{2}{3^2} + \frac{1}{3^3}, \frac{2}{3} + \frac{2}{3^2} + \frac{2}{3^3}\right).$$

Абсциса кожної точки інтервалів $\delta_4, \delta_5, \delta_6, \delta_7$ має в трійковій системі третю цифру $\alpha_3 = 1$, отже знову жадна точка множини Z не лежить на тих інтервалах, ціла та множина лежить на замкнених інтервалах d_8, d_9, \dots, d_{15} , що остануть по викиненню з відтинка $d_1 = \langle 0, 1 \rangle$ розімкнених інтервалів $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_7$. Ми зазначували все на замкненім інтервалі d_n концентричний з ним розімкнений інтервал δ_n так, що довжина інтервалу δ_n була третьою частиною довжини інтервалу d_n . Коли будемо таку операцію продовжувати in infinitum, то дістанемо на відтинку $d_1 = \langle 0, 1 \rangle$:

1	інтервал δ_1 , що його довжина є	...	$\frac{1}{3}$,
2	інтервали $\delta_2, \delta_3, \dots$ довжина кожного з них є		$\frac{1}{3^2}$,
2^2	інтервалів $\delta_4, \dots, \delta_7$,	" " " " "	$\frac{1}{3^3}$,
2^3	" $\delta_8, \dots, \delta_{15}$	" " " " "	$\frac{1}{3^4}$,
...
2^i	" $\delta_{2^i}, \dots, \delta_{2^{i+1}-1}$	" " " " "	$\frac{1}{3^{i+1}}$,
...

Абсциса кожної точки, що лежить на розімкнених інтервалах $\delta_{2^i}, \delta_{2^i+1}, \dots, \delta_{2^{i+1}-1}$ має в трійковій системі числення цифру $\alpha_{i+1} = 1$, отже жадна точка множини Z не лежить на жаднім інтервалі δ_n . Коли з замкненого інтервалу $d_1 = \langle 0, 1 \rangle$ викинемо всі розімкнені інтервали δ_n , то остане множина Z , отже маємо:

$$Z = d_1 - \sum_{n=1}^{\infty} \delta_n.$$

Елементами множини Z є очевидно кінці інтервалів δ_n і точки скупчення тих кінців.

З геометричної будови множини Z виходить, що в кожнім

оточенні кожної її точки є все ще інші точки, що належать до Z , отже множина Z є в собі густа.

Множина $\sum_{n=1}^{\infty} \delta_n$ є сумою скислової кількості розімкнених інтервалів, отже є сама розімкнена. Отже множина Z є замкнена, бо вона є доповненням розімкненої множини $\Delta = \sum_{n=1}^{\infty} \delta_n$ до замкненого інтервалу d_1 .

Бачимо отже, що множина Z є завершена.

Розімкнені інтервали δ_n накривають густо відтинки $d_1 = \langle 0, 1 \rangle$ так, що межі якиминебудь двома точками множини Z можна все найти якийсь розімкнений інтервал δ_n , на котрім, як знаємо, нема точок множини Z . Отже множина Z є негуста.

3. Легко тепер можна найти міру множини Z . Міра (в нашім випадку сума довжин) множини Δ є:

$$L(\Delta) = \frac{1}{3} + 2 \cdot \frac{1}{3^2} + 2^2 \cdot \frac{1}{3^3} + 2^3 \cdot \frac{1}{3^4} + \dots = \frac{1}{1 - \frac{2}{3}} = 1,$$

отже міра множини Z є:

$$L(Z) = L(d_1) - L(\Delta) = 0.$$

Покажемо тепер, як Cantor¹⁾ доказав, що множина Z має міць continuum.

Число x , що лежить в інтервалі $\langle 0, 1 \rangle$, належить до множини Z тоді і тільки тоді, коли його можна написати в трійковій системі числення без уживання цифри 1. Кажемо виразно можна написати, бо є такі числа, що їх можна написати дво-яко, або з цифрою 1 або без неї (н. пр. $\frac{1}{3} = \frac{2}{3^2} + \frac{2}{3^3} + \dots$). Ми бачили, що елементи множини Z творять лише таку частину множини всіх точок інтервалу $\langle 0, 1 \rangle$, що її міра є нулем.

Коли в трійкових системах, що представляють числа множини Z напишемо всюди цифру 1 замість цифри 2 і ті нові вирази будемо вважати представленнями чисел інтервалу $\langle 0, 1 \rangle$ в двійковій системі числення, то та нова множина A містить у собі всі дійсні числа інтервалу $\langle 0, 1 \rangle$. Кожному елементови множини Z є припорядкований один елемент множини A , а кожному елементови множини A є припорядкований один або два

¹⁾ Acta math. 4 (1884), ст. 386.

елементи множини Z . Множини Z і A мають однакову міць, отже множина Z має міць continuum і є нечислена¹⁾.

4. Змодифікуємо тепер конструкцію завершеної негустої множини так, що її міра не буде нулем.

З відтинка $\langle 0, 1 \rangle$ викиньмо концентричний з ним розімкнений інтервал, що його довжина є $\frac{1-\varepsilon}{2-\varepsilon}$, де $0 < \varepsilon < 1$. З кожного з невикинених двох замкнених інтервалів викиньмо концентричні з ними і межі собою рівні розімкнені інтервали такі, щоби сума їх довжин була $\left(\frac{1-\varepsilon}{2-\varepsilon}\right)^2$. З кожного з невикинених чотирох замкнених інтервалів викиньмо такий концентричний з кожним з них інтервал, щоби сума довжин всіх чотирох викинутих тепер інтервалів була $\left(\frac{1-\varepsilon}{2-\varepsilon}\right)^3$, і т. д.

Коли будемо продовжувати таку операцію in infinitum, то сума довжин всіх викинутих розімкнених інтервалів буде:

$$\Delta = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1-\varepsilon}{2-\varepsilon}\right)^n = 1-\varepsilon.$$

Міра завершеної негустої множини Z_ε , що її елементами є всі невикинені точки відтинка $\langle 0, 1 \rangle$ буде отже мати міру:

$$L(Z_\varepsilon) = \varepsilon.$$

Тому, що $0 < \varepsilon < 1$, бачимо, що можна на відтинку $\langle 0, 1 \rangle$ будувати завершені і негусті множини, що їх міра може довільно наближуватися до довжини цілого відтинка $\langle 0, 1 \rangle$.

Маємо перед собою знова факт для геометричної інтуїції парадоксальний. З одної сторони множина Z має нулеву міру, хоч має таку саму міць як цілий відтинок, а з другої сторони множина Z_ε має додатню міру, хоч не обіймає собою ніякого навіть найменшого відтинка.

III.

ФУНКЦІЯ RIEMANN'А.

1. Нехай (x) буде знаком функції означеної на цілій простій в наступний спосіб²⁾:

¹⁾ Множина A називається счислена, коли її елементи можна припорядкувати взаємно однозначно елементам множини натуральних чисел.

²⁾ В. Riemann: Über die Darstellbarkeit einer Funktion durch eine trigonometrische Reihe. (Habilitationsschrift 1854). Abhandl. d. Gött. Ges. der Wiss. 13. 1868.

$$(x) = 0 \quad \text{коли } x = k + \frac{1}{2}, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$(x) = x - k \quad \text{„} \quad k - \frac{1}{2} < x < k + \frac{1}{2}, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

З дефініції виходить, що для кожної вартости аргументу x абсолютна вартість функції (x) є менша як $\frac{1}{2}$. Отже ряд:

$$G(x) = \frac{(x)}{1^2} + \frac{(2x)}{2^2} + \frac{(3x)}{3^2} + \dots$$

є рівномірно збіжний для кожного дійсного x і означає одновартісну функцію $G(x)$, що її саме досліджував Riemann.

Функцію (nx) можна при помочі рядів Fourier'a представити формулою¹⁾:

$$(nx) = \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{\sin 2knx\pi}{k}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Вартости функцій (nx) можна означити наступними умовами:

$$(nx) = nx - k \quad \text{коли } \frac{2k-1}{2n} < x < \frac{2k+1}{2n}, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$(nx) = 0 \quad \text{„} \quad x = \frac{2k+1}{2n}, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Коли отже x є таким дробом, що його чисельник є непарний, а знаменник парний, то $(nx) = 0$. Колиж x є якенебудь інше число, зв. коли $\frac{2k-1}{2n} < x < \frac{2k+1}{2n}$, для $k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, то $(nx) = nx - k$.

Докажемо, що функція (nx) є суцільна в точках $x \geq \frac{2k-1}{2n}$, а несуцільна в точках $x = \frac{2k-1}{2n}$.

Нехай x_1 і x_2 будуть два дійсні числа, взяті з інтервалу $\frac{2k-1}{2n} < x < \frac{2k+1}{2n}$ і такі, що $|x_1 - x_2| < \frac{\epsilon}{n}$, де $\epsilon > 0$ є довільно мале число.

Дістанемо тоді:

$$|(nx_1) - (nx_2)| = |nx_1 - k - nx_2 + k| = n|x_1 - x_2| < \epsilon, \text{ отже функція } (nx) \text{ є суцільна.}$$

Колиж $x_1 = \frac{2k-1}{2n}$, а $x_2 = \frac{2k-1}{2n} + \epsilon$, де $\epsilon < 0$ є довільно мале, то буде:

¹⁾ Н. пр. Goursat: Cours d'Analyse Mathématique, T. I. ed. 5. 1927, ст. 484 і 495.

$$(nx_2) - (nx_1) = n \frac{2k-1}{2n} + n\varepsilon - k = -\frac{1}{2} + n\varepsilon.$$

Отже коли число $\varepsilon < 0$ наближується до нуля, то різниця $(nx_2) - (nx_1)$ наближується до вартости $-\frac{1}{2}$, отже функція (nx) в точках $x = \frac{2k-1}{2n}$ несутільна з правої сторони.

Коли тепер виберемо дві вартости аргументу:

$$x_1 = \frac{2k+1}{2n} - \varepsilon, \quad x_2 = \frac{2k+1}{2n}, \quad \varepsilon > 0,$$

то дістанемо:

$$(nx_1) - (nx_2) = n \frac{2k+1}{2n} - n\varepsilon - k = \frac{1}{2} - n\varepsilon.$$

Коли $\varepsilon \rightarrow 0$, то $(nx_1) - (nx_2) \rightarrow \frac{1}{2}$ і бачимо, що функція (nx) в точці $x_2 = \frac{2k+1}{2n}$ несутільна з лівої сторони.

2. Вернім тепер до функції Riemann'a:

$$G(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(nx)}{n^2}.$$

Знаємо вже, що в точках $x \geq \frac{2k+1}{2n}$ функції (nx) є суцільні і абсолютно менші від $\frac{1}{2}$, та що ряд $G(x)$ є рівномірно збіжний для кожної вартости аргументу x . З того виходить, що функція $G(x)$ є суцільна для вартостей аргументу $x \leq \frac{2k+1}{2p}$, для $k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$
 $p = 1, 2, 3, \dots$

Треба ще прослідити функцію $G(x)$ відносно її суцільности для таких вартостей аргументу, що є неспростимими дробами з непарними чисельниками і парними знаменниками. Докажемо, що в таких точках функція $G(x)$ є несутільна з обох сторін і обчислимо її скоки¹⁾.

Напишім різницю:

$$G\left(\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right) - G\left(\frac{2k+1}{2p}\right) \quad \varepsilon \leq 0.$$

¹⁾ Очевидно несутільности не можна ту виводити з факту, що в точках $x = \frac{2k+1}{2p}$ котрийсь доданок суми $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(nx)}{n^2}$ є несутільний, бо при сумованню ряду можуть несутільности взаємно нищитися.

Передовсім треба пам'ятати, що в сумі:

$$G\left(\frac{2k+1}{2p}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{n(2k+1)}{2p}\right)}{n^2}$$

треба опустити всі доданки, що їх індекс n є многократтю числа p , бо коли $\frac{n}{p} = m$, то маємо $\left(\frac{m(2k+1)}{2}\right) = 0$.

Суму доданків з індексами неподільними на p будемо зазначувати знаком Σ' , а суму доданків, що мають індекс подільний на p , знаком Σ'' .

Дістанемо отже:

$$\begin{aligned} G\left(\frac{2k+1}{2p}\right) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{n(2k+1)}{2p}\right)}{n^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{n(2k+1)}{2p}\right)}{n^2} = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{n(2k+1)}{2p}\right)}{n^2}, \end{aligned}$$

для $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ $p = 1, 2, 3, \dots$

Розложім тепер ряд

$$G\left(\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(n\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right\}\right)}{n^2} \quad \text{на два доданки:}$$

$$\begin{aligned} G\left(\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(n\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right\}\right)}{n^2} + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(n\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right\}\right)}{n^2}. \end{aligned}$$

Коли $n = mp$, то маємо:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(n\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right\}\right)}{n^2} &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(mp\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right\}\right)}{m^2 p^2} = \\ &= \frac{1}{p^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(mp\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right\}\right)}{m^2}. \end{aligned}$$

Зазначім: $m = 2r$, коли m є парне,
 $m = 2r + 1$ „ m „ непарне.

Тоді дістанемо:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(n \left\{ \frac{2k+1}{2p} + \varepsilon \right\} \right)}{n^2} &= \frac{1}{p^2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{\left(2r p \left\{ \frac{2k+1}{2p} + \varepsilon \right\} \right)}{2^2 r^2} + \\ + \frac{1}{p^2} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\left((2r+1) p \left\{ \frac{2k+1}{2p} + \varepsilon \right\} \right)}{(2r+1)^2} &= \frac{1}{4p^2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{\left(r(2k+1) + 2rp\varepsilon \right)}{r^2} + \\ + \frac{1}{p^2} \sum_{r=0}^{\infty} \left((2r+1) \left(\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon \right) \right). \end{aligned}$$

Функція (x) не змінює вартости, коли її аргумент побільшимо о ціле число, отже:

$$(r(2k+1) + 2rp\varepsilon) = (2rp\varepsilon).$$

Дістанемо отже:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(n \left\{ \frac{2k+1}{2p} + \varepsilon \right\} \right)}{n^2} &= \frac{1}{4p^2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(2rp\varepsilon)}{r^2} + \\ + \frac{1}{p^2} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\left((2r+1) \left(\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon \right) p \right)}{(2r+1)^2}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G\left(\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right) - G\left(\frac{2k+1}{2p}\right) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(n \left\{ \frac{2k+1}{2p} + \varepsilon \right\} \right) - \left(n \frac{2k+1}{2p} \right)}{n^2} + \\ + \frac{1}{4p^2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(2rp\varepsilon)}{r^2} + \frac{1}{p^2} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\left((2r+1) \left\{ \frac{2k+1}{2p} + \varepsilon \right\} p \right)}{(2r+1)^2}. \end{aligned}$$

Всі три ряди правої сторони останнього рівняння є рівномірно збіжні, отже коли $\varepsilon \rightarrow 0$, то дві перші суми наближуються до нуля. Треба ще тільки найти граничну вартість третьої суми.

Ми бачили вже, що:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left((2r+1) p \left\{ \frac{2k+1}{2p} + \varepsilon \right\} \right) = \begin{cases} -\frac{1}{2}, & \text{коли } \varepsilon > 0, \\ +\frac{1}{2}, & \text{„ } \varepsilon < 0. \end{cases}$$

Отже буде:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[G\left(\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right) - G\left(\frac{2k+1}{2p}\right) \right] =$$

$$= \begin{cases} -\frac{1}{2p^2} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{(2r+1)^2}, & \text{коли } \varepsilon > 0, \\ +\frac{1}{2p^2} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{(2r+1)^2}, & \text{„ } \varepsilon < 0. \end{cases}$$

Однак вже Euler найшов формулу:

$$\sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{(2r+1)^2} + \frac{\pi^2}{8}.$$

Маємо отже:

$$G\left(\frac{2k+1}{2p} + 0\right) = -\frac{\pi^2}{16p^2}$$

$$G\left(\frac{2k+1}{2p} + 0\right) = \frac{\pi^2}{16p^2}.$$

З дефініції функції (x) виходить, що:

$$G\left(\frac{2k+1}{2p}\right) = 0, \text{ для } k = 0 \pm 1, \pm 2, \dots, p = 1, 2, 3, \dots$$

Бачимо отже, що в таких точках, що їх абсциси є вимірні числа (неспростимі дроби) з парними знаменниками і непарними чисельниками, функція Riemann'a є несуцільна по обох сторонах, та несуцільність є першого роду, правий скок є $-\frac{\pi^2}{16p^2}$, а лівий $+\frac{\pi^2}{16p^2}$.

З. Ми вже згадували, що функцію (nx) можна означити при допомозі формули:

$$(nx) = \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{\sin 2kn\pi x}{k},$$

отже функцію $G(x)$ можна означити формулою:

$$G(x) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{\sin 2kn\pi x}{k}.$$

Вимірні точки $x = \frac{2k+1}{k}$, що в них функція $G(x)$ є несуцільна, лежать густо на простій, отже функція Riemann'a це функція, що її можна представити при допомозі аналітичної фор-

мули (а саме при допомозі нескінчених рядів) і що має в кожному довільно малім інтервалі точки несутцільности.

Множина точок несутцільности функції $G(x)$ є очевидно счислена (бо множина всіх вимірних точок є счислена), але вона є незводна¹⁾ і тому вона не є інтегровальна в розумінні теорії Cauchy-Dirichlet'a, бо Cauchy і Dirichlet означили поняття інтеграла так, що несутцільна функція є інтегровальна тоді і тільки тоді, коли множина точок її несутцільности є зводна.

Riemann подав таку дефініцію інтеграла, що її можна прикладати і до деяких таких несутцільних функцій, що їх не можна було інтегрувати в розумінні Dirichlet'a. До таких функцій належить саме функція Riemann'a. Lebesgue доказав, що обмежена функція є інтегровальна в розумінні Riemann'a тоді і тільки тоді, коли множина точок її несутцільности має міру (Lebesgue'a) рівну нулеві. Тому, що функція $G(x)$ — як ми бачили — відповідає умовам тої теореми, є вона інтегровальна в розумінні Riemann'a.

Тому, що функцію $G(x)$ можна інтегрувати почленно, існує неозначений інтеграл:

$$F(x) = \int G(x) dx = \int \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n x)}{n^2} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \int \frac{(n x)}{n^2} dx.$$

Коли функція $f(x)$ є обмежена і інтегровальна в розумінні Riemann'a, то її неозначений інтеграл

$$F(x) = \int_a^x f(x) dx + \text{const.}$$

має такі властивості²⁾:

1) $F(x)$ є функція суцільна і обмежено змінлива³⁾,

2) Коли в точці x функція $f(x)$ є суцільна, то в тій точці існує похідна функції $F(x)$ і маємо:

¹⁾ Похідна похідної множини називається друга похідна тої множини. Похідна $(n-1)$ -ої похідної є n -та похідної. Отже $A^{dd} = (A^d)^d$, $A^{ddd} = (A^{dd})^d$ і т. д. Ту операцію можна продовжувати і трансфінітну $(\omega, \omega+1, \dots, \eta < \Omega)$ кількість разів. Коли кожна похідна має елементи, то множина називається незводна. Колиж є таке трансфінітне число η другої класи, що $A^{d \dots d} = 0$, то множина A називається зводна (réductible).

²⁾ Можна їх легко доказати при допомозі теореми про середню вартість.

³⁾ Функція $F(x)$ називається обмежено змінлива в інтервалі $\langle a, b \rangle$, коли при кожному поділі інтервалу $\langle a, b \rangle$ точками:

$$a = a_0 \leq a_1 \leq a_2 \leq \dots \leq a_{n-1} \leq a_n = b \text{ число}$$

$V = |f(a_1) - f(a_0)| + |f(a_2) - f(a_1)| + |f(a_3) - f(a_2)| + \dots + |f(a_n) - f(a_{n-1})|$ є все менше від якогось сталого числа M .

$$\frac{dF}{dx} = f(x).$$

З тої теореми виходить, що неозначений інтеграл функції Riemann'a має похідну (рівну функції $G(x)$) в таких точках, що їх абсциса $x \neq \frac{2k+1}{2p}$.

Обчислимо тепер похідні відношення¹⁾ функції $F(x) = \int G dx$ в точках $x = \frac{2k+1}{2p}$.

Коли $x = \frac{2k+1}{2p}$ і $\alpha < x$, то при допомозі теореми про середню вартість можна доказати, що:

$$\lim_{\alpha \rightarrow x} \frac{F(\alpha) - F(x)}{\alpha - x} = f(x) - \frac{\pi^2}{16p^2},$$

а коли $\alpha < x$, то маємо:

$$\lim_{\alpha \rightarrow x} \frac{F(\alpha) - F(x)}{\alpha - x} = f(x) - \frac{\pi^2}{16p^2}.$$

Отже функція $F(x)$ має в точках $x = \frac{2k+1}{2p}$ означену праву і ліву похідну, але вони є різні і нема в тих точках похідної (в звичайному розумінні). Це перший знаний в історії математики приклад функції, що не має похідної в густій множині точок. Cauchy подав простий приклад функції $\varphi(x) = +\sqrt{x^2}$, що не має похідної в точці $x = 0$. Для функції $F(x)$ можна знайти в кожному навіть найменшій інтервалі безліч таких точок, що в них та функція не має похідної. Hankel і Cantor подали метод („загущування особливостей“), при допомозі котрого можна будувати такі функції. Прикладом такої функції є:

¹⁾ Похідним відношенням функції $f(x)$ в точці x називаємо відношення $\frac{f(x') - f(x)}{x' - x}$, де $x' \geq x$.

Коли $x' < x$ і $x' \rightarrow x$, то множина E вартостей, до котрих може наближуватися похідне відношення, має якусь (скінчену або нескінчену) горішню і долішню границю. Число $f^-(x) = \sup E$ називається горішня ліва похідна, а $f_-(x) = \inf E$ долішня ліва похідна функції $f(x)$ в точці x . Коли $x' > x$ і $x' \rightarrow x$, то аналогічно означуємо праву горішню похідну $f^+(x)$ і праву долішню похідну $f_+(x)$. Коли $f^+ = f_+$ ($f^- = f_-$), то кажемо, що функція $f(x)$ має праву (ліву) похідну. Коли всі чотири похідні є рівні, то їх спільна вартість є похідна в звичайному розумінні.

$$f(x) = \int \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\cos \lg |x - \alpha_p|}{p^2} dx,$$

де $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ є поступом, що його елементами є всі вимірні числа.

Приклад Riemann'a показав нам, що при допомозі інтегрування можна конструувати такі суцільні функції, для котрих множина точок, що в них нема похідної, є густа. Але інтегрування не може нам дати такої функції, що не має похідної в жадній точці якогось інтервалу, бо множина точок, що в них неозначений інтеграл не має похідної, мусить мати міру Lebesgue'a рівну нулеві.

При допомозі іншої методи збудував Weierstrass (а ще раньше Bolzano) таку суцільну функцію, що в ніякій точці немає похідної.

IV.

ФУНКЦІЯ WEIERSTRASS'A.

1. Нехай a і b будуть два дійсні числа, що справджують наступні умови:

$$\alpha) 0 < b < 1,$$

$\beta)$ a є непарне натуральне число

$$\gamma) a \cdot b > 1 + \frac{3\pi}{2}.$$

Такими двома числами, що справджують умови $\alpha)$, $\beta)$ і $\gamma)$ є напр.: $a = 15$, $b = \frac{1}{2}$.

Weierstrass досліджував функцію означену нескінченим рядом:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cos a^n \pi x.$$

Та функція є суцільна для кожної вартости дійсного аргументу x , бо ряд, що її означає, є рівномірно збіжний.

Можемо написати:

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{n=0}^{m-1} b^n \cos a^n \pi x + b^m \cos a^m \pi x + b^{m+1} \cos a^{m+1} \pi x + \dots = \\ &= \sum_{n=0}^{m-1} b^n \cos a^n \pi x + R'_m. \end{aligned}$$

Тому, що $|\cos a^n \pi x| \leq 1$, будемо мати:

$$|R'_m| \leq b^m + b^{m+1} + \dots = \frac{b^m}{1-b}$$

Тому що $|b| < 1$, буде $\lim_{m \rightarrow \infty} |R'_m| = 0$, отже наш ряд є дійсно рівномірно збіжний.

Якби було $a b < 1$, то існувалаби також суцільна похідна функції $f(x)$:

$$f'(x) = - \sum_{n=0}^{\infty} a^n b^n \pi \sin a^n \pi x.$$

Інакше буде, коли згідно з умовою γ) буде $a b > 1 + \frac{3\pi}{2}$.

Означім:

$$S_m = \frac{1}{h} \sum_{n=0}^{m-1} b^n \{ \cos [a^n \pi (x + h)] - \cos a^n \pi x \},$$

$$R_m = \frac{1}{h} \sum_{n=m}^{\infty} b^n \{ \cos [a^n \pi (x + h)] - \cos a^n \pi x \}.$$

Тепер можемо похідне відношення функції $f(x)$ написати в наступній формі:

$$\frac{f(x+h) - f(x)}{h} = S_m + R_m.$$

Тому, що:

$$\int_x^{x+h} \sin a^n \pi z dz = (-a^n \pi)^{-1} [\cos a^n \pi (x+h) - \cos a^n \pi x]$$

$$\text{і } \left| \int_x^{x+h} \sin a^n \pi dz \right| \leq |h|,$$

дістанемо:

$$|S_m| \leq \sum_{n=0}^{m-1} \frac{\pi a^n b^n}{|h|} |h| = \sum_{n=0}^{m-1} \pi a^n b^n = \pi \frac{a^m b^m - 1}{a b - 1} < \frac{\pi a^m b^m}{a b - 1}.$$

Обчислимо тепер долішню границю абсолютної вартости останка R_m , надаючи приростови аргументу h означені спеціальні вартости.

Можна очевидно для кожного x і кожного натурального m найти все одну і тільки одну таку пару чисел α_m і ξ_m , де α_m в ціле число, $\alpha - \frac{1}{2} < \xi_m < \alpha + \frac{1}{2}$, що буде:

$$a^m x = \alpha_m + \xi_m.$$

Напишім тепер:

$$h = \frac{e_m - \xi_m}{a^m}, \text{ де } e_m = \pm 1.$$

Число h має очевидно все такий самий знак, як число e_m і буде все: $|h| \leq \frac{3}{2a^m}$ і $\lim_{m \rightarrow \infty} h = 0$.

Тепер дістанемо:

$$\cos a^n \pi (x+h) = \cos a^{n-m} (\alpha_m + e_m) \pi = (-1)^{\alpha_m+1},$$

бо a в непарне, а $e_m = \pm 1$, отже добуток $a^{n-m} (\alpha_m + e_m)$ в парний, коли $\alpha_m + 1$ в парне, а непарний, коли $\alpha_m + 1$ в непарне.

Маємо далі:

$$\begin{aligned} \cos a^n \pi x &= \cos (a^{n-m} a^m \pi x) = \cos \{a^{n-m} \pi (\alpha_m + \xi_m)\} = \\ &= \cos (a^{n-m} \alpha_m \pi) \cos (a^{n-m} \xi_m \pi) - \sin (a^{n-m} \alpha_m \pi) \sin (a^{n-m} \xi_m \pi) = \\ &= \cos (a^{n-m} \alpha_m \pi) \cos (a^{n-m} \xi_m \pi) = (-1)^{\alpha_m} \cos (a^{n-m} \xi_m \pi), \end{aligned}$$

бо число $a^{n-m} \alpha_m$ в парне тоді і тільки тоді, коли в парне число α_m .

Можемо тепер написати:

$$R_m = \frac{(-1)^{\alpha_m+1}}{h} \sum_{n=m}^{\infty} b^n [1 + \cos (a^{n-m} \xi_m \pi)].$$

Тому, що $-\frac{\pi}{2} < \xi_m \pi < \frac{\pi}{2}$ і a в непарне, маємо $\cos (a^{n-m} \xi_m \pi) > 0$.

Кожний доданок останньої суми в більший від нуля, отже та сума в менша від першого доданка, а цей доданок в неменший від b^m , отже дістанемо:

$$|R_m| > \frac{b^m}{|h|} > \frac{b^m}{3} = \frac{2 a^m b^m}{3}.$$

Тому, що $ab > 1 + \frac{3\pi}{2}$, в також $\frac{2}{3} a^m b^m > \frac{a^m b^m \pi}{ab-1}$.

Тепер буде: $|R_m| > |S_m|$ і можемо написати нерівність:

$$\begin{aligned} \left| \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \right| &> |R_m| - |S_m| > \frac{2}{3} a^m b^m - \frac{a^m b^m \pi}{ab-1} = \\ &= \frac{2}{3} (ab)^m \frac{ab-1 - \frac{3\pi}{2}}{ab-1} \end{aligned}$$

Тому, що $ab > 1$ і $ab-1 - \frac{3\pi}{2} > 0$, маємо:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \left| \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \right| = \lim_{h \rightarrow 0} \left| \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \right| = \infty.$$

Ми бачили, що h має такий знак як e_m , отже R_m має такий знак, як добуток $(-1)^{\alpha_m+1} e_m$.

Тому, що $|R_m| > |S_m|$, має похідне відношення $\frac{f(x+h) - f(x)}{h}$ такий знак як $(-1)^{\alpha_m+1} e_m$.

Але ми можемо для довільного m надати числови e_m який хочемо знак, бо ми домовилися тільки, що має бути $e_m = \pm 1$.

Коли $e_m = +1$, то $h > 0$ і коли тоді h маліє до нуля, то долішня границя вартостей відношення $\frac{f(x+h) - f(x)}{h}$ дає нам $f_+(x)$, а горішня границя $f^+(x)$.

В поступі чисел $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ мусить бути або безконечно багато парних чисел і тоді $(-1)^{\alpha_m+1} e_m$ отже і відношення $\frac{f(x+h) - f(x)}{h}$ буде для безконечного числа індексів m від'ємне, а то відношення абсолютно росте до безконечности, коли $m \rightarrow \infty$, отже буде:

$$f_+(x) = -\infty,$$

або межі числами α_m є безконечно багато непарних і тоді похідне відношення буде для безконечного числа індексів m додатне і дістанемо:

$$f^+(x) = +\infty.$$

Коли знова буде $e_m = -1$, то $h < 0$ і для $h \rightarrow 0$ дістанемо ліві похідні функції $f(x)$. Коли тоді буде безліч парних α_m , то $(-1)^{\alpha_m+1} e_m$, а так само похідне відношення буде для безконечного числа індексів m додатне, отже буде:

$$f^-(x) = +\infty.$$

Колиж буде безконечно багато непарних індексів m , то дістанемо:

$$f_-(x) = -\infty.$$

З того виходить, що коли є безліч парних чисел α_m , то:

$$f_+(x) = -\infty \quad \text{і} \quad f^-(x) = +\infty,$$

отже функція $f(x)$ не має похідної.

Колиж є безліч непарних α_m , тоді:

$$f^+(x) = +\infty \quad \text{і} \quad f_-(x) = -\infty$$

і функція $f(x)$ також не має похідної.

А тому, що в поступі натуральних чисел $\{\alpha_m\}$ мусить бути безліч парних або безліч непарних чисел (або й одних і других), то функція $f(x)$ в жадній точці не має похідної ані скінченної ані безконечної.

Функція Weierstrass'а має таку властивість, що в кожній точці якась одна її екстремальна похідна¹⁾ є рівна $+\infty$, а якась інша є рівна $-\infty$. Коли в якійсь точці та функція має праву похідну, зн. коли є $f^+(x) = f_-(x)$, то та права похідна мусить

¹⁾ Числа $f^+(x)$, $f_+(x)$, $f^-(x)$ і $f_-(x)$ називаємо екстремальними похідними функції $f(x)$ в точці x .

бути безконечно велика. Таксамо ліва похідна, якщо вона існує, мусить бути безконечно велика. Функція $f(x)$ має такі точки, що в них існує і права і ліва похідна. Н. пр. точка $x = 0$ має таку властивість. Щоби це доказати, напишім:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cos \alpha^n \pi x = \cos \pi x + b \cos \alpha \pi x + b^2 \cos \alpha^2 \pi x + \dots$$

Коли в похіднім відношенні $\frac{f(x+h) - f(x)}{h}$ підставимо $x = 0$, дістанемо:

$$\frac{f(h) - f(0)}{h} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} b^n \cos \alpha^n \pi h - \sum_{n=0}^{\infty} b^n}{h}$$

Обі суми в чисельнику є збіжні і друга сума є очевидно абсолютно більша від першої, отже чисельник є від'ємне число.

Коли отже $h > 0$ і $h \rightarrow 0$, то буде¹⁾:

$$f'_+(0) = -\infty.$$

Коли знова $h < 0$, $h \rightarrow 0$, то буде:

$$f'_-(0) = +\infty$$

і бачимо, що функція Weierstrass'a має праву і ліву похідну в точці $x = 0$.

Щойно А. Безикович дав приклад суцільної функції, що не має в жадній точці ані правої ані лівої похідної (ані скінченої ані безконечної)²⁾.

2. Докажемо тепер, що функція Weierstrass'a не є обмежено змінлива в жаднім інтервалі.

Нехай $\langle 1, L \rangle$ буде якийнебудь замкнений інтервал. Нехай $\frac{p}{a^m}, \frac{p+1}{a^m}, \frac{p+2}{a^m}, \dots, \frac{p+n}{a^m}$ будуть всі такі дроби, що їх знаменник є a^m і що містяться в інтервалі $\langle 1, L \rangle$. Положимо ті дроби на інтервал $\langle 1, L \rangle$ і обчислімо повну змінливість функції $f(x)$ для того поділу інтервалу.

Повну змінливість³⁾ зазначимо літерою T .

¹⁾ Знаком $f'_+(x)$ зазначаємо праву похідну ($f'_+(x) = f^+(x) = -f_+(x)$), а знаком $f'_-(x)$ ліву похідну функції $f(x)$ в точці x .

²⁾ Функцію Безиковича розглянемо в однім з наступних розділів.

³⁾ Повна змінливість (variation totale) для поділу $1 < l_1 < l_2 < \dots < l_{n-1} < L$ є це число $T = |f(l_1) - f(1)| + |f(l_2) - f(l_1)| + |f(l_3) - f(l_2)| + \dots + |f(L) - f(l_{n-1})|$.

Дістанемо:

$$T = \left| f\left(\frac{p}{a^m}\right) - f(1) \right| + \sum_{i=0}^{n-1} \left| f\left(\frac{p+i+1}{a^m}\right) - f\left(\frac{p+i}{a^m}\right) \right| + \left| f(L) - f\left(\frac{p+n}{a^m}\right) \right|.$$

Нехай r буде найменше з чисел $\left| f\left(\frac{p+i+1}{a^m}\right) - f\left(\frac{p+i}{a^m}\right) \right|$.

Буде тоді: $T \leq nr$.

З наших умов виходить, що:

$$\frac{p-1}{a^m} < 1, \quad \frac{p+n+1}{a^m} > L,$$

отже: $L-1 < \frac{n+2}{a^m}$, $n > a^m(L-1) - 2$.

Так як в попереднім уступі, напишім:

$$a^m x = \alpha_m + \xi_m, \quad h = \frac{e_m - \xi_m}{a^m}.$$

Ми мали нерівність:

$$\left| \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \right| \geq a^m b^m \left(\frac{2}{3} - \frac{\pi}{ab-1} \right).$$

Коли прийнемо:

$e_m = +1$, $\xi_m = 0$, $\alpha_m = p+i$, то буде:

$$x = \frac{p+i}{a^m}, \quad h = \frac{1}{a^m}, \quad \text{і дістанемо:}$$

$$\left| f\left(\frac{p+i+1}{a^m}\right) - f\left(\frac{p+i}{a^m}\right) \right| \geq b^m \left(\frac{2}{3} - \frac{\pi}{ab-1} \right).$$

Отже тепер буде:

$$T \geq \left(\frac{2}{3} - \frac{\pi}{ab-1} \right) [a^m b^m (L-1) - 2 b^m].$$

На основі наших умов $b < 1$, $ab > 1$, $\frac{2}{3} - \frac{\pi}{ab-1} > 0$,

отже коли $m \rightarrow \infty$, то повна змінливість росте безмежно і функція $f(x)$ не є обмежено змінлива.

Ту властивість функції Weierstrass'a можна було висувати зі знаної теореми, що каже, що кожна обмежено змінлива функція має похідну майже¹⁾ в кожній точці інтервалу, в котрім она

¹⁾ Кажемо, що майже кожний елемент множини A має якусь властивість, коли множина елементів, що належать до A , але не мають тої властивості, має міру рівну нулеві.

є означена, зн. множина точок інтервалу, що в них обмежено змінлива функція не має похідної, має міру (Lebesgue'a) рівну нулеві.

Тому, що математики XIX віку не звернули чомусьто уваги на досліди Bolzano і не знали його прикладу, ніхто перед Weierstrass'ом не припускав, щоби існувала суцільна функція без похідної, бо ніхто не вірив, щоби була можлива така „суцільна лінія“, що в жадній точці не має точно означеної стичної.

3. З огляду на велику історичну вагу функції Weierstrass'a розглянемо ще функцію без похідної, що не різниться істотно від тої функції, що ми її подали в попереднім уступі. Вона інтересна тим, що означимо її без помочи гоніометричних функцій.

Означім функцію $\varphi(x)$ при помочи наступних формул:

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= \frac{1}{2} - x, \text{ коли } 0 \leq x \leq 1 \\ \varphi(x+1) &= x - \frac{1}{2}.\end{aligned}$$

Для кожного цілого числа s буде: $\varphi(x+s) = (-1)^s \cdot \varphi(x)$, а коли $a = 2n + 1$ є додатне непарне число, то:

$$\varphi(as) = \varphi(s + 2ns) = (-1)^{2ns} \varphi(s) = \varphi(s).$$

Функція $\varphi(x)$ є періодична, її періодом є число 2. Вона є очевидно суцільна, а її образ складається з відтинків, що є нахилені до осі абсцис на переміну під кутом 45° і 135° . Отже абсолютна вартість кожної екстремальної похідної тої функції рівнається одиниці.

Коли α і β є якінебудь дійсні числа, то абсолютна вартість кожної екстремальної похідної функції $\alpha \varphi(\beta x)$ рівнається абсолютній вартості добутка $\alpha \cdot \beta$.

Нехай тепер a і b будуть два числа, що справджують такі самі умови, як у попереднім уступі.

Означім функцію:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b^n \varphi(a^n x).$$

Тому, що $|\varphi(x)| \leq \frac{1}{2}$, буде:

$$|R_m(x)| = \left| \sum_{n=m}^{\infty} b^n \varphi(a^n x) \right| \leq \frac{1}{2} (b^m + b^{m+1} + \dots) = \frac{b^m}{2(1-b)}.$$

Тому, що $0 < b < 1$, маємо $\lim_{m \rightarrow \infty} |R_m| = 0$, сума $\sum_{n=0}^{\infty} b^n \varphi(a^n x)$ є рівномірно збіжна і функція $f(x)$ є суцільна для кожної дійсної вартості аргументу.

Функції $S_m(x) = \sum_{n=0}^{m-1} b^n \varphi(a^n x)$ є сумами скінченої кількості

таких функцій, що мають праву і ліву похідну в кожній точці, отже і функція $S_n(x)$ має ліву і праву похідну. Для правої горішньої похідної дістанемо:

$$|S_n^+(x)| \leq 1 + ab + a^2 b^2 + \dots + a^{n-1} b^{n-1} = \frac{(ab)^n - 1}{ab - 1}$$

Такі самі нерівності дістанемо для кожної іншої екстремальної похідної.

Нехай тепер ξ буде яке небудь дійсне число. Напишім: $a^n \xi - \frac{1}{2} \leq s_n < a^n \xi + \frac{1}{2}$.

Для кожного натурального числа n є тільки одно таке ціле число s_n , що справджує останні нерівності. З тих нерівностей виходить нерівність:

$$|a^n \xi - s_n| \leq \frac{1}{2}, \text{ отже } \varphi(a \xi - s_n) \geq 0.$$

З дефініції функції φ виходить:

$$\varphi(a^n \xi) = (-1)^{s_n} \varphi(a^n \xi - s_n).$$

Можемо отже написати:

$$|\varphi(a^n \xi)| = (-1)^{s_n} \varphi(a^n \xi).$$

Напишім тепер:

$$x_n'' = \frac{s_n + 1}{a^n}, \quad x_n' = \frac{s_n - 1}{a^n},$$

отже:

$$s_n = a^n x_n'' - 1, \quad s_n = a^n x_n' + 1 \\ 0 < x_n'' - \xi < \frac{3}{2a^n}, \quad 0 < \xi - x_n' \leq \frac{3}{2a^n}.$$

Маємо далі:

$$R_n(x_n'') = b^n \varphi(s_n + 1) + b^{n+1} \varphi(a(s_n + 1)) + b^{n+2} (a^2(s_n + 1)) + \dots$$

Тому, що:

$$\varphi(s_n + 1) = \frac{1}{2} \cdot (-1)^{s_n + 1}$$

дістанемо:

$$R_n(x_n'') = (-1)^{s_n + 1} \frac{b^n}{2} (1 + b + b^2 + \dots).$$

Тому, що:

$$(-1)^{s_n} \varphi(a^n \xi) = |\varphi(a^n \xi)|,$$

дістанемо:

$$R_n(\xi) = (-1)^{s_n + 1} \cdot \frac{b^n}{2} \left[-2 |\varphi(a^n \xi)| + (-1)^{s_n + 1} 2b \varphi(a^{n+1} \xi) + \right. \\ \left. + (-1)^{s_n + 1} 2b^2 \varphi(a^{n+2} \xi) + \dots \right]$$

Коли відніmemo двi останнi формули на R_n , дiстанемо:

$$R_n(x_n'') - R_n(\xi) = (-1)^{s_n+1} \cdot \frac{b^n}{2} (1 + \alpha), \text{ де } \alpha \geq 0,$$

бо: $1 + 2|\varphi(a^n \xi)| \geq 1$, $b^r - (-1)^{s_n+1} b^r \varphi(a^{n+r} \xi) \geq 0$, для $r = (-1)1, 2, 3, \dots$

Числа $R_n(x_n')$ i $R_n(x_n'')$ в межi собою рiвнi, бо функцiя $\varphi(x)$ в перiодична.

Можемо очевидно написати:

$$R_n(x_n') = b^n \varphi(s_n - 1) (1 + b + b^2 + \dots).$$

Отже дiстанемо:

$$R_n(\xi) - R_n(x_n') = (-1)^{s_n} \frac{b^n}{2} (1 + \alpha).$$

З доказаних давнiше нерiвностей:

$$0 < x_n'' - \xi < \frac{3}{2a^n},$$

$$0 < \xi - x_n' \leq \frac{3}{2a^n}.$$

виходить тепер:

$$(\alpha) \frac{R_n(x_n'') - R_n(\xi)}{x_n'' - \xi} = (-1)^{s_n+1} \cdot \frac{(ab)^n}{3} \cdot A_n'',$$

$$(\beta) \frac{R_n(\xi) - R_n(x_n')}{\xi - x_n'} = (-1)^{s_n} \cdot \frac{(ab)^n}{3} A_n',$$

де A_n'' i A_n' в якiсь числа, що справджують умови:

$$A_n'' > 1, \quad A_n' \geq 1.$$

Коли тепер напишемо:

$$(\gamma) \frac{S_n(x_n'') - S_n(\xi)}{x_n'' - \xi} = (-1)^{s_n+1} \frac{(ab)^n - 1}{ab - 1} \cdot \vartheta_n'',$$

то мусить бути $|\vartheta_n''| \leq 1$.

Додаймо (γ) i (α) , то дiстанемо:

$$\frac{f(x_n'') - f(\xi)}{x_n'' - \xi} = (-1)^{s_n+1} \frac{(ab)^n}{3} \left\{ A_n'' + 3 \vartheta_n'' \frac{(ab)^n - 1}{(ab - 1)(ab)^n} \right\}.$$

На основi умов вiдносно чисел a i b можна тепер написати:

$$(I) \frac{f(x_n'') - f(\xi)}{x_n'' - \xi} = (-1)^{s_n+1} \frac{(ab)^n}{6} (1 + \beta_n''), \text{ де } \beta_n'' > 0.$$

Коли додамо (γ) i (β) дiстанемо аналогiчно:

$$(II) \frac{f(\xi) - f(x_n')}{\xi - x_n'} = (-1)^{s_n} \frac{(ab)^n}{6} (1 + \beta_n'), \text{ де } \beta_n' > 0.$$

Межи числами s_n в певно безконечно багато парних або безконечно багато непарних.

Тому, що $x_n'' > \xi$, а $\xi > x_n'$ дістанемо з формул (I) і (II):

$$f_+(x) = -\infty, f_-(x) = +\infty,$$

коли ξ безліч парних чисел s_n ,

$$f_+(x) = +\infty, f_-(x) = -\infty,$$

коли ξ безліч непарних чисел s_n .

Тому, що ξ є якимнебудь дійсним числом, не має функція $f(x)$ в жадній точці похідної, бо в жадній точці не є всі екстремальні похідні межі собою рівні¹⁾.

V.

ФУНКЦІЯ DIRICHLET'А.

1. Означити словами функцію Dirichlet'а дуже легко. Є це функція, що для кожної вимірної вартости аргументу має вартість одиниці, а для невимірного аргументу є рівна нулеві. Та функція є інтересна тим, що можна її представити при допомозі подвійної границі поступу суцільних функцій. Крім того є вона клясичним прикладом функції інтегрувальної в розумінні Lebesgue'а, але неінтегрувальної в розумінні Riemann'а і прикладом функції другої кляси Baire'а²⁾.

Santor доказав, що множина вимірних чисел є счислена, зн. що можна найти такий поступ, що кожне вимірне число є його елементом.

Нехай a_1, a_2, a_3, \dots буде такий поступ, що в нім множина всіх вимірних чисел $\{a_n\}$ є понумерована (натуральними індексами).

Напишім тепер:

$$\varphi(x) = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{1}{1 + i x^2}.$$

$$\begin{aligned} \text{Функція } \varphi(x) &= 1 \text{ коли } x = 0, \\ &= 0 \quad \text{„ } x \neq 0. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Функція } \varphi(x - a_n) &= 1 \text{ коли } x = a_n, \quad (a_n = \text{вимірне число}), \\ &= 0 \quad \text{„ } x \neq a_n. \end{aligned}$$

Напишім далі:

$$\Phi_n(x) = \varphi(x - a_1) + \varphi(x - a_2) + \dots + \varphi(x - a_n).$$

Маємо тепер:

¹⁾ С. Carathéodory: Vorl. über reelle Funktionen, 1918, §§ 519-22.

²⁾ Функція $f(x)$ є функцією першої кляси Baire'а, коли вона є границею поступу суцільних функцій. Функція $f(x)$ є функцією n -тої кляси Baire'а, коли вона є границею поступу функцій $(n-1)$ -ої кляси Baire'а.

$$\begin{aligned} \Phi_n(x) &= 1, \text{ коли } x = a_i, i = 1, 2, \dots, n, \\ &= 0 \quad \text{„} \quad x \neq a_i, i = 1, 2, \dots, n. \end{aligned}$$

Функцію Dirichlet'a можна тепер означити формулою:

$$f(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \Phi_n(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \varphi(x - a_n).$$

Напишім:

$$\Psi_{i_n}(x) = \frac{1}{1 + i(x - a_1)^2} + \frac{1}{1 + i(x - a_2)^2} + \dots + \frac{1}{1 + i(x - a_n)^2}$$

Дістанемо отже:

$$\Phi_n(x) = \lim_{i \rightarrow \infty} \Psi_{i_n}(x),$$

а далі:

$$f(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \lim_{i \rightarrow \infty} \Psi_{i_n}(x).$$

Функції $\Psi_{i_n}(x)$ є очевидно для кожного дійсного аргументу суцільні, отже функція $f(x)$ є збудована з суцільного поступу функцій через подвійний перехід до границі. Функції

$$\Phi_n(x) = \lim_{i \rightarrow \infty} \Psi_{i_n}(x)$$

є функціями першої класи Baire'a, а функція $f(x)$ як границя поступу функцій першої класи є щонайвище функція другої класи. Функція $f(x)$ є очевидно несучільна в кожній точці простої, отже (на основі відомої теореми Baire'a) не може вона бути границею поступу суцільних функцій, зн. не є функцією першої класи Baire'a¹⁾.

2. Функція Dirichlet'a є інтегровальна в розумінні Lebesgue'a, бо вона є мірна і обмежена. Що вона є мірна, видно з того, що коли: $\alpha < 0$, то множина точок x , для котрих $f(x) > \alpha$ є множиною всіх дійсних чисел, коли: $0 \leq \alpha < 1$, то множина точок x , для котрих $f(x) > \alpha$ є множиною всіх вимірних чисел, а коли: $1 \leq \alpha$, то множина точок x , для котрих $f(x) > \alpha$, не має елементів. Отже для кожної вартости числа α множина $E(f(x) > \alpha)$ є мірна.

Функція є інтегровальна в розумінні Riemann'a тоді і тільки тоді, коли множина точок її несучільности має міру (Lebesgue'a) рівну нулеві. Функція Dirichlet'a не є суцільна в жадній точці простої, отже вона не є інтегровальна в розумінні Riemann'a.

На функції Dirichlet'a можна бачити, що в виразах, що в них виступає два рази знак \lim , не можна змінити порядку тих знаків.

¹⁾ Про змінливість функції Dirichlet'a гл. § VI, 2.

Коли x є яким небудь дійсним числом, то в інтервалі $(x - 1, x + 1)$ є все безконечно багато вимірних чисел a_n , отже є безконечно багато таких індексів n , що:

$$\frac{1}{1 + i(x - a_n)^2} > \frac{1}{1 + i}$$

Отже буде:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Psi_{i_n} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + i(x - a_n)^2} = +\infty.$$

Очевидно буде також:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \lim_{n \rightarrow \infty} \Psi_{i_n} = +\infty.$$

Звернемо ще увагу на це, що функцію Dirichlet'a можна представити ще в інший спосіб, а саме при допомозі формули:

$$f(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \lim_{m \rightarrow \infty} (\cos n! \pi x)^2 \right\}^m.$$

Э. М. Fréchet означає в теорії абстрактних множин поняття границі (limes) поступу в наступний спосіб:

1. Поступ, що складається з однакових елементів ($a_n = a$) є збіжний і $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = a$,

2) Коли поступ $\{a_n\} = \{a_1, a_2, \dots\}$ є збіжний і $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = a$, то поступ: $a_{n_1}, a_{n_2}, a_{n_3}, \dots$, (де $n_2 > n_1, n_3 > n_2, \dots$) що складається з деяких тільки (але з безконечною кількістю) елементів поступу $\{a_n\}$ є також збіжний і має ту саму границю.

В теорії Fréchet'a не означається докладніше поняття границі поступу. Кажеться тільки, що деяким поступам є однозначно припорядковані числа, що називаються їх границями й що справджують обі подані вище умови.

Такі поступи називаються збіжні.

В тій теорії є точка a точкою скупчення множини A , коли та точка є границею якогось збіжного поступу, що складається з елементів множини A і має безконечно багато різних елементів. Похідна це множина всіх точок скупчення, а замкнення (fermeture, abgeschlossene Hülle) це сума множини A і її похідної.

В теорії точкових множин евклідових просторів є замкнення все замкненою множиною. На функції Dirichlet'a покажемо, що коли поняття границі означимо тільки при допомозі двох умов Fréchet'a, то замкнення множини A не мусить бути замкненою множиною, зн. границя кожного збіжного поступу зложеного з елементів множини A не мусить бути елементом тої множини.

Замкнення множини A можна ту також означити як множину таких елементів, що є границями збіжних поступів, зложених з елементів (не конче ріжних) множини A . Замкнення множини A будемо зазначувати знаком A^r .

Нехай тепер A буде множиною, що її елементами є суцільні функції дійсного аргументу (отже не точки, тільки функції!). Такі функції будемо зазначувати літерою $y = y(x)$, де x є аргументом. Границю (limes) означимо так, що будемо писати:

$y = \lim_{n \rightarrow \infty} y_n(x)$, коли для кожного аргументу x поступ чисел y_n є збіжний і має границю y (в звичайному розумінні)¹⁾.

Замкнення A^r буде ту множиною таких функцій, що є границями збіжних поступів суцільних функцій. Множина A^r складається отже з функцій що найвище першої класи Ваїге'а. Множина A^{rr} , зн. замкнення множини A^r , є множиною функцій що найвище другої класи Ваїге'а. Ми бачили, що функція Dirichlet'а є функцією другої класи, але не є функцією першої класи, отже не є правдива рівність: $A^{rr} = A^r$. Але множина M є замкнена тоді і тільки тоді, коли $M^r = M$, отже множина A^r не є замкнена, бо вона не є ідентична зі своїм замкненням.

VI.

ФУНКЦІЇ, ЩО ЇХ λ -ОВА ЗМІНЛИВІСТЬ Є БЕЗКОНЕЧНО ВЕЛИКА.

1. Функція $f(x)$ називається частинно-суцільна з гори (nach oben halbstetig), в точці x_0 , коли для кожного додатнього числа ϵ можна найти таке додатнє число δ , що з нерівности:

$$|x - x_0| < \delta$$

виходить нерівність:

$$f(x) - f(x_0) < \epsilon.$$

Функція $f(x)$ є в точці x_0 частинно-суцільна з долини (nach unten halbstetig), коли для кожного додатнього числа ϵ можна найти таке додатнє число δ , що з нерівности:

$$|x - x_0| < \delta$$

виходить нерівність:

$$f(x_0) - f(x) < \epsilon.$$

Функція, що є частинно-суцільна з гори й з долини, є суцільна (в звичайному розумінні).

¹⁾ Очевидно таке означення границі є згідне з умовами Fréchet'а.

Подамо приклад функції, що в жадній точці не є частинно суцільна ані з гори ані з долини.

Означім функцію $f(x)$ на цілій простій в наступний спосіб:

$f(x) = 1 - \frac{1}{n}$, коли $x = \frac{m}{n}$ є неспростимий дріб, m є додатне число і n є парне,

$f(x) = \frac{1}{n} - 1$, коли $x = \frac{m}{n}$ є неспростимий дріб, m є додатне число і n є непарне,

$f(x) = 0$, коли x є невимірне число.

Зазначім літерою δ якийнебудь інтервал, на котрім лежить якась точка x_0 з додатньою абсцисою.

Нехай k буде якекебудь ціле число. В інтервалі δ лежить безконечно багато точок з вимірними абсцисами $\frac{m}{n}$, де m є додатне, n є парне і числа m і n не мають спільного дільника. Але межі тими точками буде лише скінчена кількість таких точок, що їх абсциси справджують умову: $n \leq k$.

Отже в інтервалі δ лежать певно такі точки x , що в них є:

$$f(x) \geq 1 - \frac{1}{k}.$$

Точка x_0 нехай має абсцису $\frac{m_0}{n_0}$ (m_0 і n_0 справджують подані вище умови).

Дістанемо тепер:

$$f(x) - f(x_0) \geq \frac{1}{n_0} - \frac{1}{k}.$$

Можемо дібрати k так велике, що буде:

$$\varepsilon = \frac{1}{n_0} - \frac{1}{k} > 0,$$

отже не для кожного $\varepsilon > 0$ буде $f(x) - f(x_0) < \varepsilon$ і функція $f(x)$ не є частинно-суцільна з гори в точці x_0 .

Коли n_0 є непарне, то дістанемо:

$$f(x) - f(x_0) \geq 2 - \frac{1}{n} - \frac{1}{k} > 0,$$

бо k може бути довільно велике, отже коли напишемо $\varepsilon = 2 - \frac{1}{n} - \frac{1}{k}$, то також не буде

$$f(x) - f(x_0) < \varepsilon$$

і функція $f(x)$ не є частинно-суцільна з гори в вимірній точці $x = \frac{m_0}{n_0}$ з парним знаменником.

Коли x_0 є невимірне число, то дістанемо:

$$f(x) - f(x_0) \geq 1 - \frac{1}{k}$$

і умова частинної суцільності з гори і ту не справджується.

З другої сторони можна в кожному інтервалі знайти все такі точки $x = \frac{m}{n}$ з непарними знаменниками $n > k$, а для таких точок є:

$$f(x) \leq \frac{1}{k} - 1.$$

Коли $x_0 \in \delta$ і $x_0 = \frac{m_0}{n_0}$ (n парне), то буде:

$$f(x_0) - f(x) \geq 1 - 1 - \frac{1}{n_0} - \frac{1}{k} + 1 = 2 - \frac{1}{n_0} - \frac{1}{k}.$$

Можемо дібрати k так велике, що $\varepsilon = 2 - \frac{1}{n_0} - \frac{1}{k} > 0$, отже $f(x)$ не є частинно-суцільна з долини в точці x_0 .

Коли n_0 є непарне, то дістанемо:

$$f(x_0) - f(x) \geq -1 + \frac{1}{n_0} - \frac{1}{k} + 1 = \frac{1}{n_0} - \frac{1}{k}.$$

Для доволі великого числа k буде:

$$\varepsilon = \frac{1}{n_0} - \frac{1}{k} > 0.$$

Колиж x_0 є невимірне число, то буде:

$$f(x_0) - f(x) \geq 1 - \frac{1}{k} = \varepsilon > 0.$$

Бачимо отже, що $f(x)$ не є частинно-суцільна ані з гори ані з долини в точці x_0 . А тому, що точка x_0 є якоюнебудь точкою простої, не є функція $f(x)$ частинно-суцільна (ані з гори, ані з долини) в жадній точці простої.

2. Нехай якась скінчена функція $\varphi(x)$ буде означена в розімкненім інтервалі (a, b) . Зазначім лігерою δ_p розімкнений інтервал $\alpha_p < x < \beta_p$, що лежить в інтервалі (a, b) . Виберім скінчену кількість таких інтервалів δ_p , що не мають спільних точок.

Напишім: $\sigma = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \dots + \delta_n \dots$

Міра множини σ є очевидно сумою довжин інтервалів $\delta_1, \delta_2 \dots \delta_n$. Коли будемо інтервали δ_p добирати на різні способи, але так, щоби вони не мали спільних точок, щоби їх кількість була скінченим числом, та щоби сума їх довжин не була більша від якогось сталого числа λ , то тоді число

$$\sum_{p=1}^n \left| \varphi(\beta_p) - \varphi(\alpha_p) \right|$$

може (залежно від рода функції $\varphi(x)$ і від якості вибраних інтервалів δ_p) приймати різні вартости.

Будемо називати λ -овою змінливістю функції $f(x)$ в інтервалі (a, b) число:

$$\tau(\lambda) = \sup \sum_{p=1}^n \left| \varphi(\beta_p) - \varphi(\alpha_p) \right|.$$

Тому, що $\tau(\lambda)$ як функція аргументу λ є монотонічна, існує все число $\tau(0) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \tau(\lambda)$.

Число $\tau(0)$ будемо називати нулевою змінливістю функції $\varphi(x)$. Коли $\tau(0) = 0$, то функція $\varphi(x)$ називається абсолютно суцільна (totalstetig, absolutement continue) в інтервалі (a, b) . Очевидно кожна абсолютно суцільна функція є суцільна, але побачимо пізніше на прикладі, що не кожна суцільна функція є абсолютно суцільна.

Легко можна доказати, що функція $f(x)$, що ми її означили в попередньому уступі має в кожному інтервалі (a, b) безконечно велику λ -ову змінливість. Коли н. пр. інтервал (a, b) поділимо на n рівних частин, то в кожній частині можна найти такі дві точки α_p і β_p , що буде:

$$1) \quad 0 < \beta_p - \alpha_p < \frac{\lambda}{n},$$

$$2) \quad f(\alpha_p) \leq -\frac{1}{2},$$

$$3) \quad f(\beta_p) \geq \frac{1}{2}.$$

Тоді дістанемо:

$$\sum_{p=1}^n (\beta_p - \alpha_p) \leq \lambda,$$

$$\sum_{p=1}^n |f(\beta_p) - f(\alpha_p)| \geq n,$$

отже коли $n \rightarrow \infty$, то $\tau(\lambda) = \infty$.

Функція $f(x)$ не є частинно суцільна в жадній точці. Функція Dirichlet'a не є суцільна в жадній точці, але є частинно-суцільна з гори в кожній точці з вимірною абсцисою і частинно-суцільна з долини в кожній точці з невимірною абсцисою. Але легко можна доказати, що функція Dirichlet'a має також у кожному інтервалі безконечно велику λ -ову змінливість, бо в кожному інтервалі є такі точки, що в них $f(x) = +1$ і такі, що в них $f(x) = 0$.

3. Подамо тепер приклад такої суцільної функції, що її λ -ова змінливість є безконечно велика.

В розімкненім інтервалі (a, b) зазначім точки:

$$x_n = a + \frac{b-a}{2^n}, n = 1, 2, 3, \dots$$

Означім тепер функцію $\varphi(x; a, b)$ при допомозі наступних умов:

1) $\varphi(x; a, b) = 0$ для $x \leq a$ і $x \geq b$,

2) $\varphi(x_1) = \frac{b-a}{2}$, $\varphi(x_2) = 0$, $\varphi(x_3) = \frac{b-a}{3}$, $\varphi(x_4) = 0, \dots$

загально: $\varphi(x_{2^{i-1}}) = \frac{b-a}{i+1}$,

$\varphi(x_{2^i}) = 0$;

3) в кожному інтервалі $x_1 \leq x \leq b$, $x_2 \leq x \leq x_1$, $x_3 \leq x \leq x_2, \dots$ є функція $\varphi(x)$ лінійна.

Так означена функція $\varphi(x)$ є очевидно суцільна, але її повна змінливість (totale Variation) в інтервалі $a \leq x \leq b$ є безконечно велика, бо:

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(x_n) = \frac{b-a}{2} + \frac{b-a}{3} + \frac{b-a}{4} + \dots = (b-a) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} = \infty.$$

В точці $x = a$ є права горішня похідна функції $\varphi(x)$ безконечно велика, бо:

$$\varphi^+(a) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\frac{b-a}{n}}{\frac{b-a}{2^n}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2^n}{n} = +\infty,$$

а всі інші екстремальні похідні тої функції є в точці $x = a$ рівні нулеві.

Означім тепер поступ суцільних функцій $\{f_n(x)\}$ при допомозі наступних умов:

Напишім $f_1(x) = \varphi(x; 0, 1)$.

Образ функції $f_1(x)$ складається зі счисленої кількості відтинків.

Найбільший зпоміж інтервалів, що лежать в інтервалі $(0, 1)$ і що в них функція $f_1(x)$ є лінійна, має кінці $\frac{1}{2}$ і 1 .

Напишім: $f_2(x) = f_1(x) + \varphi(x; \frac{1}{2}, 1)$.

Є два найбільші інтервали:

$$\frac{1}{4} < x < \frac{1}{2} \text{ і } \frac{3}{4} < x < 1,$$

в котрих функція $f_2(x)$ є лінійна.

Напишім тепер:

$$f_3(x) = f_2(x) + \varphi(x; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}) + \varphi(x; \frac{3}{4}, 1).$$

Функція $f_3(x)$ має чотири такі найбільші інтервали, в котрих вона є лінійна:

$$(\frac{1}{8}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{8}, \frac{1}{2}), (\frac{5}{8}, \frac{3}{4}), (\frac{7}{8}, 1).$$

Означім тепер:

$$f_4(x) = f_3(x) + \varphi(x; \frac{1}{8}, \frac{1}{4}) + \varphi(x; \frac{3}{8}, \frac{1}{2}) + \varphi(x; \frac{5}{8}, \frac{3}{4}) + \varphi(x; \frac{7}{8}, 1)$$

Продовжуючи ті означення дістанемо монотонічно розтучий поступ суцільних функцій.

Маємо очевидно:

$$f_{n+1}(x) - f_n(x) < \frac{1}{2^n}$$

отже наш поступ є рівномірно збіжний і його границя:

$$f(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x)$$

є функція суцільна.

Ми бачили, що функція $\varphi(x; a, b)$ має безконечно велику повну змінливість в інтервалі (a, b) . Отже функція $f_1(x)$ має безконечну повну змінливість в інтервалі $(0, 1)$. Функція $f_2(x)$ має безконечну повну змінливість в інтервалах $(0, \frac{1}{2})$ і $(\frac{1}{2}, 1)$, функція $f_3(x)$ в інтервалах $(0, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ і $(\frac{3}{4}, 1)$, функція $f_4(x)$ в інтервалах: $(0, \frac{1}{8})$, $(\frac{1}{8}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{8})$, $(\frac{3}{8}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{5}{8})$, $(\frac{5}{8}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{7}{8})$ і $(\frac{7}{8}, 1)$.

Загально має функція $f_n(x)$ безконечно велику повну змінливість в α^{n-1} рівних інтервалах:

$$\frac{m}{2^{n-1}} < x < \frac{m+1}{2^{n-1}}, m = 0, 1, 2, \dots, (2^{n-1}-1)$$

В кожному інтервалі (α, β) , що лежить в інтервалі $(0, 1)$ можна очевидно (через відповідний добір числа n) найти такий інтервал

$$\frac{m}{2^{n-1}} < x < \frac{m+1}{2^{n-1}},$$

що в нім функція $f_n(x)$ має безконечно велику повну змінливість,

отже в кожному інтервалі (α, β) зачинаючи від якогось $n < N$ всі функції $f_n(x)$ будуть мати безконечно велику повну змінливість.

З того виходить, що функція $f(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x)$ не є обмежено змінлива в жаднім інтервалі, що міститься в інтервалі $(0, 1)$.

Відома в теорії функцій теорема каже, що скінчена функція означена в замкненім інтервалі $a \leq x \leq b$ є обмежено змінлива тоді і тільки тоді, коли λ -ова змінливість тої функції є скінчена в розімкненім інтервалі $a < x < b$.

Отже λ -ова змінливість нашої суцільної функції $f(x)$ є безконечно велика.

4. Розглянемо тепер приклад функції, що є суцільна, але не є абсолютно суцільна.

Нехай на відтинку $\langle 0, 1 \rangle$ на осі абсцис буде зазначена завершена негуста множина Cantor'a A , що її міра є нулем $L(A) = 0$, а розімкнені інтервали, що творять доповнення тої множини до відтинка $\langle 0, 1 \rangle$ нехай будуть:

$$\delta_1 = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}), \delta_2 = (\frac{1}{9}, \frac{2}{9}), \delta_3 = (\frac{7}{9}, \frac{8}{9}), \delta_4 = (\frac{1}{27}, \frac{2}{27}), \dots$$

Кінці інтервалу δ_n зазначім літерами α_n і β_n .

На відтинку $\langle 0, 1 \rangle$ на осі ординат збудуймо таку негусту завершену множину, щоби її міра була $= \frac{1}{2}$. Зазначім на відтинку $\langle 0, 1 \rangle$ розімкнений концентричний з ним інтервал \triangle_1 довгий на $\frac{1}{4}$. Різниця $\langle 0, 1 \rangle - \triangle_1$ складається з двох замкнених інтервалів, на кожному з них зазначім концентричний розімкнений інтервал \triangle_2 і \triangle_3 довгий на $\frac{1}{4^2}$ і т. д. Сума довжин всіх тих розімкнених інтервалів буде:

$$\frac{1}{4} + \frac{2}{4^2} + \frac{2^2}{4^3} + \frac{2^3}{4^4} + \dots = \frac{1}{2}.$$

Отже різниця $\langle 0, 1 \rangle - \sum_{n=1}^{\infty} \triangle_n = B$ буде мати міру (Lebesgue'a):

$$L(B) = \frac{1}{2}.$$

Кінці інтервалу \triangle_n нехай будуть a_n і b_n .

Означім тепер на відтинку $0 \leq x \leq 1$ функцію $f(x)$ при помочі наступних умов:

1) Коли $x \in \delta_n$, то:

$$f(x) = \frac{b_n - a_n}{\beta_n - \alpha_n} x + \frac{\alpha_n \beta_n - \alpha_n b_n}{\beta_n - \alpha_n}.$$

Очевидно кінцям інтервалу δ_n будуть відповідати взаємно однозначно кінці інтервалу Δ_n , коли уловимося, що:

2) для $x = \alpha_n$ і $x = \beta_n$, має бути також:

$$f(x) = \frac{b_n - a_n}{\beta_n - \alpha_n} x + \frac{\alpha_n \beta_n - \alpha_n b_n}{\beta_n - \alpha_n}.$$

3) Коли $x \in A$, але не є кінцем жадного інтервалу δ_n (отже коли x є точкою скупчення кінців інтервалів δ_n) означуємо функцію $f(x)$ так, щоби $f(x)$ була суцільна в цілім відтинку $\langle 0, 1 \rangle$.

Так означена функція сповняє очевидно умову:

$$\text{коли: } x_1 < x_2, \text{ то } f(x_1) < f(x_2).$$

Отже функція $f(x)$ дає взаємно однозначно і суцільне припорядкування між точками інтервалу: $0 \leq x \leq 1$ і точками інтервалу: $0 \leq f(x) \leq 1$.

Але хоч та функція є суцільна і все ростуча, то вона не є абсолютно суцільна. Множина A має міру рівну нулеві, отже її можна накрити таким поступом інтервалів γ_n , що їх сума довжин λ може бути довільно мала. Образи інтервалів γ_n обіймають цілу множину B , що має міру $L(B) = \frac{1}{2}$, отже сума довжин образів інтервалів γ_n не може бути довільно мала і маємо:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \nu(\lambda) \neq 0,$$

а це значить, що функція $f(x)$ не є абсолютно суцільна.

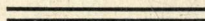
Повна змінливість функції $f(x)$ рівнається очевидно одиниці, бо вона є монотонічна і приймає всі вартости від 0 до 1.

Наша функція має ще одну цікаву властивість. Вона припорядковує множині A , що її міра $L(A) = 0$, таку множину B , що її міра $L(B) = \frac{1}{2}$.

Можна тепер найти таку немірну множину C , що є частиною множини B . Функція $f(x)$ припорядковує множині C якусь частину c' множини A і мусить очевидно бути $L(c') = 0$, отже множина c' є мірна.

Бачимо отже, що суцільна і монотонічна функція $f(x)$ може припорядковувати мірній множині іншу множину, що не є мірна (в розумінні Lebesgue'a).

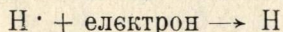
В наступнім розділі пізнаємо ще докладніше інші суцільні функції, що дають таке немірне припорядкування.



Адсорпція йонів і перенапруження водня.

При дослідах електролізу кислот виявилось, що виділення водня на катодах з різного матеріялу настає при різних катодних потенціалах. Теоретично потенціал виділення водня мав би бути незалежним від матеріялу катода. Різниця між потенціалом, при котрому водень виділюється на даній електроді та потенціалом зворотної водневої електроди було названо перенапруженням водня (*Überspannung*, *overpotential*). Перенапруження водня було студіоване багатьома дослідниками й не дивлячись на те, що по цьому питанню до цього часу за останніх трицять років є понад 150 праць, це явище було вияснене тільки в загальних рисах.

Перший процес при електролітичному виділенні водня є виладування водневих йонів по реакції:



Атоми водня (H), що творяться при цій реакції, мають сполучуватись між собою й творити молекулярний водень (H₂). На деяких металах безпосереднє сполучування атомів на молекули дуже гальмується, а тому, в наслідок скупчування атомів водня, електрода поляризуються. Значніше творення молекулярного водня настає тоді, коли концентрація атомарного водня, а тому й потенціал катода, зростає остільки, що реакція: $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ досягне значної скорости. Це пояснення перенапруження водня є загально прийняте. Різниці перенапруження на різних металах висвітлюються тим, що деякі метали каталізують перебіг останньої реакції, тобто збільшують скорість творення молекул водня; інші ж мають цей каталітичний вчинок менший. Це припущення згоджується з новішими дослідами *Vonhoeffler'a*¹⁾. Цей фізик одержував атомовий водень по способу *Wood'a* (електричним розрядом в стані газовому). Коли струя газового атомового водня проходила коло поверхні металів, то було найдено, що платинові

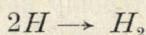
металі значно прискорюють творення молекулярного водня, тоді як цинк або ртуть мають дуже незначний вплив. Аналогічно перенапруження водня на платинових металах є мале, а на цинкові чи ртуті найбільше.

Але ця хемічна теорія перенапруження не вистарчає для цілковитого вияснення всіх фактів. Виберім головніші факти:

I. На основі наведеної теорії потенціал катода π є даний рівнянням:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln \frac{H}{C} + K \quad (1)$$

де H є концентрація атомового водня в електроді, а C концентрація водневих йонів в розчині. Скорість творення молекулярного водня на основі реакції:



в стаціонарному стані, — коли ток i поповнює страту атомарного водня на катоді, що настає при цій реакції, — є дана:

$$- \frac{\partial H}{\partial t} = 0 = K_1 i - K_2 H^2$$

або:
$$i = k_3 H^2 \quad (2)$$

Сполучення рівнянь (1) і (2) дає:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln \frac{(i/k_3)^{\frac{1}{2}}}{C} + K,$$

або сполучивши константи k_3 і K ,

$$\pi = - \frac{RT}{2F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln C + K_4 \quad (3)$$

Остання формула дає залежність між концентрацією водневих йонів, током та потенціалом катода. Так при сталій концентрації й по заведенню нумеричних величин для констат R , T і F , одержимо:

$$\pi = a + 0.029 \lg_{10} i$$

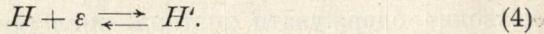
Експериментальнож для константи перед $\lg_{10} i$ знаходжувано завжди більші величини, а саме: між 0.080 до 0.110.

II. Другим фактом, що його не може пояснити ця теорія, є залежність потенціалу катода від концентрації C . Як що міряти потенціали катода завжди при однакових токах i , то з (3) слідує, що різниця потенціалів при виділюванні водня з розчинів різної концентрації водневих йонів має бути:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.058 \lg_{10} \frac{C_1}{C_2}$$

Неуровскý²⁾ та Герасименко³⁾ найшли, що ця формула не дійсна для виділення водня на ртуті.

Більш задовольняючу теорію виділення водня запропонував І. Неуровскý⁴⁾. По його думці зміна потенціалу катода спричинюється також нагромадженням атомарного водня, і рівняння (1) остається в силі. Але він припускає, що атомарний водень в електроді є в рівновазі з електронами по рівнянню:



Тому $[H] = K [\epsilon] [H']$. Припускаючи, що концентрація електронів є в металі стала, одержимо:

$$[H'] = K [H] \quad (4a)$$

Творення молекул водня настає в наслідок сполучування між негативними атомами водня й водневими йонами в розчині; швидкість цієї реакції в стаціонарному стані є пропорційна токовій (i):

$$i = K [H']. C = k \cdot [H] C \quad (5)$$

Сполученням рівнянь (1) і (5) Неуровскý одержує:

$$\pi = -\frac{RT}{F} \ln i + \frac{2RT}{F} \ln C + K \quad (6)$$

Отже при $C = \text{конст.}$ має бути:

$$\pi = a + 0.058 \lg i,$$

а при $i = \text{конст.}$:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.116 \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (7)$$

Досліди Герасименка виявили, що остання формула досить вірно подає спостережені посуви катодних потенціалів при зміні концентрації водневих йонів при електролізі на ртутевій капковій катоді. Треба тут зазначити, що в тій своїй праці Герасименко приготував розчини кислот в 0.1 *n* *KCl*. Тому ним не було помічено впливу нейтральних солей на потенціал виділення водня, який (вплив) буде описаний в цій праці. Досліди Герасименка знову повторив і потвердив Bowden⁵⁾ при електролізі кислот в присутності *KCl* на ртутевій капковій катоді.

Дальші досліди, переведені нами, виявили ще нові явища, що їх треба приймати на увагу при розгляді механізму виділення водня, і тому формули Неуровск-ого треба змодифікувати узглядивши адсорпцію йонів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Досліди були переведені знов із ртутвою капковою катодою, заведеною Нейговскі-м. Ця метода була вже багато разів описана (див. напр. українську працю Танчаківського в Збір Наук. Тов. ім. Шевченка т. 27, 1928)⁶⁾, тому ближчого опису її тут ми не подаємо. Зазначимо тут тільки, що головна вигода цієї методи полягає в тому, що катода наслідком відкапування ртуті, заховує стало свіжу поверхню й що тому занечищення не збираються в значній мірі на поверхні катода. Остання обставина дозволяє одержувати повторні вислідки, яких дуже тяжко досягнути зі стаціонарними електродовими поверхнями.

Електроліза провадилася завжди в атмосфері водня.

Характеристична крива виділення водня представлена на діаграмі рис. 1, де на осі абсцис нанесено поляризующий вольтаж, а на осі ординат відповідні токи.

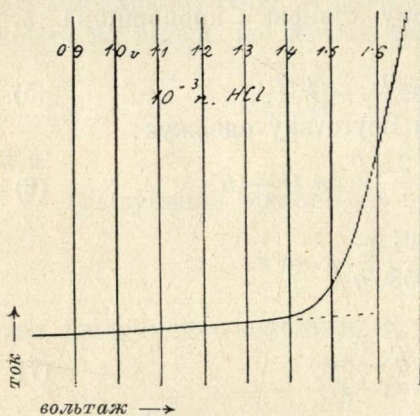


Рис. 1.

Герасименко, аналізуючи форму цих кривих, вказав⁷⁾, що лінійний зріст току, що його спостерігаємо від початку кривої, не є зв'язаний з виділенням водня. Цей лінійний зріст току є незалежний від природи розчину, який електролізуємо, а залежить тільки від скорости, з якою твориться свіжа поверхня катода. Герасименко доводить, що цей лінійний зріст ток не підлягає законови Faraday-я (тобто цей ток не викликає осадження йонів),

а є спричинений наладовуванням молекулярного кондензатора, який існує на поверхні катода у формі подвійної верстви. Пояснення подібних явищ у цей спосіб знаходимо вже у Helmholtz-a.

(Ближче про це диви працю Герасименка і Шлендіка⁷⁾ Zeit. phys. Chem. 149A, 123, 1930).

Якщо відняти цей ток, що йде на набиття подвійної верстви на поверхні катода, від цілковито стостереженого току, одержимо з кривої залежність між током, що йде на творення водня, й потенціалом. Практично це провадимо графічною екстраполяцією лінійного зросту току на експериментальній кривій ток-вольтаж. Залежність між током, що йде на виділення водня

й потенціалом катоди є експоненціальна та є дана емпіричним рівнянням:

$$\pi = a + 0.087 \lg i \quad (8)$$

При зміні концентрації водневих йонів крива ток-вольтаж зберігає ту саму форму (тобто коефіцієнт 0.087 перед $\lg i$ не залежить від концентрації водневих йонів); міняється тільки ве-

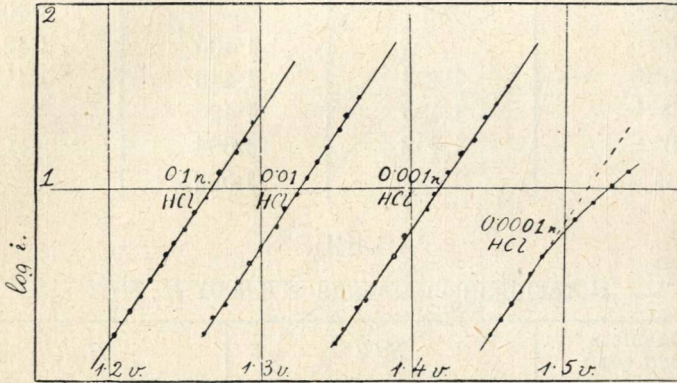


Рис. 2.

Залежність між катодним потенціалом і логаритмом току в розчинах сірчаної кислоти. У кислоти 10^{-4} *n* відхилка від простої лінії при більших токах спричинена вичерпуванням водневих йонів коло поверхні катоди внаслідок електролізу.

личина a (див. діагр. 2). Тому, якщо міряти потенціали при якійсь однаковій, довільно вибраній інтензивності току, то посуви так дефінованих потенціалів будуть характеризувати переміщення кривих токів-потенціал при зміні складу розчину. Таке релятивне значіння мають величини потенціалів, поданих в наступних таблицях. (Потенціали ці міряно супроти нормальної каломелевої електроди.)

ТАБЛИЦЯ 1.

Потенціали виділення в 0.01 *n*. *HCl*

Нормальність приданої соли	<i>KCl</i>	<i>BaCl</i> ₂	<i>LaCl</i> ₃	<i>ThCl</i> ₄
0	—	1.286	—	—
10^{-6}	—	—	1.306	1.307
10^{-5}	—	1.300	1.315	1.331
10^{-4}	—	1.321	1.339	1.355
10^{-3}	1.302	1.355	1.365	1.391
10^{-2}	1.332	1.377	—	—
10^{-1}	1.367	1.387	—	—
<i>n</i>	—	1.393	—	—

ТАБЛИЦЯ 2.

Потенціали виділення в 0.001 *n*. *HCl*

Нормальність приданої соли	<i>KCl</i>	<i>Ba Cl</i> ₂	<i>La Cl</i> ₂
0	—	1.378	—
10 ⁻⁵	—	—	1.406
10 ⁻⁴	—	1.405	1.425
10 ⁻³	1.403	1.448	1.474
10 ⁻²	1.435	1.490	—
10 ⁻¹	1.458	1.504	—
<i>n</i>	1.494	1.509	—

ТАБЛИЦЯ 3.

Потенціали виділення в 0.0001 *n*. *HCl*

Нормальність приданої соли	<i>KCl</i>	<i>Ba Cl</i> ₂
0	—	1477 вольт
10 ⁻⁴	1.493	1.516
10 ⁻³	1.520	1.570
10 ⁻²	1.572	1.612
10 ⁻¹	1.618	—

ТАБЛИЦЯ 4.

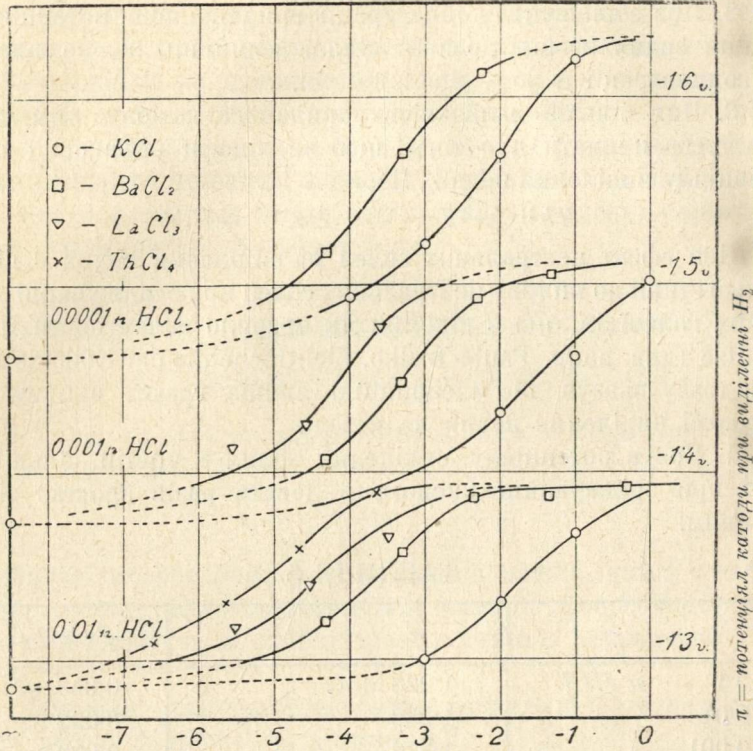
Потенціали виділення в 0.1 *n*. *HCl*

Нормальність приданої соли	<i>KCl</i>	<i>Ba Cl</i> ₂
0	—	1.228 <i>v.</i>
10 ⁻⁴	—	1.236 <i>v.</i>
10 ⁻³	1.230 <i>v.</i>	1.260
10 ⁻²	1.241	1.276
10 ⁻¹	1.266	1.285
<i>n</i>	—	1.287

На діаграмі рис. 3 наочно представлено посуви потенціалів при зміні складу розчину.

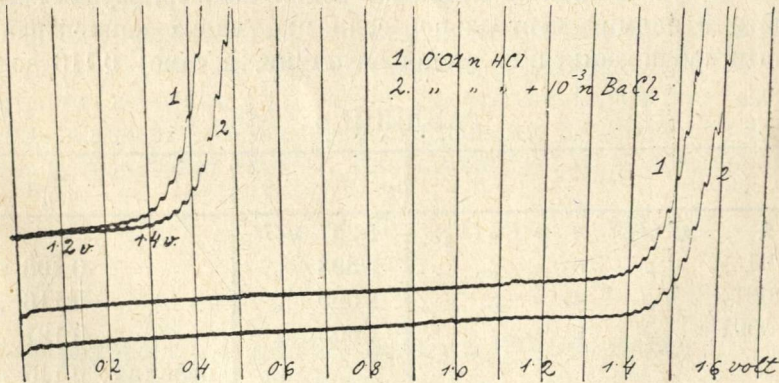
З дослідів можна зробити такий підсумок:

1. При сталій концентрації водневих йонів придавання неутральних солей викликає посув потенціалу виділення водня до більш негативних величин.



$\log_{10} c$ — логарифм мол. концентрації Рис. 3.

Полярограм рис. 4 є ілюстрацією цього ефекту нейтральної соли.

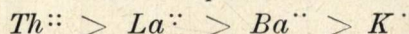


→ прикладена Б. М. С. Рис. 4.

В лівому боці полярограму обидві криві повторено від 1.1 вольт так, щоби криві сходились при малих токах.

2. При збільшенні концентрації приданої соли потенціал виділення водня врешті досягає сталої величини, що не залежить від концентрації її роду приданої соли.

3. Чим більша валентність приданого катіону, тим менше його треба придати для того, щоб викликати однаковий посун потенціалу виділення водня. Порядок чинности катіонів є такий:



Цей ефект неутральних солей на виділення водня є цілком аналогічний до впливу неутральних солей при осаджуванні негативних калькоїдів, що є відомий як правило валентности Hardy-Schultze (див. напр. Paule-Walko, Elektrochemie der Kolloide 1929). Це відразу вказує, що адсорпційні явища грають значну роль у процесі виділення водня на катоді.

4. Посув потенціалу виділення водня в чистій сілній кислоті при зріджуванні кислоти в десять разів зростає зі зрідженням.

ТАБЛИЦЯ 5.

		π	$\Delta \pi$
0.1	<i>n HCl</i>	1.228 volt	0.058 volt
0.01	"	1.286	0.092
0.001	"	1.378	0.099
0.0001	"	1.477	0.103
0.00001	"	1.580 (екстрапол.)	

5. Посув потенціалу виділення водня, коли зріджуємо сілну кислоту в надмірі неутральної соли при малих концентраціях кислоти наближається до сталої величини, а саме: 0.116 вольт.

ТАБЛИЦЯ 6.

			π	$\Delta \pi$
0.1	<i>n HCl</i>	в <i>n BaCl₂</i>	1.287 volt	
0.01	"	в "	1.393 "	0.106 v.
0.001	"	в "	1.509 "	0.116 "
0.0001	"	в "	1.603 "	0.121 "
				середна: 0.115 v.

Останні числа для $\Delta \pi$ є практично однакові, бо помилки мірювання можуть досягати 5 мілівольтів.

Вислідки цієї праці вказують на важну ролю, яку відіграє адсорпція йонів водня та інших катйонів при виділюванні водня.

Ці вислідки ми вияснюємо так: Механізм виділення водня мусить бути той самий, що його подав I. Neugrovský. Але головна реакція, що дефінує ток, а саме: $H^+ + H^- \rightarrow H_2$, залежить тільки від концентрації водневих йонів, адсорбованих на поверхні катоди. Нехай n означає число адсорбованих водневих йонів; тоді замість рівняння (5) матимемо вираз:

$$i = k \cdot [H] \cdot n \quad (9)$$

Сполучивши це з формулами (1) і (4а) одержимо:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln \frac{i}{c \cdot n} + k.$$

А через те, що ми міряли потенціали завжди при однако- вому току ($i = \text{const.}$), то:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln c \cdot n + k \quad (10)$$

Число адсорбованих водневих йонів можна знайти з адсорпційної ізотерми. Цю залежність між числом адсорбованих молекул і концентрацією в глибині розчину вивів теоретично Langmuir⁹⁾.

Для нашої мети найліпше буде служити ця ізотерма у формі, яку їй надав E. Hückel¹⁹⁾, а саме:

$$n = \frac{z c v \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}}}{1 + c \cdot v \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}}} \quad (11)$$

Тут z означає максимальне число місць, на одиниці поверхні, на котрих можуть адсорбуватися водневі йони; c — концентрацію в розчині; v — об'єм, що займає 1 грам-йон, адсорбований на поверхні; e — основа натуральних логаритмів; φ адсорпційна потенціальна енергія. При сталій теплоті можна покласти:

$$v \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}} = \omega \quad (12)$$

Тоді:
$$n = \frac{z \cdot \omega \cdot c}{1 + \omega c} \quad (13)$$

Підставивши n з цього виразу в (10) одержимо:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{z \omega c^2}{1 + \omega c} + k \quad (14)$$

Розгляньмо два крайні випадки.

1. При дуже малих концентраціях вираз ωc можна відкинути супроти одиниці ($\omega c \ll 1$). Це значить, що при дуже малих концентраціях кількість адсорбованих водневих йонів буде пропорційна до концентрації, отже матимемо (вважаючи, що $z\omega$ є константа)

$$\pi = \frac{2RT}{F} \ln c + k. \quad (14 a)$$

цебто при дуже малих концентраціях водневих йонів посув потенціалів при зрідженні кислоти в десять разів буде :

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.116 \text{ вольта.}$$

Дійсно з таблиці ч. 5 бачимо, що в дуже зріджених розчинах кислоти цей посув наближається до цієї величини.

2. При великих концентраціях водневих йонів, де $\omega c \gg 1$, матимемо :

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln c + k. \quad (14 b)$$

Отже посув потенціалів при зрідженні в десять разів має наближатися до

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.058 \text{ вольта.}$$

Це дійсно й було стверджено (див. таблиця ч. 5).

Перейдемо тепер до випадку, коли маємо розчин кислоти й неутральної соли. Кількість адсорбованих йонів водня в цьому випадку є за формулою Langmuir-Hückel'a дана виразом:

$$n = \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k. \quad (15)$$

Тут c_s означає молярну концентрацію неутральної соли, а ω_s відповідну функцію, що характеризує адсорптивність катіонів цієї соли. Присутність інших катіонів зменшує число адсорбованих водневих йонів. Підставивши це рівняння в (10) найдемо, що потенціал виділення водня з розчинів кислоти й неутральної соли є даний виразом:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k. \quad (16)$$

Розгляньмо знову граничні випадки:

При сталій концентрації водневих йонів потенціал виділення водня буде мінятися в залежності від концентрації соли.

1. При дуже малій концентрації соли, коли $\omega_s c_s \ll 1 + \omega c$, потенціал виділення водня буде майже той самий, як в чистій кислоті, що згоджується зі спостереженими (див. діягр. ч. 3).

2. При дуже великій концентрації соли можна покласти, що число адсорбованих катйонів соли мусить досягти граничного сталого значіння (стан насичення поверхні). Тому й концентрація водневих йонів на поверхні катода має бути стала. Дійсно при великій концентрації соли потенціал виділення водня наближається до сталої величини.

Коли розчин містить сталий надмір нейтральної соли, то можна сподіватися, що при зменшуванні концентрації водневих йонів у десять разів, посув потенціалів виділення водня мусить наближатися до 0.116 вольт, що дійсно й було спостережено.

В концентрованих розчинах кислоти і водневі йони і інші катйони будуть адсорбуватися, витискаючи один другого, але через те, що там не можна відкинути ωc супроти $I + \omega_s c_s$, посуви потенціалів будуть менші ніж 0.116 вольт. Це вже спостерігається в межах концентрації водневих йонів від 0.1 *n* до 0.01 *n*.

Ще нам залишається вяснити, чому катйони різної валентности викликають ріжний ефект на потенціал виділення водня. В тому випадку, коли поверхня катода ще не насичена адсорбованими катйонами соли, треба придати ріжні концентрації ріжновалентних катйонів, щоб викликати однаковий посув потенціалу в порівнянні з потенціалом виділення в чистій кислоті. З діаграму ч. 3 було вираховано, що посув потенціалу на 62 мілівольта в розчині 0.01 *n* сільної кислоти був викликаний такими молярними концентраціями соли:

0.00001 *m*. $ThCl_4$, 0.000056 *m*. $LaCl_3$, 0.000360 *m*. $BaCl_2$
та 0.0320 *m* KCl .

При однаковому потенціалі виділення водня, кількість адсорбованих водневих йонів, що ще не витиснена іншими катйонами, є:

$$n = \frac{z\omega c}{I + \omega c + \omega_1 c_1} = \frac{z\omega c}{I + \omega c + \omega_2 c_2} = \dots$$

Індекси 1, 2, 3 тут означають валентність приданого катйону. З цього рівняння слідує:

$$\omega_1 c_1 = \omega_2 c_2 = \omega_3 c_3 = \omega_4 c_4 \quad (17)$$

Через те, що величина ω для ріжних йонів є ріжна, то з останнього рівняння є зрозуміла ріжниця впливу ріжних катйонів. Тут можна зробити ще дальший крок. Дуже ймовірно, що сили адсорпції є в своїй суті електричної природи: йони притягаються до міжповерхневої верстви тому, що там є елек-

тростатичне поле, яке має потенціал ψ . Адсорпційна потенціальна енергія φ рівна тоді праці, котру виконає йон, що має ν нарядів, при переході з глибини розчину (де електр. потенціал $\psi = 0$) до міжповерхні, де панує потенціал ψ . Ця праця є:

$$\varphi = k \cdot \nu \psi \quad (18)$$

Покладім у першому наближенню, що об'єм адсорбованих різних йонів є однаковий. Тоді:

$$\omega_1 = \nu \cdot e \frac{q_2}{RT} = \nu \cdot e \frac{k\nu\psi}{RT}$$

$$\omega_2 = \nu \cdot e \frac{q_2}{RT} = \nu \cdot e \frac{2k\nu\psi}{RT}$$

Після малого перетворення формулу (17) можна написати так:

$$c_1 : c_2 : c_3 : c_4 = x : x^2 : x^3 : x^4. \quad (19)$$

де

$$x = e \frac{k\nu\psi}{RT}$$

Отже концентрації йонів різної валентности, що викликають однаковий посув потенціалу виділення водня, мають творити геометричний ряд. Справді дослідно це підтверджується для дво- три- та чотиро- валентних катйонів. Відхилю вказує одновалентний калієвий йон. Цю відхилю можна пояснити поперше тим, що об'єми адсорбованих йонів не є однакові, подруге тим, що адсорпційна енергія складається не тільки з енергії вільних електричних нарядів, але містить у собі також іншу потенціальну енергію, специфічну для кожного йону. Ця аддитивна енергія також врешті-решт може бути енергією електричною: напр. може бути викликана деформацією електронних орбіт катйону в електричному полі на міжповерхні; така деформація (поляризація йону) витворює в йоні електричний момент (електричний диполь).

Досліді цих специфічних властивостей катйонів буде присвячена спеціальна праця. З попередніх дослідів слідує, що серед одновалентних йонів вплив їх на виділення водня йде в порядку: $K > Na > Li$.

Перенапруження водня ми означили як різницю між потенціалом катода, на котрій виділюється водень, та потенціалом зворотньої водневої електроди. Цей останній є даний виразом:

$$\pi_H = \frac{RT}{F} \ln c + k$$

На основі нашої теорії потенціал катода, на котрій виділюється водень є в загальному випадку даний рівнянням (16).

Тому перенапруження η є:

$$\eta = \pi - \pi_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_s c_s} \quad (20)$$

Ця формула дає загальний вираз для залежності перенапруження від складу розчину. Окрім того, через те що в цьому виразі маємо величину ω , яка характеризує адсорптивність йонів, а ω може бути для різних металів різне, то слідує, що перенапруження буде на різних металах різне. Отже, можна вважати, що механізм виділення водня, а саме реакція: $H \cdot + H' \rightarrow H_2$, є однаковою на різних металах, але внаслідок різної адсорпції водневих йонів на різних металах перенапруження може значно різнитися. Однак у металів, що мають незначне перенапруження (а саме *Pt*, *Pd*) не виключена правдоподібність і безпосереднього сполучування водневих атомів на молекули.

Механізм виділення водня, запропонований Heyrovský-м, без сумніву вірно представляє дійсний катодний процес для металів з більшим перенапруженням.

Bircher і Harkins найшли, що при зрості температури крива ток-потенціал при виділенні водня на деяких металах має два зрости току. Перший при малих потенціалах катоди, котрий при збільшенні вольтажу досягає сталої величини і потім переходить у другий зріст току при більших потенціалах катоди. Цей перебіг кривої можна висвітлити так. При вищій температурі швидкість реакції $2H \rightarrow H_2$ зростає, тому цей процес відбувається при меншому потенціалі. При збільшенні току ця реакція досягає свого граничного значіння, а при більшому потенціалі процес виділення водня проходить по реакції: $H \cdot + H' \rightarrow H_2$.

На кінці подамо декілька уваг що до абсолютної кількості водневих йонів, адсорбованих на поверхні ртуті. Потенціал виділення водня з чистої 0.001 сільної кислоти є 1.318 вольт, а з тоїж кислоти в присутності надміру баріумхлориду є 1.509 вольт. Припустім, що йони барія витиснули адсорбовані водневі йони остільки, що концентрація їх коло поверхні є практично та сама, що і в глибині розчину. В глибині розчину 0.001 *n*. *HCl* на 1 cm^2 приходиться приблизно

$$\left(\frac{6 \times 10^{23} \times 0.001}{1000} \right)^{2/3} = 7 \times 10^{11} \text{ йонів водня.}$$

З різниці потенціалів на основі рівняння (10) знайдемо, що концентрація на поверхні є приблизно 182 рази більша, ніж кон-

центрація в глибині розчину, тобто число адсорбованих йонів на 1 cm^2 поверхні катода є:

$$7 \times 10^{11} \times 182 = 1.3 \times 10^{14} \text{ йонів водня.}$$

Приймім, що поверхня одного йону водня (розглядаємо йон як куб) є приблизно $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. На 1 cm^2 катода може максимально вміститися 2.5×10^{17} йонів водня. Тому з розчину 0.001 *n HCl* на 1 cm^2 катода є адсорбовано менше ніж 0.1% максимально можливого числа водневих йонів.

Автори висловлюють свою щирю подяку професорові д-р І. Heyrovský-ому за дискусію цієї праці.

Прага. Лютий 1930.

Український Високий Педагогічний
Інститут ім. М. Драгоманова.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Bonhoeffer. *Zeit. physikal. Chem.* 113, 199, 1924.
2. I. Heyrovský, *Trans. Faraday Soc.* 18, 785, 1924.
3. P. Herasymenko, *Rec. Trav. Chim.* 44, 503, 1925.
4. I. Heyrovský, *Rec. Trav. Chim.* 44, 499, 1925; 46, 582, 1927.
5. F. P. Bowden, *Trans. Faraday Soc.* 24, 473, 1928.
6. К. Танчаківський, *Зап. Наук. Товариства ім. Шевченка* 27, 1928.
7. P. Herasymenko, *Z. Elektrochemie*, 34, 129, 1928.
8. P. Herasymenko und I. Šlendyk, *Zeit. phys. Chem.* 149, A, 1231, 930.
9. I. Langmuir, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361, 1918.
10. G. Hückel, *Adsorption und Kapillarkondensation Leipzig*, 1928, S. 217.
11. Bircher and Harkins, *Jour. Amer. Chem. Soc.* 1926.

Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Ionen.

Dr. P. Herasymenko und dr. I. Štendyk.

Nach der in der letzten Zeit fast allgemein anerkannten chemischen Theorie der Wasserstoffüberspannung besteht die Ursache dieser Erscheinung in einer Verzögerung der Bildung von molekularem Wasserstoff aus elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffatomen¹⁾. In dieser allgemeinen Form vermag aber diese Theorie keine Entscheidung über die Gestalt der Stromspannungskurven zu geben. Auch konnte man nicht die Abhängigkeit der Überspannung von der Zusammensetzung der Lösung, welche in der neusten Zeit beobachtet²⁾ worden war, aus dieser Theorie herleiten. Nur ein tieferes Eindringen in den Mechanismus der kathodischen Wasserstoffbildung erlaubt uns eine vollständige Beschreibung der Wasserstoffüberspannung.

Ein solcher Mechanismus der Wasserstoffabscheidung wurde von J. Heyrovský⁴⁾ vorgeschlagen. Diese Theorie erklärte in grossen Zügen die von Heyrovský²⁾ und Herasymenko³⁾ beobachtete Abhängigkeit der Überspannung von Wasserstoffionenkonzentration. Nach dieser Theorie erfolgt die Bildung von H_2 -Molekülen an Elektroden mit grossem Wert der Überspannung (z. B. an *Hg*-Kathoden) nicht durch direkte Vereinigung von zwei Wasserstoffatomen, sondern die Wasserstoffmoleküle entstehen nach folgender Reihe der Reaktionen:

I. $H^+ + \varepsilon \rightleftharpoons H$ (Die Abscheidung des atomaren Wasserstoffes).

II. $H + \varepsilon \rightleftharpoons H'$ (Die Bildung der negativen H' -Ionen auf der Oberfläche der Elektrode).

III. $H^+ + H' \rightarrow H_2$ (Die Bildung des molekularen Wasserstoffes). Das Kathodenpotential (die Polarisierung), das das Gleichgewicht $H^+ + \varepsilon \rightarrow H$ bestimmt, ist durch die Nernst'sche Formel gegeben:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{C} \quad (1)$$

Die elektrolytische Lösungstension P_H des atomaren Wasserstoffes ist der Konzentration der Atome in der Elektrode proportional. Die weitere Reaktion, $H + \varepsilon \rightarrow H'$, ist als reversibel angenommen. Sie spielt sich in der Elektrodenoberfläche ab. Nach der Massenwirkungsgesetz haben wir

$$[H'] = k \cdot [H] [\varepsilon]. \quad (2)$$

Wird die Massenwirkung der Elektronen als praktisch konstant angenommen, so folgt $[H'] = k [H]$. Das erste und zweite Gleichgewicht ist durch die dritte Reaktion gestört und diese bestimmt die Ge-

schwindigkeit der Depolarisation der Elektrode d. h. im stationären Zustande ist die Stromstärke i gleich:

$$i = k \cdot [H'] \cdot C = k [H] \cdot C \quad (3)$$

Die Gleichungen (1), (3) ergeben:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln i + \frac{2RT}{F} \ln C + K. \quad (4)$$

Diese Formel stimmt überein mit der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der H -Konzentration in einem speziellen Falle der Elektrolyse an einer tropfenden Quecksilberkathode. Bei diesen Experimenten benutzte aber Herasymenko³⁾ (später auch Bowden⁵⁾) die Lösungen von Säuren in 0.1 *n* KCl , so dass der Einfluss vom Neutralsalze nicht bemerkt war.

Bei weiterer Untersuchung dieser Frage haben wir gefunden, dass das Kathodenpotential der H_2 -Abscheidung an Quecksilberelektroden auch von dem Vorhandensein von Neutralsalzen in Lösung in hohem Masse abhängig ist. Diese Versuche sind in dieser Arbeit mitgeteilt.

Die Stromspannungskurven der Wasserstoffabscheidung an der tropfenden Quecksilberkathode wurden in polarografischer Anordnung registriert. Eine charakteristische Kurve stellt das Diagramm Fig. 1, im ukrainischen Texte (Sammelschrift der mat.-natur. Sektion Bd. XXVIII—XXIX) dar, an dem man sieht, dass die Stromstärke bei niedrigeren Spannungen zuerst linear und dann bei H_2 -Abscheidung exponentiell ansteigt. Der lineare Anstieg des Stromes mit Spannungsvergrößerung ist durch die elektrostatische Ladung des Molekularkondensators an der Kathodenoberfläche bedingt und gehorcht darum dem Faraday'schen Gesetz nicht (Ausführlichere Beschreibung dieser Erscheinung in unserer Arbeit in Zeit. phys. Chem. 149 A, 123, 1930). Nach Abziehen dieses linearen (graphisch extrapolierten) Stromanstieges von der experimentellen Stromspannungskurve erhalten wir die Stromspannungskurve, welche nur für die H_2 -Abscheidung charakteristisch ist. Die Gestalt dieser Kurve ist unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung, wie es Herasymenko früher gezeigt hat (siehe auch ukrain. Text Fig. 2). Darum darf man die Verschiebungen der Stromspannungskurven, welche bei der Änderung der Elektrolytzusammensetzung eintreten, durch die Kathodenpotentiale charakterisieren, die bei einer konstanten beliebig gewählten Stromstärke an den Kurven gemessen sind. Die Tabellen im ukrainischen Text, sowie das Diagramm Fig. 3 stellen den Verlauf der Kathodenpotentiale der H_2 -Abscheidung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung. Den Einfluss des Zusatzes des Neutralsalzes auf die Verschiebung der Stromspannungskurve veranschaulicht das experimentelle Polarogramm Fig. 4. Zusammenfassend wurden folgende experimentelle Befunde erhalten.

1. Beim Zusatz eines Neutralsalzes verschiebt sich das Kathodenpotential der Wasserstoffabscheidung zu negativeren Werten.

2. Beim Überschuss von Neutralsalz erreicht das Kathodenpotential einen konstanten Wert, der nur von der H -Ionenkonzentration abhängt.

3. Bei kleinerer Konzentration von Neutralsalzen ist die Verschiebung des Kathodenpotentials im grossen Masse von der Wertigkeit des Kations abhängig. Siehe Diagramm Fig. 3.

4. Die Verschiebungen des Kathodenpotentials streben bei zehnfacher Änderung der Konzentration von reiner Salzsäure einerseits zu einem konstanten Wert von 0.058 Volt bei grösseren Konzentration, andererseits zu einem konstanten Wert von 0.116 Volt bei kleineren H^- -Ionenkonzentrationen.

THEORIE DER WASSERSTOFFABSCHEIDUNG.

Zur Erklärung dieser Befunde wurde angenommen, dass:

1. der Mechanismus der Wasserstoffabscheidung derselbe ist, wie es von Heyrovský vorgeschlagen war; die Geschwindigkeit der Reaktion $H \cdot + H \cdot \rightarrow H_2$ ist aber der Zahl n der adsorbierten $H \cdot$ -Ionen proportional. Anstatt von Gl. (3) haben wir dann

$$i = k[H] \cdot n \quad (5)$$

Diese Gleichung in Verbindung mit (1) gibt

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln c \cdot n + k \quad (6)$$

2. die Zahl der adsorbierten $H \cdot$ -Ionen ist durch die Langmuir'sche Isotherme⁹⁾ gegeben (siehe die Ableitung dieser Isotherme bei E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig, 1928 s. 217).

$$n = \frac{z \cdot v \cdot e \cdot \frac{\varphi}{RT} c}{1 + v \cdot e \cdot \frac{\varphi}{RT} c} \quad (7)$$

wo z die Maximalzahl der Stellen, an denen die Adsorption stattfinden kann, v — das spezifische Adsorptionsvolumen der Ionen, φ — die potentielle Adsorptionsenergie und c die $H \cdot$ -Ionenkonzentration in der Lösung bedeuten.

Setzen wir $\omega = v \cdot e \cdot \frac{\varphi}{RT}$, so ergibt sich aus den Gleichungen (7) und (6)

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c} + konst \quad (8)$$

oder, da die Kathodenpotentiale bei konstanter Stromstärke und bei Zimmertemperatur gemessen waren,

$$\pi = 0.058 \lg \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c} + k. \quad (9)$$

Bei kleinen H^- -Ionenkonzentrationen, wo $\omega c \ll 1$, erhalten wir

$$\pi = 0.058 \lg c^2 + k = 0.116 \lg c + k$$

was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Bei grosser Konzentration von H^- -Ionen, wenn $1 \ll \omega c$, erhalten wir $\pi = 0.058 \lg C + k$. Tatsächlich verschiebt sich bei zehnfacher

Verdünnung von Salzsäure bei grösserer absoluter Konzentration der H^+ -Ionen um etwa 0.058 Volt (siehe Tab. 5). Das bedeutet, dass in mehr konzentrierten Lösungen der Salzsäure die Kathodenoberfläche mit adsorbierten H^+ -Ionen gesättigt wird, und dass die Überspannung unabhängig von der H^+ -Ionenkonzentration wird. Unsere Formel enthält also alle möglichen Fälle für die Abhängigkeit der Überspannung von der Konzentration der Säure in der Lösung.

Beim Vorhandensein eines Neutralsalzes in der Lösung wird die Menge der adsorbierten Wasserstoffionen durch die Adsorption von anderen Kationen vermindert. Die Adsorptionsisotherme lautet für diesen Fall

$$n = \frac{z \cdot \omega \cdot c}{1 + \omega \cdot c + \omega_s c_s} \quad (10)$$

wo c_s — die Neutralsalzkonzentration und ω_s — das Adsorptionsvermögen von zugesetzten Kationen bedeuten und $c_1 \omega_1 z$ und n dieselbe Bedeutung wie oben haben. Die Substitution dieser Formel in (6) ergibt eine allgemeine Beziehung zwischen dem Kathodenpotential der Wasserstoffabscheidung und der Zusammensetzung der Lösung.

Wir haben dann:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{z \cdot \omega \cdot c^2}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k \quad (11)$$

Betrachten wir zunächst die Grenzfälle.

1. Bei sehr kleiner Konzentration des Neutralsalzes, wenn $\omega_s c_s \ll 1 + \omega c$, soll das Kathodenpotential bei derselben H^+ -Ionenkonzentration fast unverändert sein, wie es wirklich beobachtet wurde (siehe Fig. 3).

2. Bei Überschuss des Neutralsalzes soll die Menge der adsorbierten zugesetzten Kationen ihren Sättigungswert erreichen und darum auch die Konzentration von H^+ -Ionen an der Oberfläche praktisch konstant werden. Das Kathodenpotential der H_2 -Abscheidung soll damit zu einem konstanten Wert streben; das stimmt mit unseren Resultaten überein (siehe Diagram Fig. 3). Die Konzentration von H^+ -Ionen, die an der Oberfläche verbleiben, soll in solchen Fällen praktisch nicht von der Konzentration im Innern der Lösung verschieden sein. Darum darf man erwarten, dass die Verschiebung der Kathodenpotentiale bei zehnfacher Verdünnung von H^+ -Ionen in der konzentrierten Salzlösung gleich 0.116 Volt sein muss, was auch unsern experimentellen Resultaten gut entspricht (vergleiche Tabelle 6).

Die Abhängigkeit des Neutralsalzeinflusses von der Wertigkeit der Kationen lässt sich wie folgt erklären.

Wenn in derselben Lösung von Salzsäure das Abscheidungspotential des Wasserstoffes bei verschiedenen Zusätzen von verschiedenen Kationen auf demselben Wert verschoben wird, so muss die verbliebene Menge der adsorbierten Wasserstoffionen in dieser Lösung immer die gleiche sein. Bezeichnen wir die Konzentrationen der zugesetzten Neutralsalze als c_1, c_2, c_3, c_4 (der Index bedeutet die Wertigkeit des Kations), so haben wir

$$n = \frac{z \cdot \omega \cdot c}{1 + \omega c + \omega_1 c_1} = \frac{z \omega c}{1 + \omega c + \omega_2 c_2} = u. s. w \quad (12)$$

oder
$$\omega_1 c_1 = \omega_2 c_2 = \omega_3 c_3 = \omega_4 c_4. \quad (13)$$

Nun kann man die Adsorptionsenergie φ der Kationen, welche in dem Ausdruck $\omega = v \cdot e \frac{\varphi}{RT}$ vorkommt, als hauptsächlich aus der elektrischen Energie der freien Ladungen bestehend denken. Dann bedeutet φ die Arbeit, welche gewonnen wird, wenn ein Ion von der Wertigkeit ν aus dem Innern der Lösung nach der Oberfläche, wo das elektrische Potential ψ herrscht, herangezogen wird.

$$\varphi = k \cdot \nu \cdot \psi$$

Substituieren wir diesen Ausdruck für φ in (13) und nehmen wir in erster Annäherung an, dass die Adsorptionsvolumina verschiedener Kationen einander gleich sind, so erhalten wir nach kleinen Transformationen:

$$c_1 : c_2 : c_3 : c_4 = x : x^2 : x^3 : x^4 \quad (14)$$

wo $x = e \frac{k\nu\psi}{RT}$ ist. Die Konzentrationen der Ionen verschiedener Wertigkeit, welche die gleiche Verschiebungen des Abscheidungspotentials hervorrufen, bilden somit eine geometrische Reihe. Aus dem Diagramm Fig. 3. lesen wir ab, dass die Verschiebung des Abscheidungspotentials des Wasserstoffes auf 62 Millivolt von dem Wert in reiner 0.01 n. Salzsäure durch die folgende molare Konzentrationen von zugesetzten Salzen hervorgerufen wurde:

$$0.00001 \text{ m. ThCl}_4; 0.000056 \text{ m. LaCl}_3; 0.000320 \text{ m. BaCl}_2; \\ 0.00320 \text{ m. KCl.}$$

Bei mehrwertigen Kationen finden wir also eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Formel (14). Dieser Einfluss von Salzen auf das Abscheidungspotential des Wasserstoffes ist somit identisch mit der Wertigkeitsregel von Hardy-Schulze, welche bei Koagulation von negativen Kolloiden gültig ist.

Weitere Versuche über den Einfluss des spezifischen Volumens der adsorbierten Kationen sowie der spezifischen Adsorptionsenergie gleichwertiger Kationen sind im Gang. Vorläufig können wir mitteilen, dass die mehr hydratisierten Kationen einen schwächeren Einfluss auf das Abscheidungspotential des Wasserstoffes ausüben. Es wurde bei einwertigen Kationen folgende Reihe von abnehmender Wirkung gefunden: $K > Na > Li$.

Da die Ionenadsorption eine allgemeine Erscheinung ist, lässt sich erwarten, dass auch bei anderen irreversiblen Elektrodenreaktionen ähnliche Verhältnisse, wie bei Wasserstoffabscheidung, von Bedeutung sind.

Dem Herrn Prof. Dr. J. Heyrovský sprechen die Verfasser herzlichsten Dank für die Diskussion obiger Probleme aus.

Prag. Ukrainisches Pädagogisches Institut.
Phys.-chemisches Laboratorium.
Februar 1930.

Головні напрямні квантових статистичних теорій.

I.

ВСТУП.

Теорема Нернста та справа дегенерації газів при дуже низьких температурах викликали несподіваний зворот в статистичній теорії. Виявилось, що причини дегенерації газів треба шукати в квантуванні молекулярних рухів. У всіх теоріях дегенерації ставлено менше або більше довільні заложення так про квантування молекулярних станів, як також про статистичний стан самих молекулів. З тої причини повстали відміни статистичних теорій, які різняться між собою основними заложеннями. Сей зворот зачинається проголошенням Бозе¹⁾ в 1924 р. нової методи визначення взору промінювання Плянка. Значіння цьої розправи не залежить так від досягнутих вислідів, як радше від вступних заложень, які узнано конечними. Бозе змодифікував один з основних кроків в статистичній теорії, а саме цей, який відноситься до імовірности а ргіогі. Щоби краще оцінити цю іновацію і справи, що з нею звязані, а які спонукала його праця, треба приглянутись деяким головним рисам клясичної статистичної теорії.

Основним завданням статистичної теорії є: означити найімовірніші прикмети збору членів в нормальнім стані або іншими словами означити пересічні прикмети збору. Статистичну теорію можна стосувати тільки до збору в стані рівноваги, а вже ніколи до збору, якого умови є нерівномірні. Дуже важним кроком є визначення подій рівно імовірних або означення одиниці імовірности.

¹⁾ S. N. Bose, Zeitschr. d. Phys. 1924, 27 (384).

II.

ПІДСТАВОВІ ТЕОРЕМИ СТАТИСТИЧНИХ ТЕОРІЙ.

1. Приймім, що в загальнім просторі маємо збір зложений з n членів, які означимо як точки збору з f степенями свободи. Тоді до опису збору треба $2fn$ співрядних, а саме f співрядних положення і f імпульсів кожної точки. Положення точки в слідуючих по собі хвилях часу та імпульси визначають шляхи точок збору; а визначення пересічного шляху є немов образом подій в зборі, — є перебігом життя збору. З огляду на деякі умовини, з гори на збір наложені, як нпр. постійність енергії збору, не всі шляхи є рівно можливі. Сі з гори наложені умовини здержують рух точок до деяких поверхний $2nf$ -розмірного простору. Одначе не завсіди є можливе визначити в повні шлях репрезентаційної точки — бо це означало би повну розвязку усіх динамічних рівнянь руху цілого збору рівночасно; іншими словами було би це домагання від статистичної теорії, щоби вона подавала в кожній хвилі всі положення як також імпульси усіх точок з осібно, нпр. усіх молекулів газу в просторі. Такого жадання до статистичної теорії ставити годі, бо її завданням є: дійти, о скільки можливе, до пізнання шляху репрезентаційної точки в $2nf$ -розмірнім просторі, без знання його в подробицях.

У звязи із сими думками теорема Ліювія¹⁾ має підставове значіння. Замість розсліджувати перебіг якогонебудь збору, Ліювій заналізував загал сум тотожних зборів, які розпочали рух при усяких можливих початкових умовах. Таким робом простір можна вважати як виповнений самими репрезентаційними точками. Ліювій виказав, що о скільки розсліджувані репрезентаційні точки підлягають звичайним динамічним законам, тоді густота їх в тім самім об'ємі простору не змінється по якімсь відступі часу, в якім кожна з них посунулась о свій шлях. Додати треба, що об'єм міг по тім інтервалі часу zdeформуватися, одначе не стратити свої величини. Ся теорема є дуже важна, бо вона виказує, що точки збору не змагають до загущення в деяких спеціальних областях простору. З того виходить, що збір з прикметою g полишений самому собі матиме також по довільнім відступі часу сю прикмету g . Ся теорема позволяє нам на висновок, що прикмета g мусить бути правдива в цілім просторі.

¹⁾ Cl. Schaefer, Einf. in d. theor. Phys. 1921, pp. 424.

2. Теорему Лівювіа доповнює закон Мексуеля¹⁾ розкладу скоростей елементів збору. Існування розкладу скоростей вказує на існування незмінного з часом розкладу, а у тому знова міститься тяглість в укладі простору. В законі Мексуеля криється заложення тяглости шляху збору, яке знов є рівноважне з твердженням, що пересічні прикмети якогонебудь вибраного збору, брані в довшім відступі часу, є рівнозначні, т. зн. є такі самі як середня вартість взята на велике число укладів. Це останнє заложення грає важну ролю в розвою статистичної теорії, — коли прикмети одного збору мають бути висновувані з прикмет великого числа зборів.

Таким робом доходимо до відповіді на питання поставлене вище на вступі, а саме: „що треба уважати одиницею імовірности“. Теорема Лівювіа та закон Мексуеля у своїх послідовностях відповідають на це питання, а саме: „Всі точки простору треба уважати однаково імовірними.“

III.

КЛАСИЧНА ТЕОРІЯ.

1. Значіння вище згаданих теорем є сейчас видне в пристосуванню в статистичній теорії до аналізу спеціального питання, а саме: найти найімовірніший розклад енергії між n тождними молекулами одноатомового газу, з яких кождий є вивінуваний в трансляційну енергію, коли вартість усього енергії E цілости збору є постійна.

Для переведення розвязки цього питання добре є розглянути не тільки $2nf$ -розмірний загальний простір, але також $2f$ -розмірний фазовий простір. Молекул газу в такому просторі представляє тоді тільки співрядні положення та складові імпульси одного члена збору, а n молекулів дають опис цілости системи; вони визначають макроскопійний стан цілости збору. В дійсности ряд молекулів перебігом своїх проявів дає ряди мікроскопійних станів у фазовім просторі, що разом реалізують макроскопійний стан цілости. Мікроскопійні стани є немов знимками à la minute цілости; вони називаються комплексіонами макроскопійного стану цілости. Кождий з таких рядів має одну свою репрезентаційну точку, визначену співрядними положення та імпульсами в $2nf$ -розмірнім просторі. Між рядом n елементів можна переводити багато вимін без зміни його розкладу як ці-

¹⁾ Cl. Schaefer, l. c. pp. 339 і дальші, pp. 468 і дальші.

лости. Але кожна з таких вимін впливає на положення репрезентаційної точки в $2nf$ -просторі, а саме з огляду на новий уклад її співрядних.

Класична¹⁾ статистична теорія ділить фазовий простір газу на велике число комірок однакового розміру ω . Розклад n тождних, статистично незалежних молекулів по коміркам можна тоді означити знаками скількості молекулів в кожній комірці; отже n_1 в комірці 1, n_2 в комірці 2, і т. д. Скількість можливих вимін, що можуть заходити в розкладі n молекулів по коміркам, а які не спричиняють різниці для комплексіонів, виражається числом термодинамічної імовірности:

$$W = \frac{n!}{\prod_i n_i!}, \quad (1)$$

де $i = 1, 2, 3, \dots$. Число W подає також скількість репрезентаційних точок цілоти в $2nf$ -розмірнім просторі. Найімовірніший або нормальний розклад цілоти збору є той, для якого вираження W приймає найбільшу вартість; тоді заходить термодинамічна рівновага. Остання знов є звязана з ентропією укладу S і заходить під умовою, що $\delta S = 0$, коли уклад є замкнений в собі.

Ентропію укладу знайдемо з теореми Больцмана:

$$S = k \log W, \quad (2)$$

де k є постійна Больцмана. З огляду на (1) дістанемо даліше:

$$S = k [\log n! - \sum_i \log n_i!]. \quad (3)$$

По застосуванню теореми Штірлінґа:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n!}{e^n} = \sqrt{2\pi n} \quad (4)$$

слідувє даліше:

$$S = k \sum_i \left[- \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \log n_i \right] + const, \quad (5)$$

або з огляду, що n_i є велике в порівнянні з $\frac{1}{2}$, маємо:

$$S = -k \sum_i n_i \log n_i + const. \quad (6)$$

Тепер запитаємо про умови стану термодинамічної рівноваги при поданих вже з гори умовах, а саме, що вся енергія збору:

¹⁾ Спосіб числення комплексіонів змінено в квантових статистичних теоріях, тому хочу представити подрібно методу, уживану в класичній статистичній теорії.

$$I. \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

(де ε_i є енергія i -тої комірки) і скількість молекулів цілості:

$$II. \quad n = \sum_i n_i$$

є постійні. Визначім отже з (6) варіацію:

$$\delta S = -k \sum_i (1 + \log n_i) \delta n_i, \quad (7)$$

тоді для стану рівноваги мусить бути:

$$\sum_i (1 + \log n_i) \delta n_i = 0 \quad (8)$$

разом з умовами:

$$\sum_i \delta n_i = 0 \quad (9)$$

і

$$\sum_i \varepsilon_i \delta n_i = 0 \quad (10)$$

Останні три рівняння сповнюються рівночасно, коли напишемо:

$$\sum_i [1 + \log n_i + \lambda + \mu \varepsilon_i] \delta n_i = 0, \quad (11)$$

де λ і μ є неозначені співчинники Лягранжа. Скоро рівняння (11) є правдиве для всіх варіацій δn_i , тоді:

$$1 + \log n_i + \lambda + \mu \varepsilon_i = 0, \quad (12)$$

а відси:

$$n_i = e^{-1-\lambda-\mu\varepsilon_i} \quad (13)$$

або:

$$n_i = A \cdot e^{-\mu\varepsilon_i}, \quad (13a)$$

де $A = e^{-1-\lambda}$ є досі неозначена постійна.

Для визначення μ ужиємо зв'язи між ентропією, енергією і температурою, званої з термодинаміки, а саме:

$$\delta S = \frac{\delta E}{T}. \quad (14)$$

На підставі (2), (7) і (13) дістанемо з (14):

$$\frac{\delta E}{T} = -k \sum_i (-\lambda - \mu \varepsilon_i) \delta n_i,$$

або:

$$\frac{\delta E}{T} = k \mu \delta E, \quad (15)$$

а з того:

$$\mu = \frac{1}{kT} \quad (16)$$

Постійну A визначуємо з основної умови (II) та з (13 а) і (16), а саме:

$$n = A \Sigma e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}, \quad (17)$$

з зазначенням, що знак сумовання розтягається на всі комірки фазового простору.

Для виконання назначеної сумачії надамо справі дещо простіший вид. Замість розбирати справу в $2f$ -розмірнім фазовім просторі, зробимо це в просторі з 6-ма розмірами: x, y, z, p_x, p_y, p_z , де перші 3 є звичайними співрядними положення, а другі 3 — співрядними імпульсів. При згаданім сумованню є добре зібрати просторо-часові вираження, що мають в приближенню однакову енергію ϵ . Фазовий об'єм Φ області, якої вартість енергії є менша від ϵ , є даний інтегралом:

$$\Phi = \int dx dy dz p_x p_y p_z, \quad (18)$$

розтягненим над областю, якої енергія:

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \leq \epsilon. \quad (19)$$

Інтегрування з огляду на x, y, z відбувається над цілою областю їх змінности, т. зн. над об'ємом V , який стоїть до розпорядимости молекула; знов же інтеграл з огляду на p_x, p_y, p_z розтягається над сферою імпульсів молекула зачеркненого промінём $(2m\epsilon)^{\frac{1}{2}}$. По інтегруванні отримаємо фазовий об'єм як:

$$\Phi = V \cdot \frac{4}{3}\pi (2m\epsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (20)$$

З того найдемо фазовий простір інфінітезімальної області для вартости енергії ϵ між границями ϵ_1 а $\epsilon_1 + d\epsilon_1$:

$$d\Phi = 4\pi V(2m\epsilon_1) d(m\epsilon_1)^{\frac{1}{2}} = 2\pi V(2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_1^{\frac{1}{2}} d\epsilon_1. \quad (21)$$

Вартість відношення $\frac{d\Phi}{\omega}$ є числом комірок z інфінітезімальної області енергії між ϵ_1 а $\epsilon_1 + d\epsilon_1$; отже:

$$z_1 = 2\pi \frac{V}{\omega} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_1^{\frac{1}{2}} d\epsilon_1. \quad (22)$$

В сей спосіб вираженням (22) збираємо всі просторо-часові терміни однакової енергії в границях між ϵ_1 а $\epsilon_1 + d\epsilon_1$. Тепер вже можемо перевести сумовання назначене в (17); тоді дістаємо:

$$n = \left[A \sum 2\pi \frac{V}{\omega} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i \right] e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (23)$$

або:

$$n = \left[A' \sum 2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i \right] e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (24)$$

де $A' = \frac{A}{\omega}$.

Коли вибрані комірки є дуже малі, тоді назначену суму можемо заступити інтегралом; отримаємо отже:

$$n = 2\pi A' V (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i = 2\pi A' V (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{2} (kT)^{\frac{3}{2}},$$

$$A' = \frac{n}{V(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}, \quad (25)$$

Знаючи постійну A' , можемо на основі (24) і (13а) подати число молекулів газу n_ε вивінуваних в енергію, якої вартість міститься між ε а $\varepsilon + d\varepsilon$, а саме:

$$n_\varepsilon = 2n \pi^{-\frac{1}{2}} (kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (26)$$

Коли визначимо ε через швидкість молекулів c^2 , дістанемо скількість молекулів n_c , які мають вислідну швидкість в границях між c а $c + dc$ (без огляду на напрям):

$$n_c = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc, \quad (27)$$

а це є дослівно правом розкладу швидкостей Мексуеля.

2. Творець теорії квантів енергії Плянк ввів до статистичної теорії поділ $2f$ -розмірного фазового простору на рівні собі комірки величини h^f так, що кожна комірка є звязана з якоюсь означеною скількістю енергії. Приймім, що в i -тій інфінітезімальній області енергії $\Delta\varepsilon$ є n_i таких самих молекулів і z_i комірок енергії. Мікроскопійний стан є означений розкладом числа молекулів n_i по коміркам z_i при статистичній незалежності молекулів. В такому разі n_i молекулів можна розмістити в z_i комірках на $z_i^{n_i}$ ріжних способів. Коли приймемо такий розклад в інфінітезімальній області, тоді взагалі можливих способів розкладу молекулів на комірки в цілости буде: $\prod_i z_i^{n_i}$. Останнє вираження треба помножити скількістю $\frac{n!}{\prod_i n_i!}$ можливих приділів

всіх молекулів на елементарні області при даних n_i , щоби отримати число всіх комплексіонів цілості укладу; тоді дістанемо як число імовірности можливого розкладу цілості:

$$W = n! \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (28)$$

Комплексіонів, що повстають тільки через виміну тотожних молекулів, не можна уважати різними, а як такі можуть вони бути тільки раз зачислені. З тої причини замість (28) напишемо:

$$W = \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (29)$$

Однак послідовности з повищого розкладу ведуть до суперечности з теоремою Нернста. Остання вимагає, щоби в границі температури безоглядного зера також ентропія осягала зерову вартість. Ентропія газу на основі розкладу (29) по застосуванню теореми Больцмана вносить:

$$S = k \sum n_i (\log z_i - \log n_i). \quad (30)$$

В границі безоглядного зера існує тільки найнижша енергія — енергія зерової точки, існує отже тільки одна комірка енергії, т. зн. $z_i = z = 1$. Знов усі молекули мають тоді перший квантовий стан, т. зн. $n^1 = 0$, для $i \neq 0$. Як повищі умовини впровадимо до виражіння на ентропію (30), дістанемо для $T = 0^\circ \text{ abs}$:

$$S = -n \log n, \quad (31)$$

т. зн. ентропія газу мала б прийняти вартість від'ємної постійної, що стоїть в суперечности до теореми Нернста.

3. Клясична статистична теорія одно-атомового газу в границях безоглядного зера заводить, навіть коли єї доповнити квантовою структурою. Вона вияснює як слід справу для високх температур, однак заводить при деґенерації газів в границях безоглядного зера. В стосуванні статистичної механіки до квантово-теоретичних випадків справа визначування комплексіонів мусить бути змінена.

Недомагання клясичної статистики для вияснення проявів деґенерації газів спонукали Плянка¹⁾ розв'язати квантово-теоретичним способом вартости безоглядної ентропії газу по думці теореми Нернста. У своїх міркуваннях застосував Плянк статистично-термодинамічну методу на основах клясичної теорії, але доповнив єї новою структурою фазового простору, подаючи єї

¹⁾ Sitzungsberichte der preuss. Ak. d. Wiss. 1916, pp. 653.

в залежність від величини, виду і положення елементарних областей імовірности. Таким робом фазовий простір фізикального укладу виповнюють усюди тягло фазові точки, а тільки густота простірною розкладу перестав бути тягла при переході з одної фазової комірки до сусідньої.

Сим способом започаткував Плянк квантову статистику розвиненням теорії одно-атомового газу¹⁾, яка для низьких температур і великих густот вела до вияснень явищ дегенерації газу. Одначе квантової статистичної теорії в повнім значінню він не розвинув. Характеристична в теорії Плянка є справа розкладу молекулів по коміркам фазового простору. Найімовірніший розклад великої скількості однакових молекулів на велику скількість рівнородних фазових комірок не є рівномірний, но такий, що найбільше заступлені є у розкладі комірки з найменшим числом молекулів, подібно як при найімовірнішим розкладі енергії на уклад лівійних осціляторів, — виступають саме осцілятори з меншою енергією частіше чим осцілятори з більшою енергією. А такий розклад вказує на те, що в питанню квантування одно-атомового газу треба зірвати із статистичною незалежністю молекулів в їх розкладі по фазовим коміркам. Приступлення молекула до комірки залежить від скількості молекулів, які вже у ній сидять.

IV.

ТЕОРІЯ БОЗЕ-АЙНШТАЙНА.

1. Статистичну теорію, основану на квантовій теорії, розвинув щойно гіндуський фізик С. Н. Бозе²⁾. Бажанням його було построи статистичною методою теорію промінювання. Для цієї цілі можна вважати порожній простір, вільний від усякої матерії, а виповнений тільки світляними квантами, за простір виповнений немов газом, якого молекулами є саме світляні кванти. Визначення комплексіонів цілости такого укладу мусить різнитися від методи клясичної статистичної теорії.

Світляний квант представляє скількість енергії $\epsilon = h\nu$ (де h є постійна Плянка, а ν скількість дрогань на секунду), якого імпульс є $\frac{h\nu}{c}$ (де c є скорість світла); тоді:

¹⁾ Sitzungsberichte der preuss. Ak. d. Wiss. 1925, pp. 49.

²⁾ S. N. Bose, Zeits. f. Phys. 1924, 27, 384.

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2. \quad (32)$$

Фазовий 6-розмірний простір має таку саму будову, як передше, а саме: 3 співрядні положення і 3 імпульси світляних квантів. Фазовий простір інфінітезимальної області для промінювання енергії між ν_i а $\nu_i + d\nu_i$ є даний на основі рівняння (21), а саме:

$$d\Phi_i = 4\pi V \frac{h^3 \nu_i^2 d\nu_i}{c^3}. \quad (33)$$

Бозе поділив фазовий простір на однакові комірки величини h^3 мабуть тому, що скількістеві умови

$$\oint p dq = n \cdot h \quad (34)$$

ділять фазовий простір на комірки величини h^3 .

З поділення (33) на h^3 дісталиб ми $4V \frac{\nu_i d\nu_i}{c^3}$ як число комірок z_i інфінітезимальної спектральної області. Однак при світляних квантах розріжнюємо два до себе прямові поляризаційні стани, тому дістаємо:

$$z_i = 8\pi V \frac{\nu_i^2 d\nu_i}{c^3} \quad (35)$$

як число комірок інфінітезимальної спектральної області між ν_i а $\nu_i + d\nu_i$.

При численні комплексіонів Бозе відкидає статистичну незалежність світляних квантів, а дальше в противенстві до класичної теорії спирається не на розкладі квантів по коміркам, тільки на розкладі комірок по можливостям способів їх обсади з тим, що кожна вибрана комірка може бути обсаджена довільним числом світляних квантів з рівною імовірністю. Коли отже в якійсь i -тій інфінітезимальній області $\Delta\Phi_i$, якої енергія має вартість між ε_i а $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$, є n_i світляних квантів, а z_i комірок, тоді скількість способів обсади z_i комірок, числом n_i тотожних світляних квантів веде до знаного завдання з теорії комбінацій, а саме: найти скількість комбінацій z_i елементів для n_i -тої класи. Висловом цього є:

$$w_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! (z_i - 1)!} \quad (36)$$

як імовірне число комплексіонів i -тої інфінітезимальної області. А як загальне імовірне число способів уложення цілости збору дістаємо:

$$W = \prod_i \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! (z_i - 1)!}. \quad (37)$$

Пермутації n квантів між собою є недоступні, бо по бозевському численні не дають вони уже ніяких нових випадків.

Світляні кванти збору можуть витворюватися та знов зникати і т. д. З тої причини не можна з гори поставити умови, що імовірність W має постійну вартість, подібно як при статистичнім розкладі матеріяльних частинок. Одначе що до енергії мусить бути поставлена умова як звичайно, т. зн.

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \quad (38)$$

де n_i є кількістю квантів фреквенції ν_i .

Ентропію укладу визначує з (37) теорема Больцмана при помочи формули Штірлінґа:

$$S = k \sum_i \{ (z_i + n_i) \log (z_i + n_i) - n_i \log n_i - z_i \log z_i \}, \quad (39)$$

коли z_i і n_i є великими числами у відношенню до 1. Для стану рівноваги системи мусить заходити $\delta S = 0$, т. зн.

$$\sum_i \{ \log (z_i + n_i) - \log n_i \} \delta n_i = 0 \quad (40)$$

$$i: \quad \sum_i \varepsilon_i \delta n_i = 0, \quad (41)$$

в послідовности для (38).

Замість останніх двох рівнянь можна написати:

$$- \log (z_i + n_i) + \log n_i + \mu \varepsilon_i = 0, \quad (42)$$

або

$$\frac{z_i + n_i}{n_i} = e^{\mu \varepsilon_i},$$

з чого знова слідує:

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\mu \varepsilon_i} - 1}$$

або на підставі (35) і (16):

$$n_i = \frac{8\pi V \nu_i^2 d\nu_i}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \quad (43)$$

Густота промінювання для фреквенції ν_i виносить:

$$\rho_{\nu_i} d\nu_i = \frac{n_i h \nu_i}{V},$$

або з огляду на (43):

$$\varrho_{v_i} = \frac{8\pi h v_i^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h v_i}{kT}} - 1} \quad (44)$$

а се представляє рівняння Плянка.

Таким робом дійшов Бозе до рівняння для промінювання стосуючи обдуману ним статистичну теорію до збору зложеного з самих тільки світляних квантів.

2. Теорію Бозе пристосував по її оголошенню Айнштайн¹⁾ до побудови квантової теорії одноатомового газу. Ролю світляних квантів обняли тепер молекули газу, а імовірність можливих способів обсади комірок молекулами остала така сама, як у Бозого з сею ріжницею, що вартість W має вартість постійну при даних n і z . Стан газу макроскопічно визначає число можливостей реалізацій комплексіонів W , подане в (37) з додатковою умовою:

$$\sum_i n_i = n. \quad (45)$$

Тоді замість рівняння (42) дістаємо:

$$- \log(z_i + n_i) + \log n_i + \lambda + \mu \varepsilon_i = 0 \quad (46)$$

так, що:

$$\log\left(\frac{z_i}{n_i} + 1\right) = \lambda + \mu \varepsilon_i,$$

з чого:

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\lambda + \mu \varepsilon_i} - 1} \quad (47)$$

Постійну μ визначаємо подібно як в (16), а саме

$$\mu = \frac{1}{kT},$$

а λ визначимо низше. Вартість для z_i дістанемо з рівняння (22), де ω заступимо через h^3 , отже:

$$z_i = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i. \quad (48)$$

Підставляючи одержаві вартости для μ і z_i в (47), маємо:

$$n_i = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i}{e^{\lambda + \frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1}, \quad (49)$$

¹⁾ Sitzungsab. d. Preuss. Ak. d. Wiss. 1924, pp. 261; 1925, pp. 18; 1925, pp. 3.

а дальше:

$$n = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\lambda + \frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (50)$$

Розклад енергії укладу отримаємо безпосередно з (38), а саме:

$$E = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\lambda + \frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (51)$$

Введім тепер до (50) і (51) $\frac{\varepsilon}{kT} = x$ як змінну інтегрування, тоді дістанемо:

$$n = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} f(\lambda) \quad (52)$$

і:

$$E = \frac{3}{2} \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} g(\lambda), \quad (53)$$

де:

$$f(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{\lambda+x} - 1}, \quad (54)$$

а:

$$g(\lambda) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{\lambda+x} - 1}. \quad (55)$$

Для газів під звичайним атмосферичним тисненням λ є дуже велике число, тому можна $f(\lambda)$ і $g(\lambda)$ розвинути на такі збіжні ряди:

$$f(\lambda) = e^{-\lambda} - \frac{e^{-2\lambda}}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{e^{-3\lambda}}{3^{\frac{3}{2}}} - \dots \quad (56)$$

$$g(\lambda) = e^{-\lambda} - \frac{e^{-2\lambda}}{2^{\frac{5}{2}}} + \frac{e^{-3\lambda}}{3^{\frac{5}{2}}} - \dots \quad (57)$$

З (52) і (56) в першій приближенні отримаємо класичне рівняння газу (27), а дальше:

$$e^\lambda = \frac{V}{h^3 n} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}, \quad (58)$$

або:

$$\lambda = \log \left[\frac{V}{h^3 n} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (59)$$

Наглядні відступства в газах, яких клясична теорія не в силі вияснити, виступають або при зрості його густоти, або при обнижуванні його температури чимраз до границь безоглядного зера. Газ входить тоді в стан дегенерації, якої мірилом є $e^{-\lambda}$, т. зв. співчинник дегенерації газу, залежний від V , T .

З комбінацій рівнянь (53), (52) і (58) виходить:

$$E = \frac{3}{2} k T n \left[1 - \frac{n h^3}{2^{\frac{5}{2}} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} + \dots \right], \quad (60)$$

як енергія укладу. Показується з того дальше, що для границі безоглядного зера температури

$$\lim_{T \rightarrow 0} E \rightarrow 0, \quad (61)$$

отже по теорії Айнштайна в стані скрайної дегенерації газ не має енергії безоглядного зера. Одначе взір (60) дав в першім приближенню вартість середньої енергії молекула:

$$\frac{E}{n} = \frac{3}{2} k T, \quad (62)$$

як сього вимагає клясична теорія.

З огляду на вислід (61) теорії Айнштайна не можна як слід стосувати до всіх проявів дегенерації, вона вияснює тільки прояви „слабої“ дегенерації, т. зн. вона вияснює відступства газу в низьких температурах далеких ще до безоглядного зера.

3. Квантова теорія одноатомового газу Айнштайна сповняє що правда постулат Нернста, а саме: ентропія газу, виведена з імовірности розкладу, змагає до зера в міру, як температура газу паде до безоглядного зера. Одначе не є вона без риси. Газ її не має енергії безоглядного зера, що не годиться з термодинамічними теоріями дегенерації Нернста,¹⁾ Тетроде,²⁾ Сакура³⁾ та з теорією газу Плянка,⁴⁾ в яких зорова енергія виступає як ко-

¹⁾ W. Nernst, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 1916, 18, pp. 83.

²⁾ H. Tetrode, Ann. d. Phys. 1912, 38, pp. 434.

³⁾ O. Sackur, Ann. d. Phys. 1911. 36, pp. 958; 1913, 40, pp. 67.

⁴⁾ Sitzber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1916, 1. c.

нечність. З тої причини справа зерової енергії є може найслабшим місцем квантової теорії газу Айнштайна. Істнування в матеріяльних укладах зерової енергії виріжнює їх від промінювання. Тому переведення повної аналогії між статистичним станом матеріяльного газу а квантового світляного газу не дається здійснити.

Дальше справа колибань¹⁾ густоти в газі унагляднює неможливість аналогії між світляними квантами а молекулами газу. По теорії Айнштайна середній квадрат релятивних колибань в газі виносить:

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{n_i} + \frac{1}{z_i}, \quad (63)$$

а по теорії Фермі (гляди низше):

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{n_i} - \frac{1}{z_i}. \quad (64)$$

Для температур в границях безоглядного зера після Айнштайна всі молекули газу знаходяться в першій квантовій стані в одній комірці найнищої енергії, отже:

$$n_i = n, \quad \text{а: } z_i = z_1 = 1.$$

Підставмо це у (63), то дістаємо:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{n} + 1.$$

А що $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \rightarrow 0$, тому:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \overline{\delta^2} \rightarrow 1, \quad (65)$$

т. зн. колибання змагають до постійної вартости.

По квантовій теорії одноатомового газу Фермі для температур в границях безоглядного зера молекули змагають обсадити усі комірці, отже:

$$z_i = n_i, \quad (66)$$

тоді для (64) дістаємо:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \overline{\delta^2} \rightarrow 0, \quad (67)$$

т. зн. колибання зникають. Висновок теорії Фермі стоїть в разячій противенстві до висновку з теорії Айнштайна.

¹⁾ Збірник мат.-прир. секції Наук. Тов. Шевч. т. XXVIII—XXIX, ст. 49 sqt.

4. Також різниці між промінюванням а матерією, які виходять навіть з погляду квантової теорії, не зовсім промавляють за повною аналогією між газом світляних квантів а матеріальним газом. Всі світляні кванти виступають докладно з універсальною шкороістю світла c в противенстві до змінної фазової шкороісти $\frac{c^2}{v}$ матеріальних филь частинок газу. А дальше вказано, що для електромагнетного поля можна подати опис руху навіть найбільшої шкількості світляних квантів у трирозмірнім укладі, а тимчасом для поля матеріальних филь рух більшої шкількості матеріальних частинок можна описати тільки в укладі о більшій як три шкількості співрядних.

Перенесення квантової статистичної теорії світляних квантів на ґрунт матеріального газу in extenso не є можливе. Тому зовсім слушно Е. Шредінґер¹⁾ 1926 р., т. зн. в рік по оголошенні Айнштайна квантової теорії одноатомового газу, признав її лише переходову вартість.

V.

ТЕОРІЯ ФЕРМІ-ДІРАКА.

В теорії лівійних дуговин є знана гевристична основа Павлі, та по її думці атом не може мати двох електронів однакового квантового стану, або висловлюючись способом статистичним в комірці приналежного фазового простору не можуть знаходитися два (або більше) електрони; т. зн. в комірці фазового простору може бути тільки або один або ніодин електрон. На основі Павлі опер Фермі²⁾ свою теорію одно-атомового газу. Він дійшов також до висновку, що в комірці якогось фазового простору може бути що найбільше один молекул. Таким робом Фермі допускає тільки zero або 1 як числа обсади. До такого висновку дійшов незалежно також Дірак³⁾.

Комбінаційна проблема статистики Фермі є слідуюча: n_i молекулів мають бути розділені на z_i комірок так, щоби що найвище один молекул находився в комірці. На сій основі для першого молекула стоїть отвором z_i комірок, для другого вже тільки $(z_i - 1)$, для третого — $(z_i - 2)$ для n_i -го ще $(z_i - n_i + 1)$ так, що загалом шкількість можливих випадків розкладу є:

$$z_i(z_i - 1)(z_i - 2) \dots (z_i - n_i + 1), \quad (68)$$

1) E. Schrödinger, Phys. Zs. 1926, 27, pp. 95.

2) Fermi, Zeitschr. d. Phys. 1926, 36, pp. 902.

3) Dirac, Proc. Roy. Soc., A. 1926, 112, pp. 661.

або

$$\frac{z_i!}{n_i!} \quad (69)$$

В останньому вираженні молекули виступають неіндивідуалізовані. Можливостей вимін при індивідуалізації n_i молекулів при z_i комірках є $(z_i - n_i)!$ По введенню цього до (69) дістаємо:

$$W_i = \frac{z_i!}{n_i! (z_i - n_i)!} \quad (70)$$

від себе різних випадків приділу n_i молекулів до z_i комірок для інфітезімальної області енергії між ϵ_i а $\epsilon_i + d\epsilon_i$. Загальне число можливих способів розділення молекулів цілоти n укладу на всі елементарні області є:

$$W = \prod_i \frac{z_i!}{n_i! (z_i - n_i)!} \quad (71)$$

з додатковими умовами:

$$\sum_i n_i = n \quad (a)$$

і:

$$\sum_i n_i \epsilon_i = E \quad (b)$$

Ентропія укладу виносить:

$$S = \sum \{z_i \log z_i - n_i \log n_i - (z_i - n_i) \log (z_i - n_i)\}. \quad (72)$$

Визначаючи стан термодинамічної рівноваги, коли $\delta S = 0$, (a) і (b) та поступаючи подібно як при рівняннях (12), (42) і (46) доходимо до звязи:

$$\log (z_i - n_i) - \log n_i + \lambda + \mu \epsilon_i = 0. \quad (73)$$

З того отримуємо:

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\lambda + \mu \epsilon_i} + 1} \quad (74)$$

або по заступленню $\mu = \frac{1}{kT}$,

$$n_i = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{\epsilon_i^{\frac{1}{2}} d\epsilon_i}{e^{\lambda + \frac{\epsilon_i}{kT}} + 1} \quad (75)$$

На основі умови (a) дістаємо:

Цікавий є взір, який Фермі подав для питомого тепла газу (при постійнім об'ємі) у випадку скрайної дегенерації, а саме:

$$c_v = \frac{2^{\frac{4}{3}} \pi^{\frac{8}{3}}}{3^{\frac{2}{3}}} \frac{mk^2 T}{h^2 n^{\frac{2}{3}}}, \quad (89)$$

т. зн. питоме тепло для скрайної дегенерації є пропорційне до безоглядної температури, а при безогляднім зері зникає в повній згоді з теоремою Нернста.

Фізикальний стан газу по теорії статистичного розкладу Фермі залежить від чинника:

$$e^\lambda = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{nh^3};$$

а саме коли:

$$\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{nh^3} \gg 1, \quad (A)$$

а λ є велике і додатне, тоді рівняння стану (75) і (76) переходять в першій приближенню в рівняння Мексуеля (27). Ця умова сповняється для звичайних газів при нормальних температурах і тисненнях. Коли знов:

$$\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{nh^3} \ll 1, \quad (B)$$

а λ є велике і від'ємне, тоді виложниче вираження в знаменнику (75) і (76) є мале в порівнянню з одиницею; отже для великої області енергії E в приближенню $n_i = z_i$, т. зн. кожна комірка є обсаджена молекулом. Тоді збір знаходиться в стані скрайної дегенерації.

2. Проф. Зоммерфельд¹⁾ виказав, що свободні електрони в металах навіть в нормальних температурах можуть служити як приклад скрайної дегенерації. Коли приймемо тільки один свободний електрон для кожного атому металю, тоді $\frac{n}{V}$ є ряду від 10^{22} до 10^{23} ; а для $T = 300^\circ \text{ abs}$ є:

$$\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{nh^3} \sim 2 \cdot 10^{-4},$$

а се якраз сповняє умову (B). Такого висліду можна було спо-

¹⁾ Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. 1928, 47, pp. 1; 1928, 47, pp. 43.

діватися з огляду на дуже малу масу електрону в порівнянні з масою атому газу.

Дуже важною послідовністю застосування теорії Фермі до електронової теорії металів є згода теорії з досвідом відносно питомого тепла металів. По виводам класичної теорії рухи свободних електронів повинні би давати помітний причинок у вартості питомого тепла металів, а тимчасом цього причинока ніяк досвідно не можна було викрити. Однак на основі теорії скрайньої дегенерації Фермі питоме тепло у сім ставі є пропорційне до маси (89); а що маса електронів в порівнянні з масою атому металю є дуже мала, то причинок руху свободних електронів до питомого тепла металю є майже незамітний. Вияснення сеї справи усуває велику трудність в електроновій теорії металів і з тої причини треба се записати як один може з найважніших успіхів статистики Фермі.

3. Статистична метода Фермі виявила вповні всі прояви дегенерації газу та найшла дуже влучне пристосування до електронової теорії металів; далше Дірак, Гайзенберг та інші орудують нею в квантовій механіці і атомістичній теорії, а Павлі подав при вї допомі теорію парамагнетизму тіл. Усе те вказує на далекосяглу ідею і послідовність статистичної теорії Фермі. З тої саме причини мусимо признати теорії Фермі вищість над статистичною теорією одноатомового газу Айнштайна.

VI.

ПОРІВНЯННЯ СТАТИСТИЧНИХ ТЕОРІЙ.

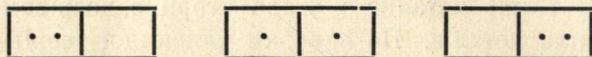
1. Основну різницю між трома, више представленими статистиками можна вияснити на однім прикладі. Возьмім під увагу збір з двох членів і тільки дві комірки в фазовім просторі. Характеристичною цією класичної статистики є те, що всі члени є між собою тотожні і взаїмно статистично незалежні, тому кожний з них може рівно імовірно виступати так в першій як й в другій комірці. Тоді маємо чотири можливі уложення, а саме:

$$\boxed{ab} \quad \boxed{a} \quad \boxed{b} \quad \boxed{b} \quad \boxed{a} \quad \boxed{\quad} \quad \boxed{ab} .$$

Кожне знов уложення розкладу числиться з поданням ваги комплексіонів.

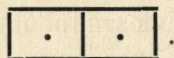
Однак в статистиці Бозе-Айнштайна члени збору тратять свою тотожність і статистичну незалежність, а статистичний роз-

клад оснований на комітках а ніколи на членах збору так, що кожна комітка може мати довільне число членів з однаковою імовірністю. В обранім прикладі є три можливі уложення:



де члени є представлені точками.

В статистиці Фермі-Дірака члени збору тратять свою тожність і статистичну незалежність, подібно як у статистиці Бозе-Айнштайна, а при обсаді членами коміток що найвище один член може бути в комітці. Таким робом при двох членах збору і двох комітках у фазовім просторі є тільки можливе одно уложення, а саме:



У випадку великого числа коміток, а відносно малої кількості членів до уложення в них, нема істотної різниці між тими трома статистиками, бо імовірність, щоби кожна комітка мала більше як один член, є дуже мала. Лише тоді, коли число членів зрівнується з числом коміток, кожна з трох статистичних метод веде до різних вислідів.

2. Іншу методу до розрізнення між тими трома случаями подав Брілюен¹⁾. Він спирається на основнім założенню, що присутність члена збору в комітці зменшує а рїогі імовірність іншого члена в тій самій комітці у відношенню β . Коли отже в i -тій елементарній області є z_i коміток, а n_i членів збору, тоді число коміток здатних до прийняття додаткового члена $[(n_i+1)$ -ого члена] є $(z_i - \beta n_i)$. Число можливих уложень n_i членів у z_i комітках, що підлягають сій умові, є:

$$z_i (z_i - \beta) (z_i - 2\beta) \dots (z_i - (n_i - 1)\beta) = \beta^{n_i} \frac{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} - n_i + 1\right)}, \quad (90)$$

де Γ є функція ґамма Айлера. Загальне число уложень для цілости фазового простору є:

$$W = n! \prod_i \beta^{n_i} \frac{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} + 1\right)}{n_i! \Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} - n_i + 1\right)}. \quad (91)$$

¹⁾ Brillouin, Comptes Rend. 1927, 184, pp. 589.

Брілюен виказав, що всі статистичні теорії: класична, Бозе-Айнштейна і Фермі-Дірака містяться у його формулі (91) залежно від співчинника β . І так: для класичної теорії $\beta = 0$, для теорії Бозе-Айнштейна $\beta = -1$, а для теорії Фермі-Дірака $\beta = +1$.

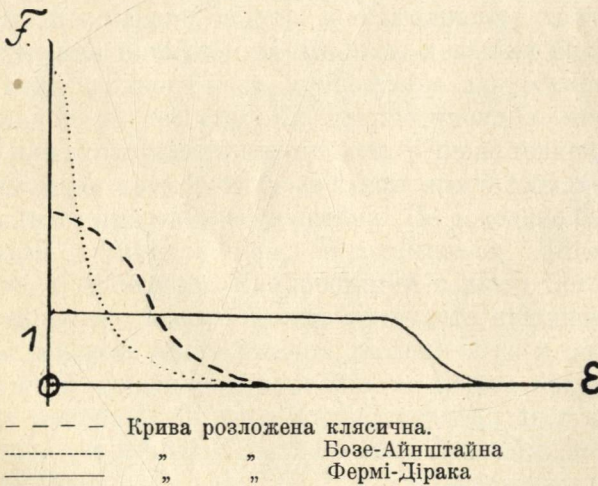
3. Різниця між рівняннями для числа молекулів збору (27), (49) і (75) з приналежними енергіями всіх трох статистичних теорій полягає на функції F , яка в поодиноких трох випадках приймає вид:

$$\text{для класичної: } F = e^{-\lambda} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (92)$$

$$\text{„ Бозе-Айнштейна: } F = (e^{\lambda + \frac{\epsilon}{kT}} - 1)^{-1} \quad (93)$$

$$\text{„ Фермі-Дірака: } F = (e^{\lambda + \frac{\epsilon}{kT}} + 1)^{-1} \quad (94)$$

Функція F є імовірністю, що комірка області енергії ϵ є обсаджена якимсь молекулом. Зазначити тут треба, що λ виступають, що правда, як постійні, однак їх вартості не все є такі самі у всіх трох теоріях навіть тоді, коли густина і температура є такі самі. Для малих концентрацій і високих температур λ є ве-

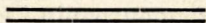


лике і додатне для всіх трох случаїв. Криві розложення змагають тоді до виложничого виду Мексуеля. Різницї статистичних розкладів після трох теорій виказує наглядно долучений їх гра-

фічний образ. Замітне, що крива розкладу Фермі є в приближенню одиницею для великої області енергії.

В статистиці Бозе-Айнштайна λ є дійсно додатне; його гранична вартість є zero, а тоді функція F приймає неозначену вартість для енергії zero; т. зн., що всі репрезентаційні точки в фазовім просторі зібралися в комірці з найнищою енергією, або іншими словами всі члени збору знаходяться в супочинку. Се умова скрайного звиродніння. Збір переходить отже від стану клясичного статистичного розкладу для великих вартостей λ до стану дегенерації, коли λ зближується до zero. Для малих вартостей λ члени малих скоростей є частіші чим в зборі клясичного розкладу.

В статистичній теорії Фермі заходить дегенерація тоді, коли λ є велике і від'ємне. Тоді функція F є постійна і рівнається одиниці для широкої області енергії ϵ , відтак вона зменшується виложничо після права Мексуеля. Всі комірки zeroвої енергії в фазовім просторі є тоді виповнені. Члени малих скоростей є менше часті, чим се є вказане законом Мексуеля.



М. Куренський

(Київ).

Про трисекцію кута

в зв'язку з задачами про квадратуру кола, подвоєння куба та поділ обводу кола на рівні частини.

„L'Académie a pris, cette année, la résolution de ne plus examiner aucune solution des problèmes de la duplication du cube, de la trisection de l'angle ou de la quadrature du cercle, ni aucune machine annoncée, comme un mouvement perpétuel“.

(Постанова Паризької Академії Наук р. 1775).

З трьох знаменитих задач старовини: задачі про квадратуру кола, про подвоєння куба та задачі про поділ кута на три рівні частини за допомогою тільки циркуля та лінійки, перші дві наче б то зараз вже не звертають на себе уваги.

З них, для першої задачі, про квадратуру кола, неможливість збудування циркулем та лінійкою довжини боку квадрата, рівного площі заданого кола, є зрозуміла для всякого, хто чув про Lindemann'ову теорему про те, що число π , яке міститься у формулі для вирахування площі кола, є число трансцендентне¹⁾, тоб-то взагалі не може бути розв'язкою якого-небудь алгебричного рівняння з цілими коефіцієнтами. Це доведено було різними математиками: Lindemann'ом, Weierstrass'ом, Hilbert'ом, Gordan'ом²⁾ та А. Марковим. Найпростіший є довід Gordan'ів. Циркулем та лінійкою взагалі можна збудувати відтинок, який визначається низкою алгебричних рівнянь 1-го й 2-го степенів, і за допомогою тільки цих приладів не можна накреслити довжини боку квадрата, що вона дорівнює $r\sqrt{\pi}$, де r є радіус заданого кола, а π є число, що його алгебричним рівнянням визначити не можна.

¹⁾ G. Hessenberg: Transzendenz von e und π . Teubner, Leipzig-Berlin, 1912, ss. 1—102.

²⁾ В. Левицький: Про переступ чисел e і π . (Збірник Секції Мат.-Пр.-Лік. Н. Т-ва ім. Шевченка, т. I, 1897, ст. 1—28).

Що до третьої задачі, про поділ заданого кута на три рівні частини за допомогою тільки циркуля та лінійки, задачі, відомої під назвою трисекції кута, то тут питання уявляється в формі більш делікатній, аніж у попередній задачі, і зараз не перестають ще працювати над розв'язанням цієї задачі багато осіб, правда, здебільшого не математиків з фаху.

Ця робота має за мету дати вичерпане та повне роз'яснення задачі про трисекцію кута і є призначена для того, щоб вияснити прикре непорозуміння, яке є зв'язане з цією задачею та яке викликає все нові й нові спроби для її розв'язання. Досить сказати, що за останні 8 років до Всеукраїнської Академії Наук надіслано було на розгляд 5 праць про трисекцію кута. Всі вони не мають ніякої вартости.

Подібне непорозуміння може виникнути й у 2-й задачі, про подвоєння куба, відомої під назвою делійської задачі, що в ній вимагається збудувати циркулем та лінійкою довжину ребра куба вдвічі більшого об'ємом за куб з заданою довжиною його боку.

В зв'язку з цими задачами стоїть також і питання про поділ обводу кола на рівні частини за допомогою тільки вказаних приладів.

* * *

I. Умовмося за допомогою циркуля відзначити віддалення між двома заданими на площі точками, переносити положення всякої точки на площі з одного місця у друге та проводити обвід кола з якою завгодно довжиною радіуса¹⁾, а за допомогою лінійки — тільки проводити прості якоїсхочемо довжини, в якому завгодно напрямку та через якісхочемо одну або дві точки на площі, — тоді за допомогою тільки цих двох приладів *не можна* поділити заданого кута на три рівні частини. Ділення кута на рівні частини у такому розумінні зватимемо його *трисекцією*.

Правдивість цієї теореми впливає з таких тверджень, доведених L. Wantzel'ем²⁾.

Формули, що визначають довжини відтинків, які можна збудувати вказаними приладами, будуть „Альгебричними рівнан-

¹⁾ М. Е. Ващенко-Захарченко: Начала Евклида, Київ, 1880, ст. 86: 3-й постулат Евклида.

²⁾ L. Wantzel: Recherches sur les moyens de reconnaître si un problème de Géométrie peut se résoudre avec la règle et le compas. (Journ. Liouville, t. II, 1837, pp. 366—372).

нями, що в них не містяться“ боки прямолінійних трикутників „та тригонометричні лінії їхніх кутів вище ніж у 1-й та 2-й степенях“. „Таким чином, невідоме задачі дістанемо шляхом розв'язки низки рівнянь 2-го степеня, що їх коефіцієнти є раціональні функції даних питань та розв'язками попередніх рівнянь. На підставі цього, щоб узнати, чи можна конструкцію геометричної задачі виконати лінійкою та циркулем, треба дослідити, чи можна встановити залежність розв'язок рівняння, до якого приводить задача, від розв'язок системи рівнянь 2-го степеня, складених відповідним способом“.

L. Wantzel розглядає лише той випадок, коли рівняння задачі є альгебричне.

Взявши „низку квадратних рівнянь

$$x_1^2 + Ax_1 + B = 0; x_2^2 + A_1x_2 + B_1 = 0; \dots x_n^2 + A_{n-1}x_n + B_{n-1} = 0,$$

що в них A та B є раціональні функції заданих чисел p, q, r, \dots ; A_1 та B_1 — раціональні функції від x_1, p, q, \dots та взагалі A_m, B_m — раціональні функції від $x_m, x_{m-1}, \dots, x_1, p, q, \dots$ “, приходимо до висновку, що „рівняння

$$f(x) = 0$$

степеня 2^n , яке дає всі розв'язки задачі, що її треба розв'язувати за допомогою n рівнянь 2-го степеня, є конче незводне, тобто: воно не може мати розв'язок спільних з рівнянням нижчого степеня, що його коефіцієнти були б раціональні функції даних величин p, q, \dots “

„Всяка задача, що приводить нас до незводного рівняння степеня, який не є степенем числа 2, не може бути розв'язана за допомогою простої та кола“.

Трисекція кута залежить від рівняння

$$x^3 - \frac{3}{4}x + \frac{1}{4}a = 0,$$

незводного при альгебричному a^1). Подвоєння куба залежить від завжди незводного рівняння

$$x^3 - 2a^3 = 0.$$

Задача про знаходження двох середніх пропорційних приводить до рівняння

¹⁾ У „доводі“ В. И. Лебедева (Очерки по истории точных наук, вып. 4, Петроград, 1920, стор. 47) про неможливість трисекції циркулем та лінійкою не приймається на увагу незводність рівняння і його „довід“ не зможе запевнити читача у правдивості твердження.

$$x^3 - a^2 b = 0,$$

незводному тоді, коли відношення вартостей b до a не є куб.

Тому ці задачі не можна розв'язати за допомогою лише циркуля та лінійки, коли цими приладами користуватись вказаним раніш способом.

На підставі цих тверджень запевнюємось, між іншим, і в правдивості теореми, що її висловив Gauss: „ділення кола на N рівних частин можна буде зробити за допомогою лінійки й циркуля тільки при тій умові, що первісні чинники N , відмінні від 2-ох, будуть первісні числа форми $2^n + 1$ та що вони входять у це число тільки у першому степені“¹⁾.

* * *

II. Щоб поділити заданий кут на три рівні частини, можна, на практиці, користуватись рухом механічного приладу, відмінного від циркуля й лінійки, або приладу з циркуля та звичайної лінійки, яка має хоч двоє ділень, хоч одно ділення, вважаючи за друге ділення один з кінців лінійки. Для цього циркуль прищиплюється або прив'язується одним кінцем до лінійки й з обох цих приладів утворюється один механізм, який при непереривному русі закреслює криву конхоїду. Спосіб ділення кута за допомогою непереривного руху механізму зватимемо *механічним*.

Для ділення заданого кута AOB на три рівні частини можна користуватися кривою лінією, що вона має назву конхоїди Нікомеда. Рівняння цієї кривої має вигляд²⁾

$$(x^2 + y^2)(x - b)^2 = a^2 x^2,$$

де $x = b$

є рівняння простої, точки якої M, N, P, \dots з'єднуються з початком координат O , і на промінях OM, ON, OP, \dots відкладається від точок M, N, P, \dots відтинки однакової довжини a . Коли $a > b$, тоді ця крива (її проводять через точки M_1, N_1, P_1, \dots , на віддаленнях a від точок M, N, P, \dots промінів) матиме вигляд, вказаний на рисунку I, праворуч; вона асимптотично наближається до простої $x = b$.

Щоб поділити кут AOB на три рівні частини, бік OA візь-

¹⁾ L. Wantzel, *Ibidem*, p. 369.

²⁾ Д. А. Граве: Основы аналитической геометрии, ч. I, Київ, 1911, ст. 481.

мімо за просту $x = b$, і радіусом рівним a з вершка O кута, як з центру, опишемо дугу, яка перетинатиме другий бік OB заданого кута у точці B . Візьмімо точку B за початок координат, вісь x -сів направмо вниз нормально до боку OA , а вісь y -нів — рівнобіжно до цього боку. Тоді для такої системи координат XBY конхоїда Нікомеда матиме положення, що його подано на рисунку II.

З рис. II, коли точку перетину конхоїди з дугою кола означимо через D , а точку перетину простої BD з простою AO через C , матимемо:

$$\begin{aligned} < ODB = < DBO = < DCO + < DOC; \\ < AOB = < OBD + < DCO; < AOB = 3 < EOD. \end{aligned}$$

На підставі цього, коли до кількості приладів для ділення кута на рівні частини, крім циркуля та лінійки, прилучити ще механічний прилад для конструкції Нікодемової конхоїди, тоді задача ділення кута точно на три рівні частини зробиться можливою й розв'язуватиметься оце тільки що вказаним шляхом; тому то такий спосіб ділення кута ми й умовились звати механічним способом точного ділення.

Існує й справді багато приладів, іноді досить складних (і відмінних від циркуля та лінійки) для механічного креслення конхоїди Нікомеда та інших кривих, і одночасно — для ділення кута на три рівні частини. Проф. Б. Я. Букреєв любезно мене повідомив, що в одному з німецьких університетів йому доводилось бачити більше десятка таких приладів.

За словами Прокла „Нікомед поділив кут на три частини за допомогою кривої конхоїди, властивості якої він винайшов та вказав, як її будувати. Інші геометри туж саму задачу розв'язали за допомогою квадратриси Гіппія та Нікомеда“¹⁾. Гіппій винайшов і прилад для механічного будування цієї кривої. За словами Прокла Гіппій перший винайшов квадратрису. Давній Папп подав був розв'язку ділення кута на 3 рівні частини за допомогою гіперболі та конхоїди. Розв'язок за допомогою конхоїди Папп вважає за свій власний. Розв'язок задачі за допомогою конічних перерізів подав був Декарт, — для цього доводиться перетинати коло з параболою. Ньютон, Клеро та Шаль подали були ще й інші розв'язки²⁾.

Можна зазначити ще й спосіб ділення кута за допомогою

¹⁾ В. И. Лебедев. Ibidem, стор. 47.

²⁾ В. И. Лебедев. Ibidem, стор. 47, 50, 53, 54.

кривої, що вона зветься Паскалевою улиткою (слимаком Паскаля), та додати, що відомі способи будувати гіперболу та параболу по точках не розв'язують питання про поділ кола на рівні частини; способи ділення за допомогою гіперболи та параболи слід вважати лише за наближені способи, про які говоритимемо далі.

Не вдаючись до розглядання приладів для механічного креслення конхоїди Нікомедата та квадратриси Гіппія, зупинімось на одному тільки — на Нікомедовій лінійці, що її подано на рис. III¹⁾. Штифт C ховзається у прорізі лінійки AB , а лінійка CD ховзається своїм прорізом по штифту O лінійки OF ; точка D лінійки CD описує конхоїду DE , що її полюсом є точка O .

Очевидно, що закріпивши у діленні D лінійки олівець, впираючи лінійку у точці B об штифт та повертаючи її коло цього штифта так, щоб друге ділення C лінійки весь час ховзалось на простій EA , що вона лежить поза точкою B , яку вважаємо за полюс конхоїди, ми таким рухом накреслимо конхоїду Нікомедата. Нерухомий штифт у B та рухомий олівець у D можна замінити, як це показано на рис. IV, циркулем, ніжка якого з олівцем у D прищиплюється до лінійки гвинтиком та ховзається у прорізі лінійки (праворуч), або прив'язується з боку лінійки ниткою чи іншим яким-небудь способом (ліворуч). У такому механізмі „циркуль та лінійка“ ролю речі „зайвої“ відіграє „нитка“, що зв'язує одну ніжку циркуля з лінійкою. Хоч би точку C лінійки точно можна було б направляти на заданій простій EA , ми накреслили б точну конхоїду KD . На практиці, при русі точки C по простій EA , обов'язково траплятимуться похибки спостережень, конхоїда KD буде наближена і вказаний спосіб ділення кута буде механічний-наближений. Він перетворюється у точний-механічний, коли приєднати до приладу ще одну лінійку CF , на якій ховзався б гострий кінець C лінійки DC .

* * *

III. Коли лінійкою, як це й робиться техніками на практиці, дозволяється визначати також і віддалення між двома точками, що вони лежать на площі, тоді таку лінійку зватимемо звичайною лінійкою з діленнями; коли на звичайній лінійці матимемо хоч би тільки двоє ділень, то для поділу на прак-

¹⁾ Г. Попов: Изготовление математических приборов... (Физ.-Хим.-Мат.-Техн., № 8, 1929, ст. 63).

тиці заданого кута на три рівні частини *досить* буде тільки циркуля та такої лінійки з двома діленнями; вважаючи ж і кінець лінійки за окреме ділення, *досить* буде для тієї ж самої мети мати на лінійці ще тільки одно ділення. Таке ділення кута зватимемо *наближеним*.

Щоб запевнитись у правдивості цього твердження, досить звернутись до:

1) Способу Архімеда (287—212) для знаходження 3-ої частини заданого кута, за допомогою однієї леми Архімеда, що її подано у Архімедовому трактаті „Леми“¹⁾.

Коли задано буде кут AOB циркулем радіуса r , рівного віддаленню CD між двома діленнями лінійки C та D , з вершку O кута, як з центра, опишемо дугу $ABDE$; продовжимо бік AO кута й пристосуємо лінійку так, щоб одно її ділення C лежало на цьому продовженні, друге ділення D лежало б на дузі, а продовження лінійки проходило б через точку B перетину заданого кута з дугою. Дуга DE буде, як це легко бачити, третьою дуги AB (рис. V):

$$\begin{aligned} \angle DCO &= \angle DOE; \quad \angle BDO = \angle DBO = 2 \angle DOE; \\ \angle AOB &= \angle DCO + \angle DBO = 3 \angle DOE. \end{aligned}$$

Спосіб ділення, як бачимо, ґрунтується на властивостях конхоїди Нікомеда. Він є наближений, тому що тягне за собою похибки спостережень при установці лінійки на точках C, D, B .

2) Спосіб А. Турр'а (Тіпа), що його автор доклав на Математичному Конгресі 1920 року²⁾, являє собою таку видозміну Архімедового способу: закресливши радіусом r , рівним CD , дугу, лінійку прикладаємо з того ж самого боку, де лежить і заданий кут AOB ; поставивши ніжку циркуля в D , тим самим радіусом закреслимо дугу, яка перетинатиме першу дугу в точках F та G ; кут AOF складатиме третину заданого кута AOB :

$$\begin{aligned} 3 \angle AOD &= \angle EOB; \quad \angle FOA + \angle AOD = 60^\circ; \\ 3 \angle FOA + 3 \angle AOD &= 180^\circ; \\ 3 \angle FOA &= 180^\circ - \angle EOB = \angle AOB. \end{aligned}$$

Легко бачити, що кут FOA на рис. VI, для способу Тіпа, є вершківий кут відносно кута EOD на рис. V, для способу Архімедового.

¹⁾ Г. Н. Попов: Памятники математической старины в задачах, Госизд., 1929, стр. 10, 35. В. И. Лебедев: Ibidem, стр. 52.

²⁾ В. Niewenglowski: Sur la trisection d'un angle. (Nouvelles Annales de Mathématiques, série 5, t. 1, octobre, 1922, pp. 4—6).

Не важко вбачити також, що, поставивши з точки O перпендикуляр OH до боку OA заданого кута, матимемо кут GOH , що він дорівнює третині кута HOB ¹⁾:

$$\begin{aligned} \angle FOA + \angle AOH + \angle HOG &= \angle FOD + \angle DOG = 120^\circ; \\ \angle FOA + \angle HOG &= 30^\circ; \quad 3 \angle FOA + 3 \angle HOG = 90^\circ; \\ \angle AOB + 3 \angle HOG &= 90^\circ; \quad 3 \angle HOG = 90^\circ - \angle AOB = \angle BOH. \end{aligned}$$

Звидці впливає

3) Спосіб Невенгловського: до заданого гострого кута HOB прибудуємо кут BOA , доповненик попереднього до прямого; знайшовши на дузі ODB , взятій радіусом DC , точку D за способом Тіпа, з неї, як з центру, тим самим радіусом закреслимо дугу, яка перетинатиме першу дугу в точці G ; тоді матимемо кут GOH , рівний третині заданого кута HOB (рис. VII).

У цьому способі, і так само у двох попередніх (та у двох наступних), ділення тупого кута на три рівні частини не матиме труднощів, як це зазначає ще й давній математик Папп з Александрії (кін. III с.), тому що, відокремивши один, два чи три прямих кутів від заданого тупого, нам залишиться поділити на три рівні частини тільки гострий кут, що зостанеться. Що ж до поділу відокремлених прямих кутів, то розв'язка такої задачі є досить відома: будування кута в 30° зводиться до конструкції гострого кута прямокутного трикутника, один з катетів якого буде вдвічі коротший за гіпотенузу. Робити трисекцію прямого кута вміли ще Пітагорійці.

До оголошення способів Турр'а та Niewenglowsk'ого, що вони являють собою застосування властивостей Нікомедової конхоїди, існували не більш складні способи Кемпе та Савенкова, що з них останній та ще спосіб Архімеда дають найменші похибки спостережень і дають кращі наближення поділу кута.

4) Спосіб Кемпе²⁾ є такий (рис. VIII): на боці OA заданого кута AOB відкладемо довжину OA віддалення CD між двома діленнями C та D лінійки; поділивши за допомогою циркуля її лінійки відтинок OA пополам в точці P , проведемо з неї просту PC , рівнобіжну до OB , та просту PN , нормальну до OB ; лінійку пристосуємо так, щоб її ділення C лежало на простій PC , ділення D — на простій PN , а продовження лінійки проходи-

¹⁾ В. Niewenglowski: Ibidem, p. 6.

²⁾ Е. П. Игнатъевъ: Въ царствѣ смекалки или ариметика для всѣхъ. Кн. 2, Спб. 1912, стр. 182.

лоб через вершок O заданого кута, — тоді кут BOC дорівнюватиме третій частині заданого кута AOB .

Справді, поділивши відтенок CD пополам у точці P_1 та з'єднавши цю точку з точкою P , дістанемо:

$$PP_1 = P_1C,$$

тому, що ці відтинки в половини гіпотенузи DC трикутника DPC .
Це дає:

$$\begin{aligned} \angle BOC = \angle OCP = \angle P_1PC; \quad \angle OP_1P = 2 \angle OCP = \angle POP_1; \\ \angle BOC = \frac{1}{2} \angle POP_1 = \frac{1}{3} \angle AOB. \end{aligned}$$

Цей наближений спосіб ділення кута так само впливає з властивостей конхоїди Нікомеда: при зміні напрямку боку OB кута AOB , точка C опише конхоїду KN рис. I, що для неї протистій PR відповідає проста PN , рисунку VIII¹⁾.

5) Спосіб Савенкова²⁾, відомий до способів Турр'а та Niewenglowsk'ого, буде досить нескладний у розумінні додаткових конструкцій, коли зробити невеликі зміни у досить довгій, хоч і зрозумілій викладанні автора (рис. IX): з вершку O заданого кута AOB , радіусом, рівним віддаленню CD між двома діленнями C та D лінійки, закреслимо дугу $ACBE$; до боку OA , у точці O , поставмо нормальну OD , а через точку B проведемо просту BE , рівнобіжну до боку OA ; лінійку направмо так, щоб ділення C лежало на дузі, всередині заданого кута, ділення D — на перпендикулярі OD , а продовження лінійки проходило б через точку E зустрічі дуги з простою BE , — тоді кут AOC дорівнюватиме третій частині кута AOB .

Справді, поставивши перпендикуляр CK на основу OD з вершку C трикутника ODC , приймаючи на увагу, що проста BE в рівнобіжна до простої CK , матимемо:

$$\begin{aligned} \angle KCO = \angle KCD = \angle AOC; \quad \angle CEB = \angle KCD = \angle AOC; \\ \sphericalangle AC = \frac{1}{2} \sphericalangle BC; \quad \angle AOC = \frac{1}{3} \angle AOB. \end{aligned}$$

Порівнюючи рис. VII з рис. V, II, III, легко бачити, що й цей наближений спосіб впливає з властивостей Нікомедової конхоїди, хоч автором і не були відомі, очевидно, ні спосіб конхоїди, ні спосіб Архімедів.

Вважаючи цей спосіб Савенкова нескладним та дотепним, признаючи також цікавими й зазначені автором інші властиво-

¹⁾ В. И. Лебедев: Ibidem, ст. 51.

²⁾ Е. С. Савенковъ: Теорема доказательнаго дѣлення угла на три равныя части. Спб., 1900, стр. 5, 12.

сті хорди CE , треба згадати й про грубі помилки, в які й раніш впадало та й тепер ще впадає більшість також і інших любителів розв'язувати задачу про трисекцію кута, — помилки в тих частинах, на мій погляд, маловідомої праці Савенкова, де говорить, що „неможливість розв'язати цю проблему ніколи доведена не була, та й не може бути, а тому признання неможливості її розв'язати є не більш, як науковий, або справедливійш сказати — шкільний забобон, який, на жаль, остільки затвердився, завдяки незмінній марності всіх зроблених до цього спроб до його подолання винаходом розв'язки зазначеної проблеми...“, „...що відсутність його в науці є незаперечне свідчення її неспроможности та застою“, і що геометрія, завдяки винаходу автора, „позбувається від забобону, який її принижав, що неможливість геометрично доказового ділення всього кута на три рівні частини, — отаке ділення від цього часу рахуватиметься за таке ж нескладне й легке, як і ділення всякого кута або дуги пополам“.

Цими фразами не позбавлений здібности та дотепности автор безумовно „свідчить“ лише про „неспроможність“ та „застій“ своїх математичних знаннів, тому що, беручись за розв'язання задачі, він не знає й не розуміє постанови цієї задачі, не знає, що неможливість розв'язання її у тій постанові, у якій це розуміють математики, не тільки „ніколи доведена не була та й не може бути“ та що ця неможливість розв'язки не є „не більш, як науковий, або справедливійш сказати — шкільний забобон“, а що вона була доведена за 63 роки до появи праці Савенкова. Не розуміючи постанови задачі, автор розв'язує задачу іншого характеру й приходять до висновку, якому, проти думки автора, зовсім не судилося „позбавити“ геометрію „від забобону, який її принижав“, тому що, поперше, забобону тут ніякого нема, а є тільки непорозуміння, а по-друге, розв'язання задачі у постанові Савенкова винайшов Архімед не менш як за 2112 років раніш Савенкова, а механічний спосіб точного ділення кута на три рівні частини відомий був забагато раніш, ніж жив Архімед. Досить сказати, що у творі Паппа з Александрії *Επιπέδων μαθηματικά* подано було вже історію задач трисекції кута та подвоєння куба, а ще за часів Сократа Гіппій, що народився приблизно за 460 р. перед початком нашої ери, перший подав квадратрису та прилад для механічного її будування; ця квадратриси є не що інше, як геометричне місце точок S (рис. IX) перетину радіусів OB та протистих KC , рівно-

біжних до поземної OA , при непереривній зміні напрямків радіюсів та положень рівнобіжних.

Для наближеного ділення кута на три рівні частини користуються іноді різними приладами та „шаблонами“ з дерева, заліза й картону; ці прилади пристосовують безпосередньо до заданого кута. В результаті це дає таке ж грубе наближення, як, наприклад, застосування лекала для креслення кривих. Рішуче засуджуючи всякі складні прилади з 4-х лінійок на шарнірах, прилад Марі Гильгейна з двох пар лінійок, „трисектор“ з 2-х коротких лінійок та з двох довгих з прорізами¹⁾ та інші подібні прилади, зупинімося на найпростішому з них — на приладі Grivel'a.

Прилад французького професора Grivel'a²⁾ являє собою залізну пластинку, форми вказаної на рис. X майже в натуральну величину. Ця пластинка складається з лінійки GRI , півкола MEL та з довільної форми приростку IVE . Ширина лінійки GR та її довжина ER довільні; бік RIE лінійки мусить бути дотичний у точці E до півкола MEL з поперечником ME , а віддалення кінця V приростка IVE від центру півкола також мусить дорівнювати довжині його поперечника, так що довжина основи MV приладу дорівнює потроєній довжині радіуса.

Щоб поділити заданий кут AOB за допомогою цього приладу, треба пристосувати широку частину приладу в середині кута та, направивши просту RE через вершок O кута, за кінець R приладу тягнути його до себе, доки його широкі частини не упруться у боки заданого кута у точках A та B . Тоді:

$$\angle AOL = \angle LOE = \angle EOB = \frac{1}{3} \angle AOB.$$

До запевнення у правдивості цього твердження прийдемо відразу, порівнявши між собою прямокутні трикутники рис. XI. Коли порівняємо рис. XI з рис. VIII для наближеного ділення кута за способом Кемпе, то бачимо, що точки O в обох рисунках означають вершок заданого кута, точка A дотику півкола з боком кута OA на рис. XI відповідає точці N на рис. VIII, а точка L на рис. XI відповідає точці D на рис. VIII.

З'ясоване в останнім та в попереднім розділі приводить нас до запевнення у правдивості твердження III.

¹⁾ Г. Попов: Изготовление математических приборов..., ст. 55—57, Журнал „La Nature“, 1891.

²⁾ В. Niewenglowski: Ibidem, pp. 7—9. Г. Попов: Изготовление... ст. 58.

Справді, який би не був нескладний прилад, відмінний від лінійки та циркуля, у його конструкцію повинні входити елементи, які мають не менше за одного віддалення між відповідними крайніми точками, що вони лежать або на кінцях, або між кінцями ліній, що обмежують форму приладу. Так, наприклад, навіть у найпростішому приладі, у приладі Grivel'a маємо віддалення між центром L сегмента і точками на його дузі та ще рівне попередньому віддалення від кінця сегмента E до кінця V приростку. Виходячи ж тільки з одного віддалення MV , ми мусимо, для конструкції приладу, поділити це віддалення на 3 рівні частини ML , LE , EV , що їм відповідають 4 ділення: M , L , E , V .

Користуючись цим найпростішим приладом для наближеного поділу кута, ми повинні будемо стежити за положенням 3-х його точок A , B , O , помилкове установлення яких приведе нас до 3-х похибок, які дає цей прилад. Найкращим приладом для наближеного поділу кута треба вважати той, який має найпростішу конструкцію та дає найменшу похибку. Такий прилад і є звичайна лінійка, що вона має хоч двоє і, навіть, одне ділення. У конструкції цього приладу відіграє роль тільки одно віддалення — віддалення між діленнями C та D лінійки.

Тоді як у приладі Grivel'a треба слідкувати за 3-ма точками рисунку, користуючись лише однією єдиною комбінацією його установлення, для лінійки з двома діленнями треба стежити також за 3-ма точками рисунку, проте ці точки рисунку можна замінити на інші, і правильність поділу кута можна перевіряти не менш як 5-ма різними комбінаціями установлення лінійки. Зокрема, встановлення лінійки за способами Архімеда та Савенкова приводить, взагалі кажучи, до найменшої похибки, тому, що при діленні гострих кутів, лінійка за цими способами перетинатиме відповідні прості та дуги під найбільшими кутами, а через це матиме найменшу кількість спільних точок.

Для наближеного ділення кута на рівні частини можна було б застосувати ще також і „ділительну“ машину з мікрометричним гвинтом.

* * *

З'ясовуючи способи механічного поділу кута за допомогою конхोїди (а також ще квадратриси та Паскальової улитки) та наближеного поділу за допомогою тільки циркуля та звичайної лінійки, я не мав на оці вивчити для наближеного поділу кута

всі способи, які існують та які є можливі, й зупинився докладно на досить великій кількості 5-ох мені відомих, де вживається виключно лише циркуль та лінійка, на механічному наближеному способі, що я його подав і де теж вживається тільки циркуль та лінійка, та на одному способі наближеного ділення за допомогою найпростішого після циркуля та лінійки приладу, шаблону Grivel'a, щоб дати читачеві відповідний простір вибору для мети практичного наближеного поділу кута на три рівні частини; я розташовував ці способи у порядку історичного ходу ідей та надавав перевагу способам Архімеда й Савенкова.

Викладене у першому розділі цієї праці повинно заповнити читача у неможливості трисекції кута за допомогою циркуля та лінійки в тому розумінні, як це вважали давні математики.

Викладене у другому та третьому розділі може дати читачеві надію винайти ще який-небудь спосіб ділення кута на три рівні частини у тому розумінні, як це вважають техніки та практики. Зміст цих розділів, за моєю думкою, мусив би заповнити читача також і у марності та нецікавості таких винаходів, тому що вони не дадуть нічого кращого з практичного боку так для наближеного ділення кута на три рівні частини, як, гадаю, і для будування конхоїди Нікомедя, щоб робити поділ кута за допомогою непереривного руху механізму.

Є підстави для того, щоб у появленні „розв'язок“ трисекції кута обвинувачувати й деяких керівників методики математики. Справді, у цікавій книжці В. І. Лебедева читаємо: „конструкцію точки C можна здійснити за допомогою лінійки з діленнями“, і не вказується, що цей поділ кута (Архімедів) є лише наближений-графічний, точність якого залежить від точності установки лінійки з діленнями. Поділ „можна зробити за допомогою конхоїди або конічних перерізів“, при чому вказується тільки на гіперболу та параболу, що їх, очевидно, доведеться креслити по точках за допомогою лекала, тоб-то приблизно, і не вказується, що спосіб ділення завдяки конічним перерізам, гіперболі й параболі, буде наближений¹⁾. Проф. Г. Попов радить вчителям математики, щоб їхні учні робили доповіді про трисекцію кута, при чому подає, як матеріал, складні прилади для наближеного ділення кута, ніде не вказуючи, що це приводить тільки до наближеної розв'язки задачі, що вона не має нічого спільного з трисекцією кута; вважає, як і Лебедев

¹⁾ В. І. Лебедев: Ibidem, ст. 53.

(примітка на стор. 171), що довід неможливості трисекції полягає тільки у зведенні задачі до кубічного рівняння, не зупиняючись на питанні про його незводність; ставить, нарешті, рядом дві такі фрази: „Чому саме ця задача не розв'язується за допомогою циркуля та лінійки? Розв'язати задачу, користуючись лемою Архімеда (за допомогою клаптика паперу)“¹⁾. У останній фразі автор має на оці спосіб Архімеда наближеної розв'язки задачі, але не вказує, що це є лише наближена розв'язка, наближене ділення кута, а не його трисекція. Таке ж непорозуміння може ще більш виникнути у читача, завдяки невдалій постановці задачі, коли він читатиме також і цитовану вже цікаву книжку автора „Памятники математической старины в задачах“. Так само й у Е. І. Ігнат'єва читаємо: „Разом з цим конче розуміється, що геометрична лінійка не має ділень. Коли б на її ребрі було хоч всього два знаки та коли б дозволялось їми користуватись і в додаток пересувати лінійку, прилагоджуючись до фігури, тоді задача про поділ кола на три рівні частини (що вона не розв'язується у елементарній геометрії), одразу ж може бути розв'язана“, і далі подається „розв'язку“ — наближений спосіб Кемпе²⁾. Треба підкреслити, що „прилагодження до фігури“ може бути приблизне, та що лінійкою, за Евклідом, ми з'єднуємо лише дві точки на площі. Це все може привести до того, що учні не довірятимуть запевненням своїх педагогів про неможливість трисекції кута та робитимуть не корисні, а шкідливі винаходи, шкідливі насамперед через те, що вони забирають багато марно витраченого часу.

Так само стоїть і питання з задачею про подвоєння куба та з задачею про поділ обвіду кола на рівні частини.

Першу з цих задач не можливо розв'язати згідно з змістом першого розділу, але нема достатніх підстав вважати неможливість її наближеної розв'язки за допомогою циркуля та звичайної технічної лінійки, яка має певну якусь ширину та довжину та менші боки якої мають прямі кути з довгими боками. Навіть більше: існує механічний спосіб точної конструкції, за якою креслять так звану цисоїду Діоклеса, за допомогою Ньютонового способу, що він вимагає, як механічного приладу, звичайнісінького косинчика³⁾. Крім Діоклеса та Ньютона, розв'язки задачі про подвоєння куба за допомогою механізмів подали були: Платон

¹⁾ Г. Попов: „Изготовление...“, ст. 58.

²⁾ Е. И. Игнат'ев: Ibidem, ст. 181—183.

³⁾ Г. Попов: „Изготовление...“. ст. 62.

(прилад з двох прямокутих косинчиків), Архит, Менехейм (розв'язка наближена, за допомогою перетину двох парабол), Аполоній, Вьста, Декарт, Грегорі та інші¹⁾.

Так само не має значіння, з теоретичного боку, наближена розв'язка, за допомогою циркуля та лінійки з діленнями, задачі про поділ обводу кола на рівні частини кількістю, відмінною від тієї N , яка визначається сукупністю чинників у вигляді різних степенів 2-х та перших степенів первісних чисел форми $2^n + 1$. З попереднього безпосередньо випливає, що коли користуватись лінійкою з діленнями, то можна зробити наближений поділ обводу кола на таку кількість рівних частин, що у цьому числі кількості може бути чинником, крім степеня 2-х та перших степенів первісних чисел $2^n + 1$, також і степень числа 3.

Викладеного у вступі є досить, щоб не тільки не робити спроби виконати квадратуру кола, бо вона є неможлива з причини трансцендентности числа π , а й не витрачати марно часу на ознайомлення з математичними працями під такими назвами, як наприклад: Klimaszewski: La solution de quadrature du cercle, Paris, 1896²⁾.

Наближені вирахування довжини боку квадрата за допомогою Бінгового прямокутного трикутника та за допомогою „геометричних будовань“ π та $\sqrt{\pi}$, що їх подали були Коханський, Соне, Шпехт та інші³⁾, також не мають ніякого теоретичного значіння.

Зрозуміло й не дивно, що, за словами Плутарха⁴⁾, Анаксагор, сидючи у в'язниці за безбожжя та відгоняючи від себе нудьгу математичними розвагами, працював над квадратурою кола, тоді як було б дивно, як би хто-небудь почав приділяти цьому багато уваги тепер, і коли за давніх часів Аристофан висмівав квадратурників („я тобі зроблю квадратове коло“, — комедія „Птиці“⁵⁾), то далеко більше можуть посміятись над квадратурниками зараз.

1) В. П. Лебедев: Ibidem, pp. 41—45.

2) В. Левицький: Ibidem, p. 28.

3) Вѣстникъ опытной физики и элементарной математики, № 9, 1904; № 5, 1905.

4) Плутарх: De exilio, розд. 17.

5) В. П. Лебедев: Ibidem, pp. 55, 56.

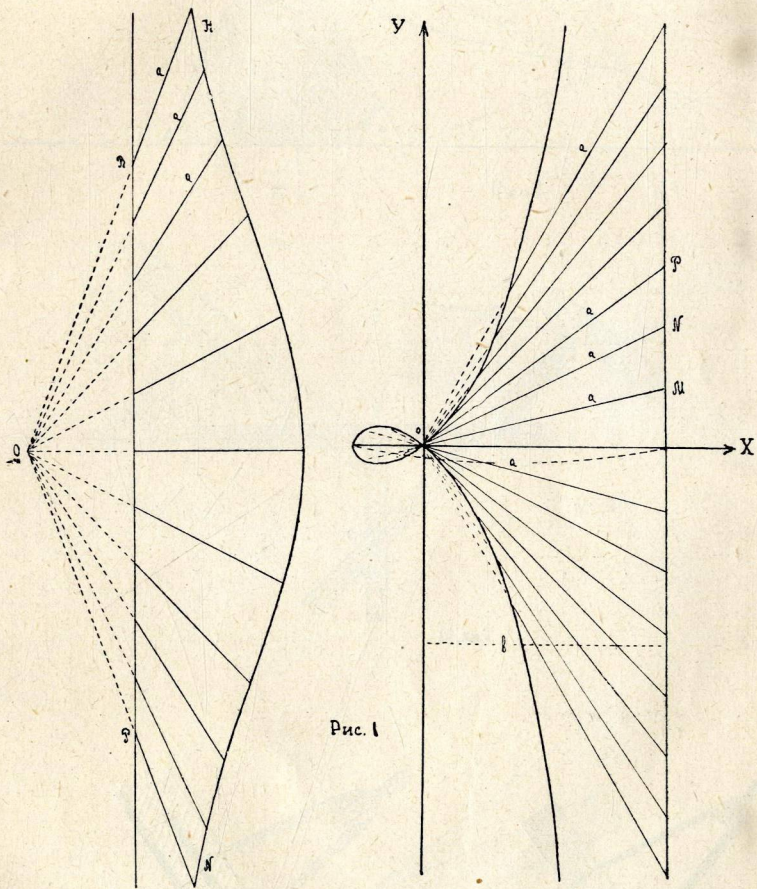
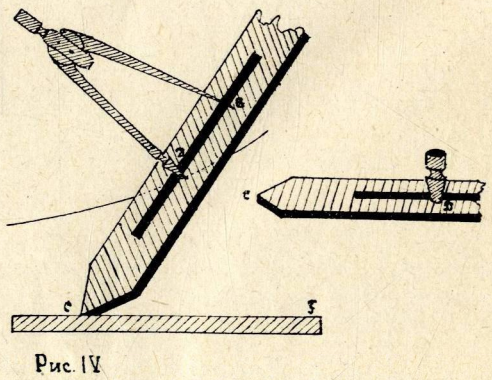
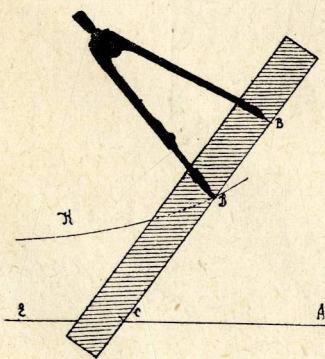
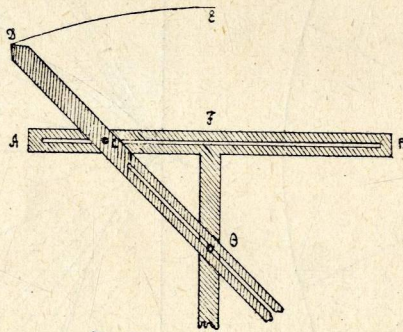
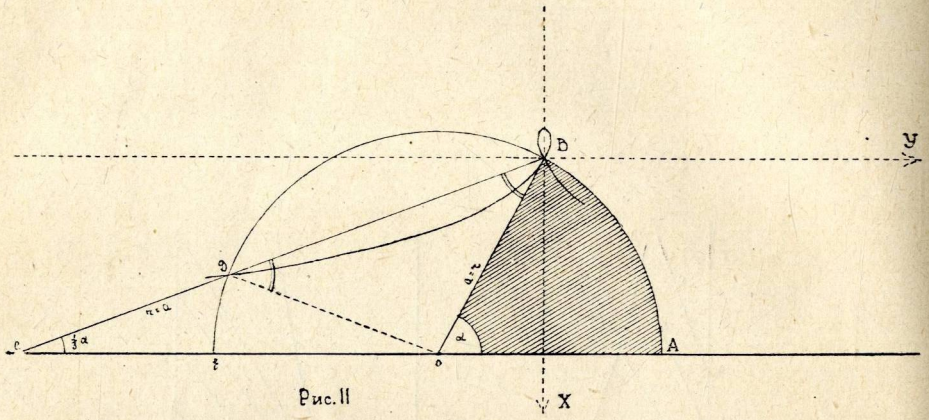


Рис. 1



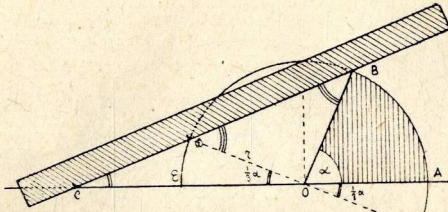


Рис. V

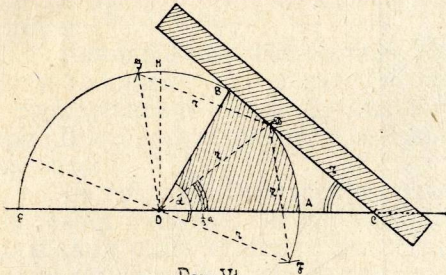


Рис. VI

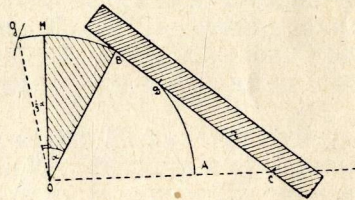


Рис. VII

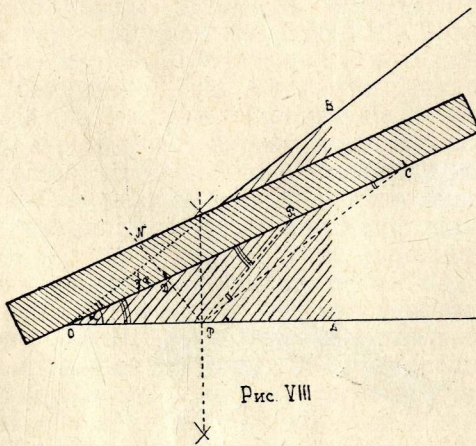


Рис. VIII

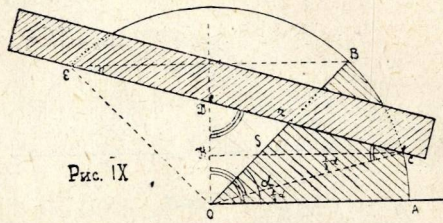


Рис. IX

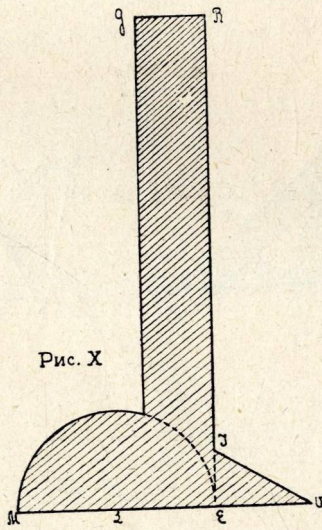


Рис. X

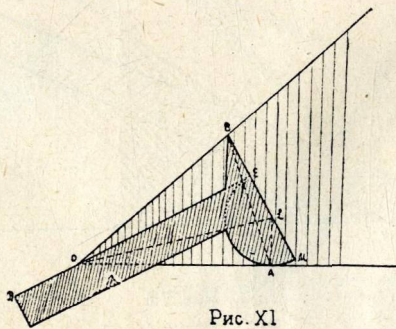


Рис. XI

Черепи залізної доби.

ВСТУП.

До найцікавіших питань з області старинної історії належить безперечно Вавилон і сумежні країни. Відносно найменше вісток знаходимо про країни, положені на північ від близнючих рік Евфрату і Тигру, які сьогодні замешкують збитою масою Вірмени.

Найдавнішим населенням Малої Азії та сумежних областей були Азіяніти, що сягали по границі Сирії, Перський залив і туркестанські степи. До них належали: Еламіти, Сумери, Ура-три, Протохетити на сході, а Карії, Лелеги, Ліди, Кіліни та інші на заході.

На грані IV. і III. тисячеліття заселявали Межиріччя Сумери, що своїм впливом сягали високо на північ, створюючи з сусідніми народами одну етнічну і культурну цілість. З кінцем III. тисячеліття розбивають Сумерів семітські завойовники, закладаючи аккадське царство. Та воно недовго проіснувало, бо незабаром під напором Аморитів розпадається, а Аморити закладають нову могутню політичну організацію. До аморитської династії належить також вавилонський законодавець Гаммурабі (2194 р.). З заложенням аморитського царства настає тут зглядний спокій, що триває через довгий час.

Про північні народи натомісць нема багато вісток. Вавилонці називали гористий край на півночі від Межиріччя „Куті“. Першу вістку про короля „Куті“ знаходимо около року 2700 до нашої ери; це означало б, що в той час існувала там велика політична організація, котрої вплив сягав аж до Вавилону. Друга вістка походить з року 2540; в тому саме часі значіння королів „Куті“ дуже зростає, внаслідок чого незабаром вони захоплюють Вавилон під своє панування, що тягнеться приблизно до року 2300. Однак Вавилонці, як культурно вищі від своїх завойовницьких володарів, хоч і були під їх політичною владою, то мимо цього своєю культурою впливали на них, на що маємо докази в археологічних надітках. З визволенням з під політичної влади королів „Куті“ починається великий розквіт Вавилону. Щоби забезпечитися від північних наїздів, роблять вавилонські королі военні виправи на північ. З того часу походить вістка про „ясно пігментованих“ невільників, яку находимо на глиняних табличках з часів панування короля Гаммурабі, а яка з огляду

на антропологічні відносини в Малій Азії є дуже характеристична.

Лінгвістичні дослідні посувають нас глибше у виясненні заплутаних відносин у Малій Азії. Доказують вони, що саме в Межиріччі маємо точку перетинання впливів етнічних груп Центральної Азії з півночі, Сирії й Африки з полудневого заходу та Індії зі сходу. Безперечно, що з культурними взаєминами йшли також зміни в антропологічному складі, що їх спричинювали впливаючі на себе групи. Тонку аналізу доісторичних відносин у Сумерів дав В. Христіан. Та його лучба поодиноких верств у культурі з антропологічними типами не все випадає щасливо; він начислює три антропологічні типи: медітеранойдний, монголоїдний і арменойдний. Зі старших антропологів належить згадати Дж. Серджі-ого, що велику роль в формуванні антропологічних відносин в Малій Азії та Сирії приписував середземноморській расі. Найцікавіше питання представляють муринські елементи, яких Геллени називали Етіопами з простим волоссям (*ιδύτριχες εἶσι*), вміщуючи їх на сході, в Азії. На підставі старинних авторів можемо означити їхню територію над перським заливом. Та цілком певно мешкали вони давніше далеко на півночі, заки їх з урожайних околиць, бодай частинно, не зігнали Еламїти, бо-ж навіть вже так пізно під Троєю стрічаємо їх як споріднених троянських союзників, а навіть ввійшли вони до гелленських мітів.

Як відомо, всі ті типи, полишаючи на боці питання про їх чисельність в Азіянітів, є темнопігментовані. Вияснення вістки, про „яснопігментованих“ рабів, що її подибуємо на вавилонських табличках, можемо досягнути тільки в той спосіб, що припустимо проникання європейських елементів нордійського типу до Малої Азії. Нам відомо, що в епоху зміни європейського клімату около 2000 років до нашої ери наступив великий рух європейських народів до південно-східної Азії, який ввів засадничі зміни там як в антропологічній, так і в політичній змислі. Вістка, що її знаходимо в Вавилоні, вказує, що проникання європейських первнів через Кавказ до Малої Азії розпочалося відносно вже досить рано, пересуваючи тим самим склад у населенні. Розпочата в так ранній добі міграція європейської людности до Малої Азії тягнеться через довгий ряд століть. В 7. віку до нашої ери набрав вона особливо острого характеру як кіммерійсько-скитська, лишаючи по собі глибокі сліди, що заховалися довгий час у постаті скитських держав на південнім склоні Кавказу. Згадують про них не тільки Ассирійці (*Is kuzai*), але й гелленські і латинські історики: Ксенофонт — *Σκυθῆνοι*, Птоломеї — *Σακασσηνῆ*, Пліній — *Saecasani*. Тягла згадка про Скитів на Закавказзі дає підставу до думання про їхнє дальше там існування по великій експансії.

Висуваючи тезу про споріднення Азіянітів під етнічним, лінгвістичним і культурним оглядом, не маємо підстави до відкинення й антропологічного споріднення взагалі, а народів, за-

мешкалих на Закавказзі, з окрема, яких область, своїм географічним положенням, представляє особливе заінтересування, т. зн. лежить вона на вузлі ліній, що йдуть від головних осередків 4 засадничих типів: нордійського з півночі, арменоїдного з полудневого сходу, лапоноїдного (монголоїдного) з північного сходу та середземноморського (іберійсько-острівного) з заходу. Внаслідок історичних завойовницьких інвазій є дуже можливим, що на Закавказзі відіграє певну роль і семітський тип (орієнтальний), як рівнож муринський, будучи останком старих муринських переселень, які відомі були старинним Гелленам.

Матеріал та метода.

„Русский антропологический журнал“ т. XVII, ч. 3—4 містить працю В. В. Бунака п. н. „Черепи залізного віка“, стор. 64—87, до котрої вступ написав про доісторичні знахідки Е. А. Лалаян п. н. „Археологические раскопки в новобаязестском уезде С. С. Р. Армении“, стор. 59—63.

В рекапітуляції доходить Е. А. Лалаян до таких висновків:

- 1) Розкопані кургани походять з 2000 років перед нашою ерою.
- 2) На культурі курганів видно значний вплив халдейської культури, через що можна вносити, що існував, хоч і не тісний, зв'язок між обома народами.

До більше загальних і далекосяглих висновків доходить В. В. Бунак в антропологічній частині, встановлюючи такі тези:

- 1) Найподібніші до аналізованих ним черепів з поміж європейських краніологічних типів є середземноморський і нордійський тип.

- 2) Ціхи севанських черепів більше зближуються до північного, як до середземноморського типу, не виключаючи однак цього останнього.

Як основу при видаванні свого осуду ужив В. В. Бунак порівняння своєї загальної середньої арифметичної з вибраними середніми арифметичними обох типів з праць учнів львівської школи, не беручи на увагу основних засад тієї школи:

- 1) виділювання поодиноких типів з населення,
- 2) на зміну типу можуть впливати в різному часі і місці ріжниць, спричинені зовнішніми обставинами і біологічними явами,
- 3) характеристику типів треба видавати не на підставі цих цілої населення, але найподібніших собі первнів, при узглядненні можливої зміни цілої групи.

З тієї причини я для доповнення свого краніологічного

матеріалу з'аналізував матеріал В. В. Бунака методами Я. Чекановського, яких вислідом покористувався згаданий автор, не пробуючи їх застосувати в практиці. (Таб. I).

Расову аналізу перевів я при помочі двох метод Я. Чекановського: методи подібності¹⁾ і різниць²⁾. З огляду на те, що одержав я ідентичні вислиди, подаю тільки перший, одержаний методом подібності. З огляду на те, що: При расовій аналізі за помічю методи подібності обчислюємо коефіцієнти подібності поодиноких черепів, виходячи зі взору: $\rho = f - \frac{6 \sum (l_1 - l_2)^2}{n(n^2 - 1)}$. В цім взорі „ l_1 “ і „ l_2 “ становлять ступні відхилення даної ціхи від її середньої арифметичної, а „ n “ становить суму ціх, браних до аналізу. Вислід перечислення всіх комбінацій між поодинокими черепами творять коефіцієнти подібності, що схоплюють чисельно подібність між расовими первнями. Вартість коефіцієнта вагається між + 1 і - 1, при чім додатні вартости дають ступень подібності — більшої зглядно меншої, а відемні стверджують те саме негативно. Щоби лекше розізнатися серед маси чисел, представляємо їх графічно на діаграмі в той спосіб, що для кожного черепа призначаємо один ряд і один стовп на квадратній сітці. На перехресті ряду зі стовпом значимо вартість коефіцієнта двох расових первнів в той спосіб, що його вартість від + 1 до + 0.600 барвимо в кратці на чорно, від + 0.599 до + 0.400 трьома чорними чертами, від + 0.399 до + 0.200 двома чорними чертами, а всі інші додатні коефіцієнти в наслідок їхньої невеликої вартости для більшої прозорости опускаємо. Повкладавши в той спосіб побіч себе первні з найвищими коефіцієнтами подібності — одержуємо блочки, що відділюються від інших, але замикаються в собі, створюючи в той спосіб антропологічний тип з комплексом подібних собі ціх. Виділення поодиноких громад у даній популяції, звязаних у собі комплексом подібних ціх — це основне завдання, яке має сповнити наша робота.

До статистичної аналізи я ужив таких 7 показчиків:

$$1) \text{ головного } \frac{en - ep}{g - op} \cdot 100$$

1) Jan Czekanowski: Metoda podobienstwa w zastosowaniu do badań psychometrycznych. Wyd. Pol. Tow. Filoz. we Lwowie. Bad. psych. Lwów 1926.

2) Jan Czekanowski: Zur Differentialdiagnose der Neandertalgruppe. Korrespondenz-Blatt d. deutsch. Ges. f. Anthr. Ethn. u. Urg. 1909/XI.

- 2) висотного $\frac{ba - b}{g - op} \cdot 100$
- 3) чолово-тімненого $\frac{f + - f +}{en - en} \cdot 100$
- 4) лицевого $\frac{n - pr}{zg - zy} \cdot 100$
- 5) носового $\frac{\text{ширина носового отвору}}{n - ns} \cdot 100$
- 6) очодолового $\frac{\text{висота очодолу}}{la - ek} \cdot 100$
- 7) підстави черепа $\frac{an - an}{en - en} \cdot 100$.

Де бракувало лицевого показчика, там перераховував я на 6 ціх. Таких черепів було 13. До статистичної аналізи не брав взагалі з причини сильнішого ушкодження 4 черепи: чч.: 555, 580, 551 та 566.

Забігаючи до аналізи статистичною методою, треба підчеркнути, що доброю її прикметою є, що вона подає об'єктивну підставу оцінки матеріялу, усуваючи зовсім на бік суб'єктивне наставлення, через що вона дає запоруку науковій стислості.

Аналіза матеріялу.

Краніологічний матеріял складається з 37 черепів. Вислід перерахування індивідуалізуючою методою представляє діаграму ч. 1. Ділиться вона на 6 блочків, з котрих деякі виказують досить сильні звязки між собою. Матеріял, що ввійшов до цієї діаграми, складається з 33 елементів (діягр. ч. 1).

До першого блочка ввійшло 3 черепи: чч. 550, 575, 571 (8·1%); ці черепи не творять монолітної групи, бо череп ч. 571 навіязується до двох слідуєчих груп, а череп ч. 550 розстрілюється своїми вартостями по цілій діаграмі. Причиною цього є досить значна різниця, що заходить між черепами в головнім, чолово-тімненім та очодоловім показчику. Середня арифметична характеризує цю групу черепів як довгоголову (71·2), низьку (68·0), широкоголову (74·8), з довгим лицем (57·8), вузьким носом (41·5), низькими очодолами (79·4) і досить значною підставою (84·0). Така характеристика найбільше відповідає орієнтальному типові, який за Г. Лемпертівною називаю *k*. (Таб. II).

До другої групи ввійшли такі черепи: чч. 567, 588, 554, 579, 572, 581, 578, 590 (21·6%); ця група черепів виказує ви-

разно два крила, сильно замкнені в собі, котрих останні черепи навяжуються до найблизшого блочка. Крило, що його творять черепи чч. 567, 588 та 554, ріжниться від інших первнів цієї групи передовсім показчиком лицевим (59·90), очодоловим (84·87) і підстави (84·33). Як пізніше будемо бачити, ці черепи творять північно-західний тип *ι*, який тісно злився зі своїм засадничим типом як мішанець. Цілу групу черепів ціхує середня довжина (76·3) і висота (70·0) черепа, досить значна ширина чола (69·1), довге лице (56·8), вузький ніс (43·4), високі очодоли (86·5) і широка підстава (87·2). Є це, як бачимо, типова характеристика для нордійського типу, який за Я. Чекановським називаю *α*.

Наступний гурток, зложений з 4 черепів (чч. 586, 585, 569, 584 — 10·8%) є звязаний досить високими коефіцієнтами з попереднім, що вказує на мішаний характер деяких черепів в однім із них. Характеристика цих черепів є така: скрайнодовгоголові (70·6), невисокі (68·9), з довгим лицем (55·0), вузьким носом (40·7), широким чолом (74·8), радше високими як середніми очодолами (85·1) і широкою підставою (89·1). Є це звичайна характеристика типу іберійсько-острівного Денікера (*ε*), оскільки не будемо брати під розвагу очодолового показчика. Не має він тут однак засадничого значіння, бо, як викажемо то пізніше, домінуючий тип популяції (нордійський тип) міг у той спосіб зазначити своє співіснування. Завважив я то вже при іншій нагоді¹⁾, де іберійсько-острівний тип виказує те саме відхилення, правдоподібно в наслідок впливу нордійського типу, як і в цім випадку. (Таб. III).

Четверта з ряду громадка складається з 7 черепів: чч. 557, 573, 583, 577, 587, 570, 552 (18·9%). Черепи, що входять в склад групи, виказують між собою майже мінімальні ріжниці, як видно то зрештою з діаграми. Як побачимо пізніше, ввійшли тут всі мішанці арменоїдної раси. Середня арифметична ціхує їх довгоголові (71·1), середньовисокі (70·3), з широким чолом (72·2), довгим лицем (53·0), середньшироким носом (46·0), низькими очодолами (77·8) і широкою підставою (91·0). Є це правильна характеристика середземноморського типу *ρ*.

До з'янованої громадки навяжуються досить сильно черепи зі слідуячого блочка, в склад котрого входять 4 елементи: (чч. 562, 582, 556, 581 — 10·8%). Череп ч. 562 зближується сильно головним показчиком (72·4) до попередньої групи. Однак всі

¹⁾ R. Jendyk: Czaszki alańskie z IX. wieku. Kosmos 1930.

інші ціхи уподібняють його до аналізованого тепер блочка, що характеризується як середньоголовий блок черепів (76·8), о середній висоті (70·9), широкім чолі (71·7) з низьким лицем (49·1), широкавим носом (51·4), середньширокими очодолами (84·9) і широкою підставою. Своєю характеристикою найбільше зближуються ці черепи до праслов'янського типу β , який однак тут найкраще було б назвати субмедітераноїдним¹⁾, чим відразу вияснилися би різниці (чоловий показчик 76·8), що повстають між характеристикою сучасною праслов'янською, а щойно виріжненою, бо в той спосіб підчеркнулося би цей тип як відміну довгоголового іберійсько-острівного типу.

В склад останньої громадки 7 черепів входить: (553, 561, 576, 568, 563, 574, 560 (18·9%), виказуючи найбільшу скалю вагань. Розбитий блок виразно ділиться на два крила, а черепи 553 і 560 уставляються на бігунах, виказуючи тим свій мішаний характер. Оба крила різняться між собою чоловим, лицевим і очодоловим показчиком; горішнє крило має ширше чоло, довше лице і вищі очодоли. Обчисляючи середню арифметичну (виключаючи череп ч. 560), одержуємо характеристику, що представляє нам аналізовані черепи як довгі (74·4), середньовисокі (70·6), з широким чолом (71·1), довгим лицем (55·0), широким носом (53·2), невисокими очодолами (82·9) і досить значною підставою (85·4). Така характеристика відповідає медітераноїдним первням (тип μ), які творять значний відсоток в антропологічнім складі сучасних муринів. Однак з огляду на великі різниці між поодинокими елементами у цій громадці, як то доказує череп ч. 560, можна припускати можливість впливу принайменше на частину зібраних тут первнів якогось короткоголового типу найрадіше азійського походження. (Таб. IV).

Щоби виключити суб'єктивне наставлення при оцінці виділених середніх арифметичних, я перечислив їх ще раз тою самою метою, долучуючи до кожної середньої по одному черепові того типу. Долучені черепи мають на цілі означити своїми коефіцієнтами расову приналежність поодиноких груп (діягр. ч. 2). Діаграма ч. 2 поділилася, як бачимо, на шість громадок, означених найвищими вартостями долучених черепів, доказуючи в той спосіб правдивість переведення расової діагнози. Підчеркнути треба, що поодинокі середні не виказали між собою тісних

¹⁾ Jan Czekanowski: Begleitworte zur synthetischen anthropologischen Karte von Polen. Geogr. Mitteil. 1909. N. 5/6.

зв'язків, а це вказує на відрубність складових первнів, що ввійшли до виділених груп. Нордійський тип α означає першою вартістю череп того типу ч. 657 з козацького матеріялу¹⁾, орієнтальний тип κ череп ч. 22 з іспанського доісторичного матеріялу²⁾, середземноморський тип ρ череп ч. 13 з неолітичної доби, опублікований Б. Росінським³⁾ і К. Стояновським⁴⁾, праслов'янський тип β череп ч. 91 зі збірки львівського інституту, іберійсько-острівний тип череп ч. 43, а медітеранодний тип — черепи з Африки⁵⁾. Діаграма середня κ представляє тільки коефіцієнти подібності від + 0.500 в гору. Злиття середземноморських первнів зі собою і навіязання до них орієнтальних, виявляє нам з одної сторони генетична сторона іберійсько-острівного та середземноморського типу, а з другої географічне положення і зв'язані з ним наслідки у співжитті поодиноких первнів зі собою. (Таб. V).

Внаслідок досить значного й різнородного ушкодження не брали ми до статистичної аналізи 4 черепи. Як виказує порівняння цих тих черепів з виділеними середніми арифметичними, potwierdжене ще й приміненням закону про чисельність типів, найскорше можна б їх означити як приналежні до середземноморського і нордійського типу, по два черепи до кожного з них. (Таб. VI).

В абсолютних діаметрах бачимо такі самі характеристичні ціхи в поодиноких типах, що і в показчиках. Найбільшою довжиною відзначається іберійсько-острівний тип (194.0) і орієнтальний (193.7). Три інші типи — виключаючи тип β — в цім діаметрі є майже собі рівні. Найбільшу ширину виказує нордійський тип (139.6), по котрім іде орієнтальний, який вирізняється найширшим чолом (103.3), найдовшим лицем (73.7) і найвузшою підставою (116.0). Тип β виказує при найменшій довжині (176.8) і найменшу ширину (133.2). Найбільшою висотою (133.5) ціхується тип ϵ , який займає друге по типі κ місце в чоловім (102.3)

¹⁾ R. Jendyk: Analiza kranjologiczna lwowskiej mogiły kozackiej. (Рукопис).

²⁾ S. Czortkower: Hiszpanja przedhistoryczna w świetle antropologicznem. (Рукопис).

³⁾ B. Rosiński: Studja nad czaszkami neolitycznymi, znalezione w Polsce. Wiad. Arch. 1924.

⁴⁾ K. Stojanowski: Typy kranjologiczne Polski. Kosmos 1924.

⁵⁾ B. Rosiński: Maori i Moriori. Kosmos 1927. K. Stojanowski: Szkice do prehistorycznej antropologii Europy północnej. Kosmos 1926.

і лицевім (72·0) діаметрі. Найнижчим лицем відзначається медітераноїдний (65·2) і субмедітераноїдний тип (65·3). На загал можна сказати, що амплітуда вагань в діаметрах є значна і відділює різко один тип від другого принайменше в деяких з них. Цікавим питанням є відношення, що заходить між *sutura metopica* і *sutura mendosa*. Ні одного, ні другого явища не можна в цій матеріалі зв'язувати з яким небудь расовим типом, як то мені удалося зробити в козацькій матеріалі¹⁾. В нашій випадку виступає *sutura metopica* 7 разів, а *s. mendosa* 4 і то, виключаючи один раз, в тих самих черепах. Щоби зорієнтуватися щодо степеня співзалежності обох цих явищ, обчислив я його найпростішим способом після взору²⁾:

$$e_2 = \frac{ad - be}{ad + bc} = \frac{90 - 4}{90 + 4} = + 0.91.$$

Як бачимо, кореляція між обома швами є дуже значна, що дає нам підставу до думання, що з появою одного шву буде з'являться і-другий. Однак це вимагає ще потвердження з одної сторони на численнішій матеріалі, а з другої розслідування, чи не узалежене є виступлювання обох швів разом на приклад від віку.

Рекапітулюючи висліди статистичної аналізи черепів, доходимо до таких краніологічних первнів:

7	первнів медітераноїдної групи	. . . μ . . .	18.92%
4	„ праслов'янського	типу β . . .	10.81%
9	„ середземноморського	„ ρ . . .	24.32%
4	„ іберійсько-острівного	„ ϵ . . .	10.81%
10	„ нордійського	„ α . . .	27.03%
3	„ орієнтального	„ κ . . .	8.11%
			$\Sigma = 100.00\%$

Якщо будемо абстрагувати від медітераноїдного і орієнтального типу, то бачимо, що наша популяція має виразну європейську фізіогномію. З тієї причини мусять до неї відноситися ті самі біологічні закони, яких ділання знаходимо в інших антропологічних популяціях в Європі. Маю на думці тут закон Я. Чекановського про чисельність типів в популяціях³⁾. Вихідною точ-

¹⁾ R. Jendyk: Analiza kranjologiczna lwowskiej mogiły kozackiej.

²⁾ Jan Czekanowski: Zarys metod statystycznych w zastosowaniu do antropologii. Warszawa 1913.

³⁾ Jan Czekanowski: Typenfrequenzgesetz. Anthr. Anzeiger 1928. Jan Czekanowski: Zarys antropologii Polski. Lwów 1930.

кою в законі Чекановського є, що в Європі маємо чотири основні антропологічні типи (нордійський α , арменоїдний χ , лапоноїдний λ та іберійсько-острівний ϵ) і шість мішаних (динарський δ , альпійський ω , праслов'янський β , північно західний ι , субнордичний γ та середземноморський ρ), які повстають внаслідок крижування основних типів. Наша популяція походить з області, яка власне лежить на перехресті впливів 4 засадничих типів з огляду на своє положення, як то ми підчеркнули у вступі, та історичні процеси, а через те можемо припускати а ргіогі, що й тут будемо мати ділання згаданого антропологічного закона, зміненого, що правда, як і в інших популяціях, бо-ж не виріжнили ми всіх 10 типів, а тільки чотири, з котрих два (типи α , ϵ) є засадничими, а два інші (типи ρ , β) мішаними. В виду цього мусимо припустити, що всі інші первні як рецесивні злялися зі своїми найближчими основними здлядно мішаними типами.

Знаючи скількість складових первнів первісної популяції перед крижуванням через a для типу нордійського, h для арменоїдного, l для лапоноїдного, e для іберійсько-острівного — можемо представити її, первісну популяцію, математичним рівнянням: $a + h + l + e = 1$; який склад прийме популяція по процесі крижування, представляє нам рівняння, піднесене до другої степені: $(a + h + l + e)^2 = a^2 + h^2 + l^2 + e^2 + 2ah + 2al + 2ae + 2hl + 2he + 2le = 1$. Поодинокі члени рівняння представляють нам скількість даного типу в процентівім відношенні до цілості, яку стрічаємо на практиці. І так:

a^2	=	скількість нордійського	типу α
h^2	=	„ арменоїдного	„ χ
l^2	=	„ лапоноїдного	„ λ
e^2	=	„ іберійсько-острівного	„ ϵ
$2ah$	=	„ альпійського	„ ω
$2hl$	=	„ динарського	„ δ
$2le$	=	„ праслов'янського	„ β
$2he$	=	„ середземноморського	„ ρ
$2al$	=	„ субнордійського	„ γ
$2ae$	=	„ північно-західного	„ ι

Примінюючи повище розумування до нашого випадку, мусимо уставити наперед заложення з тої причини, що виріжнили ми тільки такі расові первні:

4 праслов'янського	типу $\beta = 14.81\%$
9 (7 + 2) середземноморського	„ $\rho = 33.33\%$

$$\begin{array}{l}
 4 \text{ іберійсько-острівного} \quad \text{типу } \varepsilon = 14.81\% \\
 10 (8 + 2) \text{ нордійської раси, в котрій,} \\
 \text{як ми зазначили, є первні північно-} \\
 \text{західного типу:} \quad \frac{\alpha + \iota = 37.04\%}{\Sigma = 99.99\%}
 \end{array}$$

Нашим заложенням є здогад, що найблизші мішанці по-зливалися разом зі своїми засадничими типами внаслідок домінації, біологічного закона Менделя. Найкраще було би припустити, що елементи лапоноїдного типу (— типи субнордійський γ , праслов'янський β , лапоноїдний λ та динарський δ) творять одну групу в типі β , елементи арменоїдного типу (альпейський ω , арменоїдний χ і середземноморський ϱ) творять рівнож одну громадку в типі ϱ , а останній мішанець північно-західний тип ι становить крило, зложене з 3 черепів у нордійській групі.

Розв'язка покаже, чи наше припущення було правильне, його можемо рахунково представити в той спосіб:

$$\begin{array}{rcl}
 10 \alpha + \iota & = & a^2 + 2ae \\
 4 \beta & = & l^2 + 2la + 2le + 2lh \\
 4 \varepsilon & = & e^2 \\
 9 \varrho & = & h^2 + 2ha + 2he.
 \end{array}$$

Обчислюючи a з 7 α , e з 4 ε , h з одного первня як мішанця $2ha$ з середземноморської групи, а l з праслов'янської групи як цілоти, одержуємо такі висліди для складу засадничих первнів у первісній популяції:

$$\begin{array}{rcl}
 a^2 = 25.93; & a = .509 \\
 e^2 = 14.81; & e = .385 \\
 2ha = 3.70; & h = .036 \\
 l^2 + 2l(a + h + e) = 14.81; & l = .076 \\
 & \hline
 & 1.006
 \end{array}$$

Перепроваджений рахунок дав як вислідну невелике відхилення (0.006 одиниці) від твердження, яке ми поставили в заложенні, однак воно, вагаючись в границях помилки правдоподібности, не може мати для нас більшого значіння. Тому лишається нам ще справдити його законом середніх арифметичних того самого автора для головного показчика¹⁾.

Контролю перепровадимо в той спосіб, що вимножимо скількість засадничих первнів поодиноких типів через їхній теретичний головний показчик, додаючи до загальної суми домі-

¹⁾ Jan Czekanowski: Mittelwertgesetz, 1930.

націю одних типів над другими. Головний показчик для $a = 76$, для $h, l = 88$, для $e = 68.5$.

В виду цього одержуємо:

$$\begin{aligned} (a) \ 0.509 \cdot 76 &= 38.684 \\ (e) \ 0.385 \cdot 68.5 &= 26.3725 \\ (h + l) \ 0.112.88 &= 9.856 \\ \hline \Sigma &= 74.9125 : 1.006 = 74.446571. \end{aligned}$$

Проф. Я. Чекановський, опрацьовуючи старинні матеріали з VIII століття перед нашою ерою, усталив таку домінацію типів: нордійського над іберійсько-острівним та нордійського і іберійсько-острівного над арменоїдним. Зміну домінації завважав той сам автор в часі VI—XII століття нашої ери. Проявляється вона в той спосіб, що вже не нордійський над іберійсько-острівним домінує, але противно, хоч і даліше оба ті типи домінують над арменоїдним. Моя робота над гелленським матеріалом¹⁾ з континенту і Малої Азії, котрого час означено на гелленістичну добу, як рівнож шойно з'аналізований матеріал усталиє зміну домінації на кілька століть до нашої ери і то в той спосіб, що в тому часі маємо тільки домінацію нордійського та іберійсько-інсулярного типу над арменоїдним.

$$\begin{aligned} \text{Домінація типу } a \text{ над } h &= 509 \cdot 0.36.12 = 219888 \\ \text{„ „ } e \text{ „ } h &= 385 \cdot 0.36.19.5 = 270270 \\ & \qquad \qquad \qquad \cdot 490158 \end{aligned}$$

Віднімаючи від попередньої суми: $74.446571 - 490158 = 73.956413$. Середне арифметична для 27 черепів виносить 73.93. Різниця між теоретичною і дійсною середньою виносить ледви 0.03, що не може давати жадних підстав до унезгіднення їх зі собою.

Перепроваджений доказ, що зрекострував нам образ складу первісної популяції, доводить нас до таких основних точок:

1) Примінені закони Я. Чекановського знайшли в нашому матеріалі потвердження.

2) Статистична аналіза за помічю індивідуалізуючих метод правильно означила расовість краніологічних первнів.

3) Аналізована популяція мала виразний нордійський та іберійсько-острівний характер.

¹⁾ R. Jendyk: Stosunki antropologiczne w Helladzie starożytnej. (Рукопис).

4) Нордійський та іберійсько-острівний тип є домінуючий у відношенні до арменоїдного.

Відкривши в той спосіб європейську фізіогномію нашої популяції, насувається мимохіть питання про злуку її з певною етнічною групою. На жаль не доведені ще до кінця археологічні досліди не дають до цього матеріялу, а хронологія, подана обома авторами, дещо заводить, бо Е. А. Лалаян означає час на 2000 років, а В. В. Бунак на ряд століть перелому гелленістичної доби. Час залізного знаряддя, європейське обличчя населення, його область замешкання та історичні дані, насувають дві можливості: або маємо тут до діла з пізною кіммерійсько-скитською міграцією, або з вчасною, вязаною з Арійцями, що замешкували південно-східну частину Малої Азії. Потвердження одної з них мусимо шукати в гробових нахідках.

Антропологічні перспективи і заключення.

Перепроваджена аналіза краніологічного матеріялу з над Севанського озера дав нам підставу в злучі з іншими працями до висунення ряду заключень про антропологічний склад давних жителів Малої Азії. Дві теорії, діаметрально ріжні від себе, панували до недавна в цій квестії: італійського ученого Дж. Серджі і німецького Фелікса Люшана, котрого погляди ще й тепер завдяки загальному рівневі німецької науки панують, піддержувані передовісім істориками старинного світа. На кожному кроці доказував Дж. Серджі¹⁾, що пануючим типом у середземноморським басейні і Малій Азії був у старині середземноморський тип, якого прабатьківщину вміщував він в Абісинії. Ф. Люшан²⁾ на підставі сучасних матеріялів Крети і Малої Азії ставив арменоїдний тип, який, по його думці, панував неподільно в Малій Азії, а в передгелленській добі і в полудневих частинах балканського півострова — в теперішній Гелладі — з приходом туди Карів, Лелегів та інших азіянітських народів.

Аналізуючи гелленський краніологічний матеріял³⁾ з самої

¹⁾ G. Sergi: Ursprung und Verbreitung des mittelländischen Stammes. Leipzig 1896.

²⁾ F. v. Luschan: Völker, Rassen, Sprachen. Berlin 1922.

Beiträge zur Anthropologie von Kreta. Zeitschr. für Ethnologie 1913. B. XLV.

F. v. Luschan: Die Tachtadschy u. andere Überreste der alten Bevölkerung Lykiens. Arch. f. Anthr. 1891. B. XIX.

³⁾ Op. cit.

Геллади, островів Егейського моря та західного малоазійського побережжя, котрого час означено від доісторичної доби¹⁾ аж до I. століття нашої ери, виріжнив я в ньому такі расові первні: іберійсько-острівний ϵ , середземноморський ρ , північно-західний ι , нордійський α і малочисельний субнордійський γ з примішкою праслов'янською β . Оскільки зважимо, що нордійський тип дістався до теперішньої Геллади разом із гелленською міграцією, а монголоїдні первні (субнордійський γ , праслов'янський β та лапоноїдний λ) разом із ним або незадовго перед згаданю міграцією, бо-ж їх головний осідок лежав побіч гелленських областей в північно-східній частині балканського півострова, то мусимо вважати давніший тип європейських Азіянітів за мішаний (тип ϵ , χ), як це доказують фігурки з мінойської культури, бо-ж інакше не виясниться нам виступлювання в масовій кількості середземноморських первнів у пізніших часах. Беручи за граничну точку севанську популяцію, в котрій знаходимо навіть семітські та муринські елементи, а не маємо там безпосередньо — виключаючи закон про чисельність типів — арменоїдних, то мусимо з того заключити, що середземноморська раса на цій області західної частини Малої Азії відгравала велитенську, хоч і не абсолютну ролю, як то стверджував Дж. Серджі.

Переглядаючи доісторичні плоскорізьби Азіянітів, бачимо, що не всі вони носять характер цих середземноморського типу. Найцікавіші під тим оглядом Хетити, котрих осідок уміщують в Малій Азії зі столицею Богаз-Кіюй; хетитські плоскорізьби носять виразний мішаний характер: побіч високих циліндричних голів зі стрімкоспадаючою задною частиною і великим закривленим носом (тип χ), бачимо довгі голови з заокругленими формами і рівним носом, що дає підставу до думання, що Хетити, емігруючи зі східних областей Малої Азії, змішалися з первнями типу ϵ в її центрі, а не, як думав Серджі, були виключно середземноморської раси.

Рекапітулюючи — можемо сказати, що арменоїдний тип, маючи свій головний осідок на горбовині в північно-східній частині від Межиріччя, звідки розпочав свою міграцію і експансію, що досягла кульмінаційної точки в наших часах при субституції антропологічних елементів в Малій Азії і полуднево-східній Європі, змішався там в доісторичних часах з іберійсько-острівним типом, витворюючи тип ρ як свого мішанця і витискаючи своє

¹⁾ В. Rosiński: Wyspa Kreta. Kosmos 1925.

глибоке пятно за помічю вищої культури, і то в той спосіб, що подекуди мав перевагу один (χ), подекуди другий (ϵ в севанській популяції) тип, котрому до помочи в випиранню χ стояли переселення типу α .

Пересуваючись в антропологічних дослідах над Чорне море, бачимо там подібні відносини, що і над Севанським озером. Черепи зі скито-сарматської доби виказують спочатку середземноморський і нордійський тип, зі значною перевагою цього останнього¹⁾. В пізніших часах у добі Аланів²⁾ виступають рівнож головно ті два типи, але вже з перевагою середземноморського типу. Уважаючи скитську міграцію з нордійською фізіогномією³⁾, мусимо пояснити собі це явище в той спосіб, що з бігом часу до скитських племен о забарвленню α зачав проникати середземноморський первень, який поволі спричинив основне пересунення в антропологічній складі. Якщо злучимо проаналізовані процеси в Гелладі, Малій Азії та чорноморських степах разом зі собою, то можемо висунути тезу про рішачий вплив типу ϵ , як мішанця χ , ϵ , в формуванні антропологічних відносин у старині в басейні Середземного, Егейського та Чорного моря.

Взявши на увагу, що антропологічні відносини на даній території є зглядно сталі в певному часі, можемо обсервувати певний субституційний рух у складі людности Східної і Центральної Європи. Як вихідну точку беру севанську популяцію, в котрій половину населення становить нордійський тип. З трьох інших популяцій, яких час є приблизно однаковою, а їхні області визначають склад населення у Східній (Алани), Центральній (Плоньск) і Західній (Меклембург) Європі, просліджуємо виразний і правильний рух у поодиноких типів. Цей процес представляє залучена табеля. (Таб. VII).

Вияснення так високого проценту нордійського типу на Закавказзі в доісторичній добі є можливе виключно з припущенням великої, я думаю пізньої, міграції європейських народів з Малої Азії. З огляду на те, що стрічаємо тут ще й інші первні, які правдоподібно змішалися з Індоевропейцями вже на місці,

1) E. Minkowska: Wynik zastosowania metody diagnozy różniczkowej do określenia rasowego składowania ludności europejskiej. Kosmos 1925.

2) Op. cit.

3) Jan Czekanowski: Wstęp do historii Słowian. Lwów 1927.
A. H. Günther: Rassenkunde des deutschen Volkes. 1929. G. Kossinna: Die Indogermanen. Leipzig 1921.

найбільше правдоподібним видається мені припущення, що Індоевропейці в своїй прабатьківщині творили ще більший процент нордійського типу. Беручи це припущення в основу, можемо просліджувати, як заховуються поодинокі типи зглядом себе в кількостевім відношенні. Беремо тут у рахубу нордійський, іберійсько-острівний і арменоїдний тип. Посуваючись зі сходу на захід зростає в відношенні до цілоти в нордійським типі: східна Україна виказує 24·43% того типу, Меклембург аж 40·00%. Зі зростом нордійського, обнижується процент іберійсько-острівного і арменоїдного типу; Україна виказує 36·27% типу *e*, Меклембург 24·95%; Аланські первні в типі *h* виказують 23·91%, Меклембург тільки 11·58%. Плоньск, що лежить по середині, займає майже посереднє становище в тих типах. Протиставляючи собі в типі *h* Закавказзя і 3 інші області, мусимо зазначити, що рух того типу розпочався на північ досить пізно. Не маємо підстави не думати, що не багато змінені відносини були в той час і на Україні в порівнанні з Закавказям. Автохтонний елемент, як думаю, на тих землях, іберійсько-острівний тип майже змінився в перспективі століть: на Закавказзі виносить він 38·50%, в Аланів 36·27%. Основній зміні підлягли 3 інші типи і то в той спосіб, що на місце уступаючого нордійського типу ввійшли два інші з перевагою арменоїдного: тип *a* раз виносить 50·90%, другий раз тільки 24·43%.

Заховання поодиноких типів вказувало б на повільне відступлювання нордійського типу при рівночаснім зрості двох інших елементів, між котрими тип *e* займає перше місце: в Аланів чолове, в Плоньску з невеликою різницею уступає на друге місце (тип *a* = 35·5, тип *e* = 33·3; різниця виносить 2·2).

Шляхи впливів арменоїдів і середземноморських первнів означає докладно наш матеріал. Найбільш правдоподібним є, що арменоїдальний тип — чи то в чистій формі як „*h*“, чи то в мішаній як „*eh*“ — тип *e* — дістався до Східної Європи через Кавказ, а тип *e* раз західним, другий раз полуднево-східним побережжям Чорного моря.

Жадних правильностей не можемо завважити в лапоноїднім типі. Стоїть це в звязку з характером рухів центрально азійських народів, які ніколи не були правильними, бо раз розпочаті, не були допроваджені до свого послідовного кінця, не маючи на меті жадних вищих цілей. В перерізі століть були вони ефемерними, а ця непослідовність яскраво представлена в як на табелі, так і в ролі лапоноїдного типу в європейських по-

пуляціях взагалі. Парадоксальним виглядає вищий процент того типу в Меклембургу (23:55) як у східних популяціях, які з огляду на сусідство з Азією мали змогу безпосередньо втягати в себе елементи λ . Стоїть це правдоподібно в зв'язку з доісторичною міграцією типу λ , яка є нам відома з викопалиск в Ofnet¹⁾ з епіпалеоліту.

Лишається ще нам згадати про орієнтальний κ і медітераноїдний тип μ . Безперечно, що орієнтальний тип так високо на півночі може бути тільки результатом завойовницьких наїздів, про котрі ми згадували в уступі семітських племен. Тяжше представляється справа з муринськими елементами μ , які є правдоподібно останками старої „етіопської“ людности, про котру згадують гелленські літописці. Мусіла вона вже бути в тому часі сильно викривлена з іншими елементами, як на те вказує велика різноманітність головного показника тої групи черепів, поминувши останній череп діяграми.

Рекапітулюючи результати статистичної аналізи, краніологічних дослідів інших авторів та історичних даних, можемо висунути такі основні точки:

1) Населення над Севанським озером творили індоєвропейські народи, що мігрували до Малої Азії, випираючи частинно тубільне населення.

2) Ця міграція мала переважно нордійський характер з примішкою середземноморської раси, яка злилася з типом α правдоподібно в чорноморських степах.

3) Існування нордійських завойовників на Закавказзі стверджують вавилонські літописці.

4) З поза європейських типів у севанській популяції стрічаємо орієнтальний κ та медітераноїдний тип μ , як частинне резидуум старого тубільного населення.

5) Басейн Середземного, Егейського та Чорного моря був головним осідком середземноморської раси (тип ρ , ϵ), яка сягала в гллуб Малої Азії аж по Каспійське море на сході.

6) Осідком арменоїдного типу, що його Денікер називав вавилонським, була Мезопотамія та сумежні краї на схід від неї.

7) В перших століттях нашої ери є замітний відворот у Східній Європі нордійського типу α , що його витискає тип ϵ та χ , а цей останній виступає чи то в чистій формі як h , чи мішаній eh .

¹⁾ I. Ulbrich-Kudelska: Człowiek młodszego paleolitu. Kosmos 1927.

8) В останніх століттях до нашої ери домінує іберійсько-острівний ϵ та нордійський тип α над арменоїдним.

9) Високий коефіцієнт корреляції між *sutura metopica* і *sutura mendosa* (+ 0.91) доводить про співіснування обох швів на черепях у довгоголових елементів.

Історична література.

- W. Antoniewicz: Archeologia Polski. Warszawa 1928.
 V. Christian: Untersuchungen zur Paläoethnologie des Orients. Mitteil. d. Anthrop. Gesell. in Wien. 1924.
 M. Ebert: Reallexikon der Vorgeschichte. Berlin 1925.
 " " Südrussland im Alterthum. Bonn u. Leipzig 1921.
 F. Helmolt: Weltgeschichte. Leipzig 1922.
 G. Kosinna: Die Indogermanen. Mannus Bibliothek. № 26. Leipzig 1921.
 L. Kozłowski: Epoka brązu. Lwów 1929.
 A. Śmieszek: Geneza podania greckiego o Memnonie, królu Etiopów. Prace kom. orjent. Pol. Akad. Umiejęt. № 9. 1926.
 G. Schuchhardt: Alteuropa. Berlin 1919.

Zusammenfassung.

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet das von W. W. Bunak veröffentlichte kranologische Material, welches in der Nähe von Sevanssee in Transkaukasien ausgegraben wurde. Auf Grund der archäologischen Untersuchungen bestimmte E. A. Lalajan das Alter des Gräber auf die Eisenzeit. Die Analyse des kranologischen Materials habe ich mit Hilfe der statistischen Methoden von Jan Czekanowski durchgeführt. Die ausgesonderten anthropologischen Elemente sind folgende:

1) Der orientalische	Typus α	3 Schädel	8.11%
2) Der mediterrane	" μ	7 "	18.92%
3) Der nordische	" α	10 "	27.03%
4) Der submediterrane	" β	4 "	10.81%
5) Der iberio-insulare	" ϵ	4 "	10.81%
6) Der litorale	" ϱ	9 "	24.32%
<hr/>			
$\Sigma = 37$ Schädel			100.00%

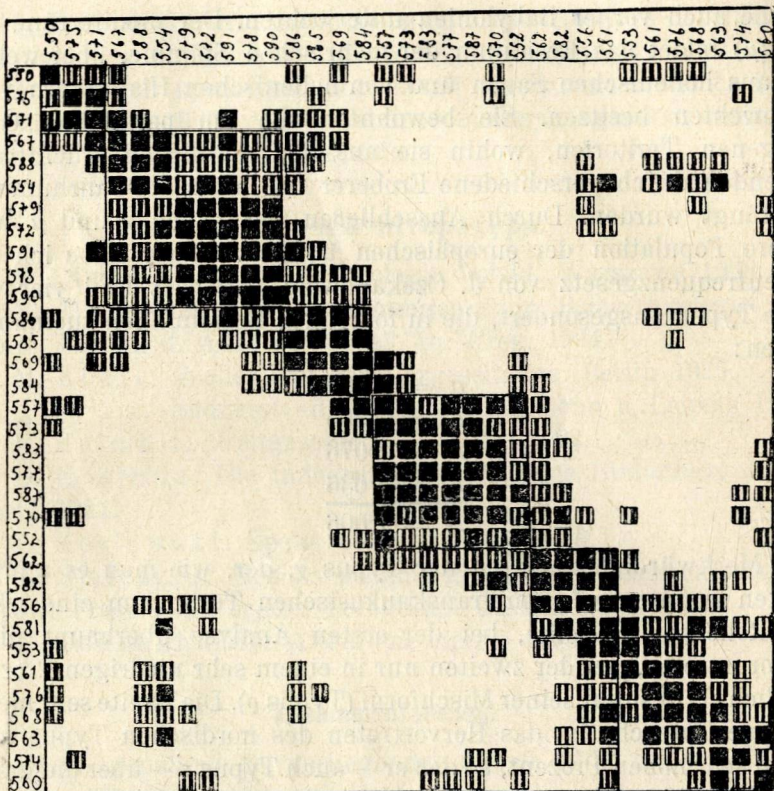
Die Charakteristik der einzelnen Typen gibt auf Grund der Mittelwerte die dritte Tabelle an. Der orientale Typus (α) im Norden ist das Resultat der Durchdringlichkeit der semitischen Stämme,

welche auch vorher Babylonien unterjochten. Der mediterrane Typus (μ) bildet das Residuum der mohrischen Stämme, über welche wir aus hellenischen Sagen und von hellenischen Historikern viele Nachrichten besitzen. Sie bewohnten die am persischen Golfe gelegenen Teritorien, wohin sie aus den nördlichen fruchtbaren Gegenden durch verschiedene Eroberer im Laufe der Jahrhunderte verdrängt wurden. Durch Ausschließen der Typen α und μ wird unsere Population der europäischen ähnlich. Daher habe ich das Typenfrequenzgesetz von J. Czekanowski angepaßt und vier primäre Typen ausgesondert, die in folgenden Beziehungen zueinander stehen:

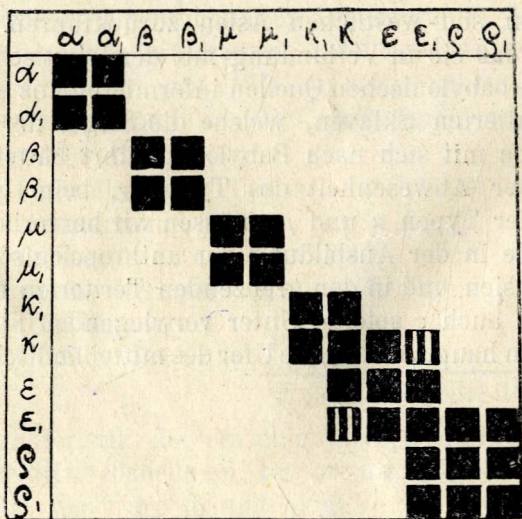
$$\begin{array}{r} a = \cdot 509 \\ e = \cdot 385 \\ l = \cdot 076 \\ h = \cdot 036 \\ \hline \Sigma = 1\cdot 006 \end{array}$$

Merkwürdigerweise ist der Typus α , der, wie man es a priori denken konnte, auf dem transkaukasischen Teritorium eine wichtige Rolle spielen sollte, bei der ersten Analyse überhaupt nicht hervorgetreten, bei der zweiten nur in einem sehr niedrigen Prozent nämlich als Resultat seiner Mischform (Typus ϱ). Die zweite sehr merkwürdige Tatsache ist das Hervortreten des nordischen Typus α in einem sehr hohen Prozent, so daß er — auch Typus ε — über die ganze Population dominiert. Diesen, wie auch die drei anderen Typen, müssen wir auf die Migration der europäischen Stämme aus Europa nach dem süd-westlichen Asien zurückführen. Sehr wahrscheinlich ist, daß sie in Verbindung mit dem skytischen Erobererzuge stehe. Die babylonischen Quellen informieren uns sehr klar über die hellpigmentierten Sklaven, welche die Sieger der nördlich liegenden Stämme mit sich nach Babylon geführt hatten.

Infolge der Abwesenheit des Typus α , beim gleichzeitigen Hervortreten der Typen α und μ , müssen wir hervorheben, daß die wichtigste Rolle in der Ausbildung der anthropologischen Verhältnisse in Kleinasien und in den grenzenden Teritorien nicht nur Typus α , sondern auch ε spielte. Unter vorwiegenden Einflüssen des Typus ε standen hauptsächlich die Ufer des mittelländischen Beckens.



Діагр. 1.



Діагр. 2.

Табеля I. ПОМІРИ І ПОКАЗЧИКИ ЧЕРЕПІВ.

Число черепа	Пол	Найбільша довжина	Найбільша ширина	Висота	Найб. ширина чола	Ушна ширина	Довжина лиця	Головний	Висотний	Чолово-тім'яний	Лицевий	Носовий	Очололовий	Підстави	Увага
550	♂	192	128	133	93	106	73	66·7	69·3	72·7	61·3	42·3	78·6	82·8	Sutura metopica " mendosa
575	♂	196	142	128	105	119	72	72·4	65·3	73·9	55·4	41·1	76·7	83·8	
571	♂	193	144	134	112	123	76	74·6	69·4	77·8	56·7	41·1	82·9	85·4	
567	♂	188	140	126	96	118	74	74·5	67·2	68·6	58·3	42·6	82·1	84·3	
588	♂	175	138	122	99	116	72	78·9	69·7	71·7	61·5	46·9	87·5	84·1	
554	♂	195	143	134	96	121	—	73·3	68·7	67·1	—	44·6	85·0	84·6	
579	♂	182	138	127	95	123	67	75·8	69·8	68·8	—	45·1	84·2	89·1	
572	♂	186	146	138	94	133	74	78·5	74·2	64·4	—	42·9	89·7	91·1	
591	♂	183	140	132	102	122	69	76·5	72·1	72·9	—	44·9	86·8	87·1	
578	♂	178	134	125	92	122	70	75·3	70·2	68·7	57·3	41·5	87·2	91·0	
590	♂	178	138	121	98	119	62	77·5	68·0	71·0	50·0	39·0	89·4	86·2	
586	♂	188	137	135	102	114	66	72·9	71·8	74·4	54·1	41·2	86·8	83·2	
585	♂	196	143	131	103	124	71	72·9	66·8	72·0	53·8	42·6	85·0	86·7	
569	♂	204	136	135	104	124	76	66·7	66·2	76·4	55·1	37·5	81·0	91·2	
584	♂	188	131	133	100	125	75	69·7	70·7	76·3	56·8	41·5	87·5	95·4	
557	♂	187	128	128	96	121	71	68·4	68·4	75·0	—	43·4	79·1	94·5	
573	♂	205	138	147	97	126	74	67·3	71·7	70·3	55·6	42·6	79·1	91·3	
583	♂	187	138	133	98	127	—	73·8	71·1	71·0	—	46·4	79·1	92·0	
577	♂	184	131	130	92	115	66	71·2	70·7	70·2	—	46·2	73·7	88·6	
587	♂	178	131	127	93	123	65	73·6	71·4	71·0	51·6	45·8	78·1	93·9	
570	♂	192	137	130	98	121	—	71·4	67·7	71·5	—	51·1	73·2	88·3	
552	♂	187	135	133	103	119	68	72·2	71·1	76·3	51·9	46·2	82·5	88·2	
562	♂	178	129	127	93	121	60	72·4	71·4	72·1	49·6	50·0	84·6	93·8	
582?	♂	173	128	124	94	121	62	79·8	71·7	73·4	50·0	54·2	84·6	94·5	
556	♂	179	133	123	93	117	74	74·3	68·7	69·9	—	47·3	83·7	88·0	
581	♂	177	143	127	102	126	65	80·8	81·8	71·3	47·8	54·2	86·8	88·1	
553	♂	196	134	140	98	123	72	70·5	73·5	73·1	61·0	52·8	87·5	91·8	
561	♂	185	137	132	99	119	62	74·1	71·4	72·3	—	55·1	85·0	86·9	
576	♂	186	139	123	102	115	68	74·7	66·1	73·4	55·3	52·9	85·0	82·9	
568	♂	184	137	134	93	114	64	74·4	72·8	67·9	—	56·5	83·2	83·2	
563	♂	182	138	130	93	115	62	75·8	71·4	67·4	50·6	53·1	82·5	83·3	
574	♂	175	135	120	98	114	63	77·1	68·6	72·6	52·9	49·0	74·4	84·4	
560	♂	169	139	133	93	118	64	82·3	78·7	66·9	52·0	44·4	79·4	84·9	



Табеля IV. ЧЕРЕПИ, ДОЛУЧЕНІ ДО ДІАГРАМИ СЕРЕДНІХ АРИТМЕТИЧНИХ.

Показчики	Черепи						
	α	β	ε	ϱ	κ	μ	$A^1)$
Головний	74·7	78·1	66·0	70·6	73·2	71·5	73·58
Висотний	73·1	76·5	74·5	73·3	69·8	69·4	71·94
Чолово-тім'яний	67·7	75·3	75·8	74·0	69·5	71·5	72·09
Лицевий	54·6	46·4	56·6	55·0	54·5	54·6	53·53
Носовий	44·9	60·0	44·2	48·9	43·6	54·4	47·66
Очодоловий	91·7	78·2	81·6	73·8	77·6	83·6	82·55

1) A обчислив я для елементів діаграми ч. 2, беручи для типу ϱ череп ч. 415, з Більча, а для μ ч. 534; оба черепи є взяті з робіт В. Росіяньского. Інші елементи лишалися без змін.

Табеля V. КОЕФІЦІЄНТИ СЕРЕДНІХ АРИТМЕТИЧНИХ І ДОЛУЧЕНИХ ЧЕРЕПІВ.

	α	α_1	β	β_1	μ	μ_1	κ_1	κ	ε	ε_1	ϱ	ϱ_1
α	+ 1	+ 0·800	- 0·371	- 0·771	- 0·086	- 0·086	+ 0·143	+ 0·429	+ 0·457	- 0·029	- 0·429	- 0·429
α_1	+ 0·800	+ 1	- 0·229	- 0·286	- 0·229	- 0·286	0	- 0·114	+ 0·086	- 0·286	- 0·629	- 0·629
β	- 0·371	- 0·229	+ 1	+ 0·600	+ 0·429	+ 0·257	- 0·543	- 0·600	- 0·400	- 0·771	- 0·600	- 0·600
β_1	- 0·771	- 0·286	+ 0·600	+ 1	+ 0·029	- 0·143	- 0·257	- 0·829	- 0·629	- 0·486	- 0·143	- 0·143
μ	- 0·086	- 0·229	+ 0·429	+ 0·029	+ 1	+ 0·829	+ 0·086	- 0·029	- 0·457	- 0·429	- 0·200	- 0·200
μ_1	- 0·086	- 0·286	+ 0·257	- 0·143	+ 0·829	+ 1	- 0·257	- 0·029	- 0·171	- 0·029	- 0·029	- 0·029
κ_1	+ 0·143	0	- 0·543	- 0·257	+ 0·086	- 0·257	+ 1	+ 0·600	0	+ 0·143	+ 0·429	+ 0·429
κ	+ 0·429	- 0·114	- 0·600	- 0·829	- 0·029	- 0·029	+ 0·600	+ 1	+ 0·686	+ 0·543	+ 0·486	+ 0·486
ε	+ 0·457	+ 0·186	- 0·400	- 0·629	- 0·457	- 0·171	0	+ 0·686	+ 1	+ 0·800	+ 0·343	+ 0·343
ε_1	- 0·029	- 0·286	- 0·771	- 0·486	- 0·429	- 0·029	+ 0·143	+ 0·543	+ 0·800	+ 1	+ 0·829	+ 0·829
ϱ	- 0·429	- 0·629	- 0·600	- 0·143	- 0·200	- 0·029	+ 0·429	+ 0·486	+ 0·343	+ 0·829	+ 1	+ 1
ϱ_1	- 0·429	- 0·629	- 0·600	- 0·443	- 0·200	- 0·029	+ 0·429	+ 0·486	+ 0·343	+ 0·829	+ 1	+ 1

Таб. III. СЕРЕДНІ АРИТМЕТИЧНІ МАТЕРІЯЛУ, ПОМІРІВ ТА ПОКАЗЧИКІВ ТИПІВ ДІЯГРАМИ ч. 1.

Поміри і показчики		Типи		α	β	ε	ρ	κ	μ	A
		567, 588, 554,	579, 572, 591, 578, 590							
(L)	Найбільша довжина черепа	186·0	181·4	185·6	176·8	194·0	188·6	193·7	184·7	185·6
(B)	„ ширина „	140·3	139·2	139·6	133·3	136·8	134·0	138·0	136·7	136·6
(H)	Висота „	127·3	128·6	128·1	125·3	133·5	132·6	131·7	129·8	130·2
(F)	Найменша ширина чола	97·0	96·2	96·5	95·5	102·3	96·7	103·3	97·2	97·8
(B)	Підстава черепа	118·3	123·8	121·8	121·3	121·8	121·7	116·0	116·7	120·1
(G)	Довжина лиця	73·0	68·4	69·7	65·3	72·0	68·8	73·7	65·2	68·6
(LB)	Головний показчик	75·57	76·72	76·29	76·83	70·55	71·13	71·23	74·43	73·95
(LH)	Висотний „	68·53	70·86	69·99	70·90	68·88	70·30	68·00	70·63	70·23
(FP)	Чолово-тімений „	69·13	69·12	69·13	71·68	74·78	72·19	74·80	71·12	71·58
(G)	Лицевий „	59·90	53·65	56·78	49·13	54·95	53·03	57·80	54·95	54·48
(N)	Носовий „	44·70	42·68	43·44	51·43	40·70	45·96	41·50	53·23	46·24
(O)	Очодоловий „	84·87	87·46	86·49	84·93	85·08	77·83	79·40	82·93	82·78
(B)	Підстави черепа „	84·33	88·90	87·19	91·10	89·13	90·97	84·00	85·38	88·01

Таб. VI. ЧЕРЕПИ, НЕАНАЛІЗОВАНІ СТАТИСТ. МЕТОДОЮ.

Поміри і показчики	Ч. черепа			
	551 ♀	555 ♂	566 ♀	580 ♂
Найбільша довжина	177	186	173	189
" ширина	137	137	128	134
Висота	126	123	—	120
Найменша ширина чола	—	96	93	93
Ушна ширина	—	126	109	124
Довжина лица	68	71	63	—
Головний	77·4	73·7	74·0	73·2
Висотний	71·2	69·4	—	65·9
Чолово-тім'яний	—	70·1	72·7	69·4
Лицевий	—	53·0	53·4	—
Носа	46·0	—	42·3	—
Очодолів	82·5	85·4	94·4	—
Підстави черепа	—	92·0	85·2	92·5

Таб. VII. ПОРІВНЯННЯ ЗАСАДНИЧИХ ТИПІВ.

Автор	Час і місце	Засадн. типи в процент.			
		a	e	l	h
Р. Єндик	Закавказзя залізна доба	50·90	38·50	07·60	03·60
К. Стояновський ¹⁾	Меклембург VI—XII в.	40·00	24·95	23·25	11·58
А. Мацеша ²⁾	Плоньск XI—XII в.	35·46	33·33	13·60	17·58
Р. Єндик ³⁾	Алани VIII—IX в.	24·43	36·27	15·39	23·91

1) K. Stojanowski: Op. cit.

2) A. Maciesza: Types craniologiques de la Pologne septentrionale des XI—XII siècles. J. A. P. 1928. Jan Czekanowski: Zarys antropologii Polski.

3) R. Jendyk: Op. cit.

Табеля II.

КОЕФІЦІЄНТИ ПОДІБНОСТІ (ρ) СЕВАНСЬКИХ ЧЕРЕПІВ.

560	574	563	568	576	561	553	581	556	582	562	552	570	587	577	583	573	557	584	569	585	586	590	578	591	572	579	554	588	567	571	575	550	
560	+ 1	+ 0.286	+ 0.679	+ 0.486	- 0.321	- 0.029	- 0.072	+ 0.429	- 0.029	- 0.089	- 0.143	- 0.196	- 0.800	+ 0.375	+ 0.314	+ 0.543	0	- 0.343	- 0.911	- 0.750	- 0.893	- 0.375	- 0.393	- 0.286	- 0.029	+ 0.314	+ 0.314	+ 0.143	- 0.054	+ 0.125	- 0.393	- 0.286	- 0.179
574	+ 0.286	+ 1	+ 0.625	+ 0.371	+ 0.339	+ 0.200	- 0.054	+ 0.375	- 0.029	+ 0.286	- 0.268	+ 0.107	+ 0.486	+ 0.250	+ 0.029	- 0.086	- 0.304	- 0.257	- 0.821	- 0.482	- 0.518	- 0.268	- 0.429	- 0.829	- 0.486	- 0.486	- 0.343	- 0.029	- 0.072	+ 0.071	+ 0.018	+ 0.411	+ 0.125
563	+ 0.679	+ 0.625	+ 1	+ 0.829	+ 0.429	+ 0.600	+ 0.054	+ 0.821	+ 0.371	+ 0.232	- 0.072	- 0.196	+ 0.029	- 0.054	- 0.257	- 0.086	- 0.607	- 0.714	- 0.982	- 0.964	- 0.661	- 0.059	- 0.214	- 0.464	- 0.029	- 0.143	- 0.086	+ 0.600	+ 0.304	+ 0.161	- 0.357	- 0.393	- 0.214
568	+ 0.486	+ 0.371	+ 0.829	+ 1	+ 0.600	+ 0.657	+ 0.486	+ 0.714	+ 0.429	0	- 0.029	- 0.143	- 0.029	- 0.086	- 0.143	- 0.086	- 0.314	- 0.486	- 0.686	- 0.771	- 0.543	- 0.114	- 0.429	- 0.429	- 0.029	- 0.143	- 0.143	+ 0.543	+ 0.229	- 0.114	- 0.429	- 0.600	+ 0.257
576	- 0.321	+ 0.339	+ 0.429	+ 0.600	+ 1	+ 0.829	+ 0.500	+ 0.357	+ 0.486	+ 0.232	0	- 0.054	+ 0.029	- 0.339	- 0.600	- 0.657	- 0.482	- 0.486	- 0.196	- 0.268	+ 0.321	+ 0.339	- 0.072	- 0.321	- 0.029	- 0.086	- 0.257	+ 0.629	+ 0.442	+ 0.125	+ 0.086	- 0.107	+ 0.250
561	- 0.029	+ 0.200	+ 0.600	+ 0.657	+ 0.829	+ 1	+ 0.659	+ 0.543	+ 0.486	- 0.057	+ 0.143	- 0.057	- 0.029	- 0.343	- 0.314	- 0.371	- 0.343	- 0.371	- 0.343	- 0.486	- 0.143	+ 0.343	- 0.257	- 0.371	- 0.029	- 0.029	- 0.343	+ 0.543	+ 0.286	- 0.057	+ 0.343	- 0.600	+ 0.429
553	- 0.072	- 0.054	+ 0.054	+ 0.486	+ 0.500	+ 0.659	+ 1	+ 0.071	+ 0.829	+ 0.089	+ 0.321	- 0.232	+ 0.371	- 0.268	- 0.143	- 0.086	+ 0.143	- 0.086	+ 0.018	- 0.214	+ 0.036	- 0.089	- 0.321	+ 0.036	- 0.371	- 0.029	- 0.200	+ 0.543	+ 0.161	- 0.161	- 0.464	- 0.321	+ 0.321
581	+ 0.429	+ 0.375	+ 0.821	+ 0.714	+ 0.357	+ 0.543	+ 0.071	+ 1	+ 0.714	+ 0.661	+ 0.393	- 0.018	- 0.029	+ 0.125	- 0.314	- 0.086	- 0.607	- 0.771	- 0.661	- 0.857	- 0.429	- 0.161	+ 0.071	- 0.250	- 0.029	+ 0.371	+ 0.371	+ 0.714	+ 0.018	- 0.232	- 0.607	- 0.571	- 0.482
556	- 0.029	- 0.029	+ 0.371	+ 0.429	+ 0.486	+ 0.486	+ 0.829	+ 0.714	+ 1	+ 0.686	+ 0.657	- 0.457	+ 0.200	- 0.057	- 0.086	- 0.029	- 0.257	- 0.314	- 0.171	- 0.543	+ 0.029	- 0.171	+ 0.143	+ 0.143	- 0.200	+ 0.257	+ 0.257	+ 0.429	+ 0.229	- 0.343	- 0.714	- 0.543	- 0.429
582	- 0.089	+ 0.286	+ 0.232	0	+ 0.232	- 0.057	+ 0.089	+ 0.661	+ 0.686	+ 1	+ 0.676	+ 0.286	+ 0.629	+ 0.429	- 0.171	+ 0.229	- 0.232	- 0.314	- 0.071	- 0.268	- 0.125	- 0.357	+ 0.054	- 0.196	- 0.514	- 0.229	+ 0.057	0	- 0.357	- 0.643	- 0.554	- 0.125	- 0.625
562	- 0.143	- 0.268	- 0.072	- 0.029	0	+ 0.143	+ 0.321	+ 0.393	+ 0.657	+ 0.676	+ 1	+ 0.482	+ 0.549	+ 0.518	+ 0.543	+ 0.486	+ 0.286	+ 0.486	+ 0.339	- 0.071	- 0.143	- 0.161	- 0.072	+ 0.071	- 0.543	- 0.143	- 0.143	+ 0.429	- 0.732	- 0.875	- 0.875	- 0.571	0.429
552	- 0.195	+ 0.107	- 0.196	- 0.143	- 0.054	- 0.057	- 0.232	- 0.018	- 0.457	+ 0.286	+ 0.482	+ 1	+ 0.571	+ 0.607	+ 0.571	+ 0.286	+ 0.375	+ 0.800	+ 0.250	+ 0.232	- 0.232	+ 0.179	- 0.125	- 0.554	- 0.571	- 0.800	- 0.914	- 0.743	- 0.964	- 0.643	- 0.232	- 0.054	+ 0.125
570	- 0.800	+ 0.486	+ 0.029	- 0.029	+ 0.029	- 0.029	+ 0.371	- 0.029	+ 0.200	+ 0.629	+ 0.549	+ 0.571	+ 1	+ 0.686	+ 0.714	+ 0.600	+ 0.543	+ 0.600	0	- 0.086	- 0.371	- 0.514	- 0.829	- 0.659	- 1	- 0.829	- 0.659	- 0.829	- 0.800	- 0.857	- 0.600	+ 0.314	+ 0.257
587	+ 0.375	+ 0.250	- 0.054	- 0.086	- 0.339	- 0.343	- 0.268	+ 0.125	- 0.057	+ 0.429	+ 0.518	+ 0.607	+ 0.686	+ 1	+ 0.971	+ 0.971	+ 0.582	+ 0.600	- 0.071	- 0.018	- 0.661	- 0.429	- 0.339	- 0.339	- 0.571	+ 0.600	- 0.171	- 0.686	- 0.929	- 0.679	- 0.518	+ 0.018	- 0.232
577	+ 0.314	+ 0.029	- 0.257	- 0.143	- 0.600	- 0.314	- 0.143	- 0.314	- 0.086	- 0.171	+ 0.543	+ 0.571	+ 0.714	+ 0.971	+ 1	+ 0.943	+ 0.886	+ 0.771	- 0.171	- 0.086	- 0.543	- 0.457	- 0.771	- 0.257	- 0.751	- 0.486	- 0.371	- 0.829	- 1	- 0.800	- 0.600	- 0.086	- 0.143
583	+ 0.543	- 0.086	- 0.086	- 0.086	- 0.657	- 0.371	- 0.086	- 0.086	- 0.029	+ 0.229	+ 0.486	+ 0.286	+ 0.600	+ 0.971	+ 0.943	+ 1	+ 0.714	+ 0.543	- 0.057	- 0.143	- 0.657	- 0.571	- 0.686	- 0.143	- 0.600	- 0.256	- 0.086	- 0.657	- 0.971	- 0.829	- 0.657	- 0.029	- 0.143
573	- 0.304	- 0.304	- 0.607	- 0.314	- 0.482	- 0.343	+ 0.143	- 0.607	- 0.257	- 0.232	+ 0.286	+ 0.375	+ 0.543	+ 0.582	+ 0.886	+ 0.714	+ 1	+ 0.943	+ 0.442	+ 0.500	- 0.214	- 0.089	- 0.461	+ 0.071	- 0.543	- 0.786	- 0.486	- 0.886	- 0.768	- 0.411	- 0.250	+ 0.071	+ 0.357
557	- 0.343	- 0.257	- 0.714	- 0.486	- 0.486	- 0.371	- 0.086	- 0.771	- 0.314	- 0.314	+ 0.486	+ 0.800	+ 0.600	+ 0.600	+ 0.771	+ 0.543	+ 0.943	+ 1	+ 0.686	+ 0.875	+ 0.661	+ 0.396	+ 0.268	+ 0.482	- 0.144	- 0.229	- 0.286	- 0.571	- 0.500	- 0.357	+ 0.089	- 0.018	+ 0.089
584	- 0.511	- 0.821	- 0.982	- 0.686	- 0.196	- 0.343	+ 0.018	- 0.661	- 0.171	- 0.071	+ 0.339	+ 0.250	0	- 0.071	- 0.171	- 0.057	+ 0.442	+ 0.686	+ 1	+ 0.875	+ 0.661	+ 0.396	+ 0.268	+ 0.482	- 0.144	- 0.229	- 0.286	- 0.571	- 0.500	- 0.357	+ 0.089	- 0.018	+ 0.089
569	- 0.750	- 0.482	- 0.964	- 0.771	- 0.268	- 0.486	- 0.214	- 0.857	- 0.543	- 0.268	- 0.071	+ 0.232	- 0.086	- 0.018	- 0.086	- 0.143	+ 0.500	+ 0.657	+ 0.875	+ 1	+ 0.643	+ 0.429	+ 0.250	+ 0.321	- 0.086	- 0.286	- 0.257	- 0.543	- 0.339	- 0.018	+ 0.536	+ 0.500	+ 0.357
585	- 0.893	- 0.518	- 0.661	- 0.543	+ 0.321	- 0.143	+ 0.036	- 0.429	+ 0.029	- 0.125	- 0.143	- 0.232	- 0.371	- 0.661	- 0.543	- 0.657	- 0.214	- 0.029	+ 0.661	+ 0.643	+ 1	+ 0.625	+ 0.571	+ 0.536	+ 0.371	- 0.143	+ 0.143	+ 0.339	+ 0.696	+ 0.571	- 0.786	+ 0.143	+ 0.143
586	- 0.375	- 0.286	- 0.059	- 0.114	+ 0.339	+ 0.343	- 0.089	- 0.161	- 0.171	- 0.357	- 0.161	+ 0.179	- 0.514	- 0.429	- 0.457	- 0.571	- 0.089	- 0.057	+ 0.396	+ 0.429	+ 0.625	+ 1	+ 0.589	+ 0.304	+ 0.400	+ 0.114	+ 0.457	+ 0.250	+ 0.500	+ 0.589	- 0.054	+ 0.411	
590	- 0.393	- 0.429	- 0.214	- 0.429	- 0.072	- 0.257	- 0.321	+ 0.071	- 0.143	+ 0.054	- 0.072	- 0.125	- 0.829	- 0.339	- 0.771	- 0.686	- 0.464	- 0.429	+ 0.268	+ 0.250	+ 0.571	+ 0.589	+ 1	+ 0.536	+ 0.829	+ 0.600	+ 0.600	+ 0.486	+ 0.200	+ 0.250	+ 0.393	- 0.107	- 0.500
578	- 0.286	- 0.839	- 0.464	- 0.429	- 0.321	- 0.371	+ 0.036	- 0.250	+ 0.143	- 0.196	+ 0.071	- 0.554	- 0.659	- 0.339	- 0.257	- 0.143	+ 0.071	- 0.143	+ 0.482	+ 0.321	+ 0.536	+ 0.304	+ 0.536	+ 1	+ 0.657	+ 0.771	+ 0.800	+ 0.257	+ 0.196	+ 0.232	+ 0.071	- 0.286	- 0.321
591	- 0.029	- 0.486	- 0.029	- 0.029	- 0.029	- 0.029	- 0.371	- 0.029	- 0.200	- 0.514	- 0.543	- 0.571	- 1	- 0.571	- 0.714	- 0.600	- 0.543	- 0.600	- 0.114	- 0.086	+ 0.371	+ 0.743	+ 0.829	+ 0.657	+ 1	+ 0.829	+ 0.657	+ 0.571	+ 0.857	+ 0.600	- 0.314	- 0.086	- 0.086
572	+ 0.314	- 0.486	- 0.143	- 0.143	- 0.086	- 0.029	- 0.029	+ 0.371	+ 0.257	- 0.229	- 0.143	- 0.800	- 0.829	+ 0.600	- 0.486	- 0	- 0.486	- 0.629	- 0.229	- 0.286	- 0.143	+ 0.400	+ 0.600	+ 0.771	+ 0.829	+ 1	+ 0.886	+ 0.714	+ 0.514	+ 0.571	- 0.086	- 0.600	- 0.600
579	+ 0.314	- 0.343	- 0.086	- 0.143	- 0.257	- 0.343	- 0.200	+ 0.371	+ 0.257	+ 0.057	- 0.143	- 0.514	- 0.659	- 0.171	- 0.371	- 0.086	- 0.486	- 0.600	- 0.286	- 0.257	- 0.143	+ 0.114	+ 0.600	+ 0.800	+ 0.657	+ 0.886	+ 1	+ 0.543	- 0.457	+ 0.457	- 0.086	- 0.286	- 0.886
554	+ 0.143	- 0.229	+ 0.600	+ 0.543	+ 0.629	+ 0.543	+ 0.543	+ 0.714	+ 0.429	0	+ 0.429	- 0.743	- 0.829	- 0.686	- 0.829	- 0.657	- 0.886	- 0.943	- 0.571	- 0.543	+ 0.143	+ 0.457	+ 0.486	+ 0.257	+ 0.657	+ 0.714	+ 0.543	+ 1	+ 0.514	+ 0.686	+ 0.143	- 0.486	- 0.343
588	- 0.054	- 0.072	+ 0.304	+ 0.229	+ 0.442	+ 0.286	+ 0.161	+ 0.018	+ 0.229	- 0.357	- 0.732	- 0.964	- 0.800	- 0.929	- 1	- 0.971	- 0.768	- 0.1	- 0.500	- 0.339	+ 0.339	+ 0.250	+ 0.200	+ 0.196	+ 0.571	+ 0.514	- 0.457	+ 0.914	+ 1	+ 0.179	+ 0.411	+ 0.054	+ 0.054
567	+ 0.304	+ 0.071	+ 0.161	- 0.114	+ 0.125	- 0.057	- 0.161	- 0.343	- 0.643	- 0.875	- 0.643	- 0.857	- 0.679	- 0.800	- 0.829	- 0.411	- 0.743	- 0.357	- 0.018	+ 0.696	+ 0.500	+ 0.250	+ 0.232	+ 0.857	+ 0.571	+ 0.457	+ 0.686	+ 0.179	+ 1	+ 0.268	+ 0.732	+ 0.304	+ 0.304
571	+ 0.429	+ 0.018	- 0.357	- 0.429	+ 0.036	- 0.343	- 0.464	- 0.607	- 0.714	- 0.875	- 0.232	- 0.232	- 0.600	- 0.518	- 0.600	- 0.657	- 0.250	- 0.200	+ 0.089	+ 0.536	+ 0.571	+ 0.583	+ 0.393	+ 0.071	+ 0.600	- 0.086	- 0.086	+ 0.143	+ 0.411	+ 0.268	+ 1	+ 0.679	+ 0.429
575	+ 0.357	+ 0.411	- 0.393	- 0.600	- 0.107	- 0.600	- 0.321	- 0.571	- 0.543	- 0.125	- 0.571	- 0.054	+ 0.314	+ 0.018	- 0.086	- 0.029	+ 0.071	- 0.257	- 0.018	+ 0.500	- 0.786	- 0.054	- 0.107	- 0.286	- 0.314	- 0.600	- 0.286	- 0.486	+ 0.054	+ 0.732	+ 0.679	+ 1	+ 0.357
550	- 0.179	+ 0.125	- 0.214	+ 0.257																													

Die Gesetzmässigkeiten des lichtelektrolytischen Effektes (Becquereffektes) an Wismutoxydelektroden.

EINLEITUNG.

Als Becquereffekt bezeichnet man die Änderung, welche die Potentialdifferenz einer Elektrode gegen eine Lösung durch Belichtung der Elektrode oder der Lösung erfährt. Es ist also ein lichtelektrolytischer Effekt. Elektroden, die bei Bestrahlung diesen Effekt zeigen, also lichtempfindlich sind, sind meist oxydierte Metallelektroden oder solche mit einem Überzug von Metallsalzen (z. B. *Ag Br*, *Ag J*, *Ag Cl*). Sie tauchen dabei in Elektrolytlösungen ein. Die im Licht beobachtete Potentialänderung der Elektroden ist bezüglich ihrer Größe und Richtung abhängig von der Natur der Elektroden, in geringerem Maße von der des Elektrolyten. Am stärksten ist sie bei Kupferoxydelektroden gefunden worden. Die Potentialänderung erreicht hier bis zu 0,5 Volt bei einer intensiven Belichtung und ist positiv, d. h. bei der Belichtung erhöht sich das Potential der Kupferoxydelektrode. Sie wird beim Stromschluß gegen eine gleiche aber unbelichtete Elektrode zur Kathode, gibt also negative Ladungen an die Lösung ab, bezw. nimmt positive Ladungen aus der Lösung auf und wird dementsprechend reduziert. An Kupferoxydelektroden wurde der Effekt am eingehendsten untersucht¹⁾.

Es sind verschiedene Theorien zur Erklärung des Effektes aufgestellt worden, aber keiner von ihnen ist eine befriedigende Deutung gelungen. Es sind hauptsächlich zweierlei Arten von diesen Theorien²⁾:

¹⁾ Gouy u. H. Rigollot, *Comptes Rendus* Bd. 106 (1888) S. 1470
Goldmann u. Brodsky: *Ann. d. Phys.* Bd. 44 H. 14 S. 849—900
Van Dijk: *Zeitschr. f. phys. Chemie* Bd. 120 (1926) S. 282.

²⁾ Ein ausführlicher geschichtlicher Überblick über die Arbeiten auf diesem Gebiete findet sich bei Swensson: *Archiv för Kemi Mineralogi o. Geologi* Upsala. Bd. 7 1919 Nr. 19.

1) Chemische, die eine photochemische Änderung der Elektrodenoberfläche bezw. der Lösung annehmen und so die Potentialänderung zu deuten versuchen. Becquerel¹⁾, Luggin²⁾, später Baur³⁾, Trümpler⁴⁾, Wildermann⁵⁾, van Dijk⁶⁾, Lifschitz u. Houghoudt⁷⁾, haben versucht, auf diese Weise zu einer Deutung des Effektes zu kommen.

2) Physikalische, die eine physikalische Einwirkung des Lichtes (z. B. Elektronenauslösung, wie bei dem lichtelektrischen Effekt) als Primäreffekt annehmen. Erklärungsversuche von diesem Standpunkt aus wurden z. B. von Scholl⁸⁾, Samsonow⁹⁾, Goldmann¹⁰⁾ unternommen.

Die älteren Arbeiten über den Becquereffekt tragen einen mehr qualitativen Charakter. So wurde der Effekt für verschiedene Elektroden und Lösungen der Intensität und Richtung nach untersucht. Auch wurde die Richtung, bezw. Größe des Effektes für verschiedene Farben festgestellt. In den Arbeiten findet man dagegen nur wenige Angaben über Strahlungsintensität und spektrale Strahlungsverteilung der benutzten Lichtquellen sowie Absorption der lichtempfindlichen Elektroden bezw. Lösungen. Meist wurde auch mit unzerlegtem Licht gearbeitet.

Becquereffekt an Wismutoxydelektroden.

Um zu prüfen, wie weit die am Kupferoxyd gewonnenen Gesetzmäßigkeiten allgemeiner Natur sind, d. h. an anderen Metalloxyden wiedergefunden werden, hat Emmi Deneke¹¹⁾ eine große Reihe von Metalloxyden auf ihre Lichtempfindlichkeit untersucht. Sie fand die meisten Metalloxyde unempfindlich oder nahezu unempfindlich, entdeckte aber am Wismuttetroxyd (BiO_2) die bisher nicht bekannte Fähigkeit, einen lichtelektrolytischen Effekt (Becquereffekt) zu geben, dessen Größenordnung dem am Kupferoxyd be-

¹⁾ Becquerel, Compt. rend. T. IX, 561, 1839, Bibl. univers. Ser. III, T. XXIII, 345.

²⁾ Luggin Zeitschr. f. phys. Chem. B. 23 (1897) H. 4. S. 577/635.

³⁾ Baur Helv. Chim. Acta 1, S. 186.

⁴⁾ Trümpler Zeitschr. f. phys. Chem. B. 90 (1915), S. 385.

⁵⁾ Wildermann, Z. f. phys. Chem. 52 208 (1905); 59 553, 703 (1907); 60 70 (1907).

⁶⁾ Van Dijk Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 120 (1926), S. 282.

⁷⁾ Lifschitz u. Houghoudt Z. f. phys. Chem. Bd. 128 (1927), S. 87—109.

⁸⁾ Scholl Ann. d. phys. 16, 193 (1905); 16 417 (1905).

⁹⁾ Samsonow, Z. f. wiss. Photogr. Bd. 11 (1912) H. 2 S. 23.

¹⁰⁾ Goldmann u. Brodsky: Ann. d. Phys. Bd. 44 H. 14 S. 849—900

¹¹⁾ Emmi Deneke: Über den Becquereffekt an Wismutoxydelektroden. Inaug. Diss. Göttingen 1923.

kannten nahekommt. Die von E. Deneke beschriebenen Erscheinungen erwiesen sich bei der Nachprüfung als gut reproduzierbar. Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, unsere Kenntnisse über den Becquereleffekt durch nähere Untersuchung und Deutung der Vorgänge an belichteten Wismutoxydelektroden zu erweitern.

Die bei der Untersuchung des Effektes gebrauchten lichtempfindlichen Elektroden waren meist (wenn nichts anderes angeführt ist) Platinelektroden mit einer darauf niedergeschlagenen Schicht eines oder mehrerer Wismutoxyde. Ihre Herstellung, also Abscheidung der Wismutoxyde, geschah bei allen diesen Versuchen auf elektrolytischem Wege. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von 5 gr Wismutnitrat ($Bi(NO_3)_3$) in 100 ccm Wasser gebraucht. Der bei der Auflösung von Wismutnitrat ausfallende Niederschlag von basischen Salzen wurde abfiltriert und die Temperatur des Bades bei der Elektrolyse auf etwa 60° bis 70° gehalten. An der Anode setzte sich nach einigen Minuten ein dünner goldgelber Überzug ab, der nach der von Nicolescu¹⁾ ausgeführten Analyse aus Wismuttetroxyd (BiO_2) besteht. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß außer BiO_2 sich hier noch andere Wismutoxyde, besonders Bi_2O_3 abscheiden. Es sind Verbindungen von Wismut mit Sauerstoff von BiO bis Bi_2O_7 bekannt. Die lichtempfindliche Schicht bestand also aus BiO_2 und zu einem Teil auch aus anderen Wismutoxyden. Außerdem war bei der Elektrolyse an der Anode eine lebhafte Sauerstoffentwicklung wahrzunehmen, es löste sich ein Teil des Sauerstoffs in der Schicht der Wismutoxyde und es ist anzunehmen, auch in dem tiefer liegenden Platin²⁾. Die Stromdichte an der Anode betrug etwa $0,03 \text{ Amp/cm}^2$ und es wurde 20–60 Minuten mit einer 4-Volt-Akkumulatorenbatterie mit vorgeschaltetem Widerstand elektrolysiert. An der Kathode setzte sich in schwammiger Form Wismutmetall ab. Die mit der Wismutoxydschicht überzogene Anode wurde nach der Elektrolyse abgespült, und als lichtempfindliche Elektrode bei den Untersuchungen angewendet. Die Größe dieser Elektroden betrug immer $1 \times 0,8 \text{ cm}$.

Die Untersuchung des Becquereleffektes kann nach zwei Methoden geschehen: Entweder untersucht man die Änderung des

1) Cr. Nicolescu: Diss. Techn. Hochsch. Charlottenburg 1911.

2) Die lichtempfindlichen Elektroden, die in dieser Arbeit benutzt werden, also mit BiO_2 bzw. noch anderen Wismutoxyden überzogene Platinelektroden werden hier kurz als Wismutoxydelektroden bezeichnet. In demselben Sinne wird hier auch die Bezeichnung Wismutoxydschicht gebraucht.

Elektrodenpotentials durch die Belichtung oder man mißt die durch Belichtung der empfindlichen Elektrode verursachte Änderung der Stromstärke. Beide Erscheinungen kamen voneinander getrennt zur Untersuchung. Es wurden zunächst die durch das Licht verursachten Potentialänderungen der Elektrode untersucht bei offenem Stromkreis, wobei also der Polarisationsstrom immer gleich Null war (Potentialmessungen). Darauf wurden Strommessungen gemacht, also die durch das Licht verursachten Änderungen des Polarisationsstromes der Elektrode bei konstant gehaltenen Potentialen beobachtet.

Potentialmessungen.

Zunächst wurden die Potentialänderungen, die bei der Belichtung der Elektrode entstehen, untersucht. Die lichtempfindliche, mit Wismutoxyd überzogene Elektrode (L. E. in Fig. 1.) wurde in eine Belichtungsküvette aus Glas eingehängt. Diese war mit $0,1 \text{ } n \text{ } K \text{ } NO_3$ -Lösung gefüllt (desgl. bei späteren Versuchen) und durch einen Heber mit einem Zwischengefäß verbunden, das eine konzentrierte Lösung von Kaliumnitrat enthielt. Das Zwischengefäß war mit einem dritten Gefäß verbunden, welches eine $0,1 \text{ } n$ Kalomelnormalelektrode (K. E.) enthielt. Diese drei Gefäße befanden sich in einem lichtdichten Kasten (K) und durch eine verschließbare Öffnung konnte die lichtempfindliche Elektrode belichtet werden. Mit Hilfe einer Meßbrücke (M) und eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument (N) wurde das jeweilige Potential der zu untersuchenden Elektrode mit dem der Kalomelektrode verglichen. Es wurde angenommen, daß die $0,1 \text{ } n$ Kalomelektrode ein konstantes Potential von $0,611$ Volt gegenüber der Lösung hat ($0,344$ Volt in bezug auf $1 \text{ } n$ Wasserstoffelektrode); alle Potentiale, die hier angegeben werden, sind in bezug auf die Lösung berechnet. An die Meßbrücke war ein Akkumulator (A) angeschlossen, dessen Spannung gegen ein Weston-Normalelement kontrolliert wurde.

Belichtet wurde mit einer Pintsch-Hela Lampe von 300 Watt in 20 cm Abstand. Zwischen die Lampe und die Belichtungsküvette wurde noch eine Küvette mit Alaunlösung gestellt zwecks Ablendung der Wärmestrahlen, deren Wirkung evtl. einen Thermoeffekt hervorrufen konnte.

Das Potential der Elektrode, wenn sie unbelichtet war, das sogen. Dunkelpotential, war bei frischen Elektroden (gleich nach ihrer Herstellung) relativ hoch, sank aber mit der Zeit fortwährend,

anfangs schnell, dann immer langsamer, wie das in der „Dunkelkurve“ auf Fig. 2. dargestellt ist. Der Abfall erklärt sich daraus, daß während der Elektrolyse neben Bi_2O_3 überwiegend BiO_2 gebildet wird, in welches noch Sauerstoff mit dem dem hohen Potential entsprechenden Druck eingepresst wird. Nach Stromöffnung entweicht dieser Sauerstoff und das BiO_2 geht — vermutlich unter Mitwirkung des Lokalelements $BiO_2 | \text{Lösung} | Pt$ mit Entladung weiteren Sauerstoffs an der Platinunterlage — in das niedere Oxyd Bi_2O_3 über. Daraus, daß das Potential nicht sprunghaft von einem Wert zu dem anderen übergeht, sondern kontinuierlich, muß man schließen, daß die beiden Oxyde, das höhere und das niedrigere, ineinander vollständig löslich sind. Sie bilden eine homogene Lösung, die je nach dem Mengenverhältnis der beiden Oxyde ein höheres oder tieferes Potential aufweist. Die Konzentration des höheren Oxydes an der Oberfläche der Schicht wird immer kleiner und darum sinkt das Potential kontinuierlich zu den tieferen Werten.

Bei den Messungen wurde zunächst das Dunkelpotential der Elektrode beobachtet, dann wurde sie belichtet und die dadurch verursachte Potentialänderung verfolgt. In einigen Minuten stellte sich ein Potential der belichteten Elektrode — das „Lichtpotential“ — ein. Darauf wurde wieder abgedunkelt, und das Potential näherte sich anfangs schneller, dann immer langsamer dem Dunkelpotential. Die Elektrode blieb also die ganze Zeit unbelichtet und wurde nur in den kurzen Zeiträumen während der Messungen des Lichtpotentials dem Lichte ausgesetzt.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß bei frisch hergestellten Elektroden, die ein hohes positives Dunkelpotential aufwiesen, dieses bei der Belichtung sank; das Lichtpotential lag also tiefer, als das

Tabelle 1.

Zeit n. d. Herst. Stunden	Dunkelpot. in Volt	Lichtpot. in Volt	Änder. d. Pot. (Potentialeff.)
1	1,548	1,522	— 0,026
2	1,514	1,490	— 0,024
3	1,494	1,474	— 0,020
4	1,480	1,466	— 0,014
5	1,470	1,466	— 0,004
9	1,447	1,465	+ 0,018
20	1,415	1,463	+ 0,048
120	1,325	1,463	+ 0,138

Dunkelpotential. Es war hier ein potentialerniedrigender Effekt des Lichtes vorhanden. Der Unterschied zwischen Dunkel- und Lichtpotential wurde mit der Zeit immer kleiner und verschwand in einigen Stunden, nachdem inzwischen das Dunkelpotential um einen bedeutenden Betrag gesunken war. Das Licht- und Dunkelpotential waren in diesem Zeitpunkt identisch und die Elektrode war lichtunempfindlich. Es wurde dann noch weiter ein Absinken des Dunkelpotentials beobachtet, während das Lichtpotential nunmehr höhere Werte als das Dunkelpotential annahm. Der Lichteffect änderte hier seine Richtung, wurde potentialerhöhend, und mit fortschreitender Zeit immer größer. Den zeitlichen Verlauf des Dunkel- und Lichtpotentials gibt die Dunkel- und Lichtkurve auf Fig. 2. und die Tabelle 1. an.¹⁾ Die Lichtkurve verläuft also anfangs unterhalb, dann oberhalb der Dunkelkurve. Die Größe des Effectes ist durch den Abstand der beiden Kurven gegeben. Fig. 3. stellt den Potentialverlauf während einer Belichtungsmessung dar, d. h. den Übergang vom Dunkel- zum Lichtpotential beim Belichten und darauf den Rückgang nach dem Abdunkeln. Fig. 3a stellt den Verlauf bei einem potentialerniedrigenden — und Fig. 3b bei einem potentialerhöhenden Effect dar.

Diese Erscheinungen kann man deuten, wenn man annimmt, daß die lichtempfindliche Schicht der Elektrode aus einem homogenen Gemisch von zwei verschiedenen Wismutoxyden — etwa aus BiO_2 und Bi_2O_3 — besteht und das Licht auf das höhere Oxyd — in diesem Falle BiO_2 — reduzierend wirkt. Das Potential der Elektrode ist von dem Mengenverhältnis der beiden Oxyde abhängig. Bei frischen Elektroden, wenn ihre Oberfläche noch viel von dem höheren Oxyd enthält, ist das Potential hoch, im Gebrauch wird es erniedrigt. Zunächst bei frischen Elektroden, also bei hohen Potentialen, wird im Licht die äusserste Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht reduziert, da sie noch dieses hohe Oxyd enthält. Das Potential der Elektrode ist durch den Sauerstoffdruck in der äusseren Oberfläche bestimmt und darum sinkt es auch, wenn die Oberfläche durch das Licht reduziert wird. Das Lichtpotential liegt hier tiefer, als das Dunkelpotential und der Effect ist potentialerniedrigend. Nach der Abstellung der Belichtung wird die Oberfläche durch den von innen nachgelieferten Sauerstoff wieder oxydiert

¹⁾ Es sei bemerkt, daß der in dem dargestellten Beispiel horizontale Verlauf der Lichtkurve relativ selten vorkommt. Er hängt von der Steilheit des Absinkens der Dunkelkurve ab. In den meisten Fällen sank auch das Lichtpotential mit der Zeit.

und es stellt sich das Dunkelpotential wieder her. Bei Elektroden, deren Herstellungszeit zurückliegt, ist die Reduktion der Oberfläche weiter fortgeschritten. Das Licht wirkt dann reduzierend auf die tiefer liegenden Schichten der Elektrode, welche noch das hohe Oxyd enthalten. Dadurch wird Sauerstoff frei, diffundiert an die Oberfläche und oxydiert sie. Es kommt so der potentialerhöhende Effekt zustande; das Potential steigt bei der Belichtung. Nach der Abdunkelung stellt sich wieder der alte Zustand durch die Abgabe des Sauerstoffs aus der Oberfläche her durch Wirkung des oben erwähnten Lokalelementes: Oberflächenschicht — Platin, und das Potential der Elektrode strebt dem Dunkelpotential zu.

Die hier beschriebenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den von E. Deneke erhaltenen. Von Frl. Deneke wurde noch die Abhängigkeit des Effektes von der Art des Elektrolyten und von der Konzentration untersucht. Als Elektrolyt wurden die 0,1 *n* Lösungen von KNO_3 , K_2SO_4 , KCl , KBr , KJ , $NaCl$, und $NaOH$ genommen. Der Effekt erwies sich dem Verlauf nach als vom Elektrolyten wie auch von der Konzentration im wesentlichen unabhängig. Um auch den Einfluß des Lösungsmittels zu prüfen, wurde statt Wasser abs. Alkohol als Lösungsmittel (von KNO_3) genommen. Der Effekt blieb aber vollkommen analog.

Ein merklicher Temperaturkoeffizient des Effektes wurde nicht gefunden.

Ferner hat E. Deneke die Lichtstärke variiert und es ergab sich, daß mit wachsender Lichtstärke sowohl der positive, wie auch der negative Effekt wächst. Es wurde auch die verschieden starke Wirkung des Lichtes von verschiedener Wellenlänge nachgewiesen. Die kürzeren Wellenlängen haben sich als die wirksameren herausgestellt.

Weitere Untersuchungen an Wismutoxydelektroden.

Untersuchungen, die im theoretischen Teil mitgeteilt werden, führten zu der Auffassung, daß für die Schnelligkeit des Absinkens der Elektrode von dem hohen Anfangspotential ein Lokalelement bestimmend sei, dessen eine Elektrode aus BiO_2 gebildet ist bzw. aus einem Gemisch der ineinander löslichen eine einzige Phase darstellenden Oxyde BiO_2 und Bi_2O_3 , und dessen andere Elektrode aus Trägermetall besteht, auf dem die Oxyde niedergeschlagen sind. Das Lokalelement würde in der Weise arbeiten, daß das Oxyd reduziert und Sauerstoff an dem Metall der Unterlage

entwickelt wird. Die Stromlieferung des Lokalelementes wird also begünstigt, wenn die Sauerstoffentwicklung am Trägermetall erleichtert, d. h. die Überspannung des Sauerstoffs verringert wird.

Eine untere Grenze dafür ist dadurch gegeben, daß die zur Herstellung der wirksamen Elektrode erforderliche elektrolytische Abscheidung des BiO_2 nur auf solchen Metallen möglich ist, bei denen die Überspannung des Sauerstoffs höher ist als die Entladungsspannung des BiO_2 , da ja sonst bei der Elektrolyse nur Sauerstoff entwickelt, aber kein BiO_2 abgeschieden würde.

Solches geschieht z. B. wenn man platinirtes Platin statt des blanken als Anode in einer Wismutnitratlösung anwendet. Unter sonst gleich gehaltenen Bedingungen entwickelt sich am platinirten Platin nur Sauerstoff und es gelingt nicht BiO_2 daran abzuschneiden.

Es wurden auch die Versuche mit verschiedenen anderen Metallen, die als Träger für die lichtempfindliche Wismutoxydschicht dienen, angestellt.

Bei der auf der Iridiumelektrode niedergeschlagenen Wismutoxydschicht zeigt sich ein ebensolcher Effekt wie bei einer Platinunterlage. Auf Iridium war aber, wie man aus Fig. 4 sieht, der Abfall der Dunkelkurve viel stärker, als bei Platin. Die Umkehr des Effektes von der potentialerniedrigenden in die potentialerhöhende Richtung setzte hier schon in etwa 40 Minuten ein (bei Platinunterlage etwa in 6 Stunden) und der potentialerhöhende Effekt erreichte nachher relativ hohe Werte.

Bei der in Wismutnitratlösung anodisch polarisierten Gold-elektrode war der Effekt sehr klein, sodaß man ihn mit den gebrauchten Meßinstrumenten kaum nachweisen konnte (etwa 0,001 Volt). Es war stets ein potentialerniedrigender Effekt zu beobachten, so daß das Lichtpotential dauernd unterhalb des Dunkelpotentials verlief. Auf dem Diagramm (Fig. 5 oberes Kurvenpaar) fallen die beiden Kurven: Licht- und Dunkelkurve für Gold beinahe zusammen. Man muß annehmen, daß bei anodischer Polarisation in Wismutnitratlösung sich auf dem Gold keine Wismutoxyde niederschlagen, sondern Goldoxyd sich bildet. Die Elektrode sah grau aus. Es wurde eine Goldelektrode in verdünnter Schwefelsäure elektrolytisch oxydiert und sie sah ebenso aus und verhielt sich so bei der Belichtung. Es ist also anzunehmen, daß in beiden Fällen ein lichtempfindliches Goldoxyd vorliegt. Die Lichtempfindlichkeit des Goldoxydes ist von Bose und Kochan¹⁾ gefunden und die hier gewonnenen Ergebnisse

¹⁾ E. Bose u. H. Kochan: Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 38 (1901) S. 28.

über ihre Lichtempfindlichkeit stehen mit denen von Bose und Kochan im Einklang.

Palladiumelektroden, in Wismutnitratlösung anodisch polarisiert, zeigten bei der Belichtung, wenn sie frisch waren, einen schwachen potentialerniedrigenden Effekt. Er ging mit der Zeit immer mehr zurück. Schließlich wurde er so klein, daß man ihn kaum nachweisen konnte (Fig. 5 untere Kurve). Licht- und Dunkelkurve fallen, wie bei Gold, fast zusammen. Man bemerkte dann nur kleine Unregelmäßigkeiten (Schwankungen) im Gange des Potentials bei dem Belichten, sodaß man sogar nicht erkennen konnte, ob der Effekt in die eine oder andere Richtung ging. Ob sich Spuren von Wismutoxyden auf Palladium niederschlugen, ist sehr zweifelhaft. Vermutlich bildete sich dabei nur Palladiumoxyd, wie bei Gold, denn eine vorher in Schwefelsäure oxydierte Palladiumelektrode verhielt sich ebenso, wie die in Wismutnitratlösung oxydierte.

Bei Versuchen mit Gold und Palladium handelt es sich wahrscheinlich um die Lichtempfindlichkeit des Gold- bzw. Palladiumoxydes, das Licht hat eine reduzierende Wirkung auf Gold- und Palladiumoxyd. Es bewirkt schnellere Abgabe des Sauerstoffs aus der Elektrode. Bei frischen Elektroden wird der von der Oberfläche abgegebene Sauerstoff von innen nachgeliefert und darum kehrt das Potential nach der Belichtung auf den ursprünglichen Wert zurück. Bei länger benutzten Elektroden, wo schon wenig Sauerstoff und wenig Oxyd vorhanden ist, kehrt das Potential nach der Belichtung nicht ganz zu dem alten Wert (Dunkelpotential) zurück, da nicht genügend Sauerstoff nachgeliefert werden kann. Bei den Elektroden, die vorher einige Stunden im Exsikkator im Wasserstrahlvakuum gestanden, und darum viel Sauerstoff verloren hatten, war der Effekt sehr klein.

Es wurde auch versucht, auf vielen anderen Metallen die Wismutoxydschicht elektrolytisch abzuscheiden und die Lichtempfindlichkeit nachzuweisen, es ist aber nicht gelungen. Dazu haben verschiedene Ursachen beigetragen: Bei manchen Metallen läßt sich nicht durch die anodische Polarisation in Wismutnitratlösung Wismutoxyd abscheiden. Es bildet sich nämlich auf der Anode nur Sauerstoff und kein Wismutoxyd. Die anderen Metalle, die relativ unedel sind, lösen sich bei der Elektrolyse auf ohne Abscheidung von Wismutoxyden. So löste sich bei der Elektrolyse Nickel, Aluminium und Kupfer auf. Das wurde durch Gewichtsabnahme der Elektroden und außerdem durch entsprechende Reagenzien nach-

gewiesen. Bei Nickel- und Kupferoxydelektroden konnte man nachher auch die charakteristische Verfärbung des Elektrolyten sehen. Eisenelektroden blieben zwar bei der Elektrolyse blank, dann aber, als man sie in die Küvette mit Kaliumnitratlösung eintauchte, um die Messungen vorzunehmen, bedeckten sie sich in einigen Stunden mit einer Oxydschicht und auch der Elektrolyt färbte sich braun.

Trotzdem wurde versucht, bei angewandten Nickel-, Aluminium-, Kupfer- und Eisenelektroden eine Lichtempfindlichkeit nachzuweisen, die etwa von evtl. abgeschiedenen kleinen Mengen von Wismutoxyd herrühren könnte. Bei keinem von diesen Metallen ist das gelungen.

Bei manchen anderen Elektroden haftete der Wismutoxydüberzug nicht fest: er schlug sich schuppenförmig nieder und blätterte bald ab. So war es bei der Bleielektrode, elektrolytisch oxydierten (formierten) Bleielektrode und bei der Kohlenelektrode. Auch bei diesen Elektroden wurde keinerlei Lichtempfindlichkeit gefunden.

Eine Tantalelektrode bedeckte sich bei der Elektrolyse mit einer Tantaloxydschicht, die so zusammenhängend und fest war, daß sie sehr bald den Stromdurchgang abspernte. Die Abscheidung von Wismutoxyden war in diesem Falle undenkbar.

Aus den Versuchen mit Platin und Iridium geht hervor, daß das Metall, welches als Unterlage für die lichtempfindliche Schicht von Wismutoxyden dient, einen Einfluß auf das Dunkel- und auch Lichtpotential der Elektrode ausübt. Bei Iridium sinkt das Dunkelpotential mit der Zeit schneller als bei Platin. Iridium hat eine kleinere Überspannung für Sauerstoff als Platin. An einer Iridiumelektrode entweicht daher der Sauerstoff leichter gasförmig. Deswegen wird auch bei Iridium schneller das Potential erreicht, (ungefähr 1,5 Volt) bei dem die Umkehr des Effektes von der einen in die andere (von der potentialerniedrigenden in die potentialerhöhende) Richtung erfolgt. Bei Iridium kommt die Umkehr des Effektes in etwa 40 Minuten nach der Herstellung der Elektrode, bei Platin erst nach 6 Stunden.

Potentialmessungen mit der Hilfselektrode.

Bei den beschriebenen Versuchen, in denen Dunkel- und Lichtkurven aufgenommen wurden, hatte man es nicht in der Hand das Dunkelpotential der Elektrode beliebig zu ändern. Es änderte

sich vielmehr von selbst, indem die Elektrode den Sauerstoff abgab. Um das Potential in bestimmten Grenzen variieren zu können, wurde in den Belichtungstrog noch eine Platinelektrode — die Hilfelektrode — hereingebracht. Durch diese und die lichtempfindliche Elektrode konnte man einen regulierbaren Strom durchleiten und so die lichtempfindliche Elektrode auf ein beliebiges Potential bringen. Dann wurde der polarisierende Strom unterbrochen und die Belichtungsversuche vorgenommen. Allerdings blieb das Potential nach dem Ausschalten des Polarisationsstromes nicht konstant, vielmehr ging die Polarisation etwas zurück und es mußte mit den Messungen gewartet werden, bis die Änderung des Potentials nur noch langsam erfolgte. Darum konnte man auf diese Weise das Potential, bei dem man messen konnte, nur in gewissen Grenzen variieren.

Als lichtempfindliche Elektrode wurde bei diesen Versuchen eine mit Wismutoxydschicht belegte Platinelektrode einige Zeit nach ihrer Herstellung verwendet, so daß ihr Dunkelpotential schon ziemlich niedrig war. Sie wurde zunächst durch kurzes Polarisieren im verdunkelten Belichtungstrog auf ein hohes Potential gebracht, darauf der polarisierende Strom abgeschaltet. Das Potential ging zurück und dabei wurden die Belichtungsversuche vorgenommen. Nachher wurde die Elektrode auf ein immer tieferes Anfangspotential polarisiert (Fig. 6) und so die Belichtungsmessungen bei den verschiedenen Potentialen, die man auf diese Weise erreichen konnte, durchgeführt.

Tabelle 2.

Zeit	Potent.	Behandlung	Zeit	Potent.	Behandlung
15 Min.	1,387	nicht pol.	71 Min.	1,350	Belicht.
16 "	1,892	polaris.	75 "	1,361	"
20 "	1,940	"	76 "	1,345	Abgedunk.
21 "	1,798	nicht pol.	80 "	1,327	"
40 "	1,466	" "	81 "	0,918	Polaris.
41 "	1,478	belichtet	85 "	0,783	"
45 "	1,478	"	86 "	0,939	nicht. pol.
46 "	1,444	abgedunk.	95 "	1,127	" "
50 "	1,413	"	96 "	1,228	belichtet
60 "	1,377	"	100 "	1,303	"
65 "	1,195	polaris.	101 "	1,278	abgedunk.
70 "	1,298	nicht pol.	105 "	1,248	"

Der Potentialgang während einer solchen Versuchsreihe ist in der Tabelle 2 und graphisch auf Fig. 6 dargestellt. Die Größe des Lichteffektes ist jedesmal mit einem Doppelpfeil eingezeichnet.

Diese Versuche ergaben, ebenso wie die früheren, daß die Größe des Effektes in der Hauptsache vom Potential der Elektrode abhängig ist und zwar in der Weise, daß mit sinkendem Potential der potentialerhöhende Effekt größer wurde. Messungen bei den höheren Potentialen waren nach dieser Methode nicht ausführbar, da das spontane, im Dunkeln erfolgende Absinken zu tieferen Potentialen zu rasch geschieht. Deshalb war es nicht möglich, so den potentialerniedrigenden Effekt des Lichtes, der wie wir früher gesehen haben, nur bei hohem Potential eintritt, wiederzugeben. Dagegen tritt für den potentialerhöhenden Effekt des Lichtes sehr deutlich hervor, daß dieser Effekt umso größer ist, je tiefer das Elektrodenpotential liegt, bei dem die Belichtung erfolgt.

Strommessungen.

Bei den folgenden Versuchen wurden bei konstant gehaltenem Potential die Stromänderungen, die durch das Licht an den Elektroden verursacht werden, untersucht. Die lichtempfindliche Elektrode wurde auf ein bestimmtes Potential polarisiert und während dessen belichtet; zugleich wurde die dadurch verursachte Änderung des polarisierenden Stromes (der Stromeffekt) beobachtet. Indem das Potential konstant gehalten wurde, wurde also der Potentialeffekt unterdrückt, um so einen reinen Stromeffekt zu bekommen. Die Elektrode wurde demnach dauernd — auch während der Belichtung — polarisiert, und dadurch konnte man viel höhere und tiefere Potentiale als bei den Potentialmessungen, erreichen. Der Stromeffekt wurde bei verschiedenen Potentialen der Elektrode gemessen und nachher in Abhängigkeit vom Potential aufgetragen. Ähnliche Versuche über den Becquereleffekt wurden an Kupferoxydelektroden von Goldmann und Brodsky (loc. cit.) und in der letzten Zeit auch von van Dijk¹⁾ ausgeführt.

Die Versuchsanordnung ist auf Fig. 7 dargestellt. Die Hilfselektrode (H. E.) befand sich in einem besonderen Gefäß, das durch einen Heber mit der Belichtungsküvette verbunden und ebenso wie diese mit 0,1 *n* Kaliumnitratlösung gefüllt war. Durch die Hilfselektrode und lichtempfindliche Elektrode (L. E.) wurde ein polari-

¹⁾ W. J. D. van Dijk, Z. f. phys. Chem. Bd. 120 (1926) S. 282.

sierender Strom geschickt. Die Polarisationsspannung konnte an der Meßbrücke (M_1) beliebig gewählt werden. Der polarisierende Strom wurde mit einem Edelmann-Spulengalvanometer (I_1) mit Spiegel und Skala gemessen. Die Empfindlichkeit des Instrumentes betrug etwa $2,8 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro 1 mm der Skala bei 120 cm Skalenentfernung. Diese Empfindlichkeit konnte um ein Vielfaches verringert werden mit Hilfe zweier regulierbarer Widerstände: eines vorgeschalteten und eines parallelgeschalteten (W_1 und W_2). Zwischen der lichtempfindlichen Elektrode und der Kalomel-Normalelektrode (KE) befand sich noch eine Meßbrücke (M_2) und ein Kapillarelektrometer als Nullinstrument (I_2). Mit diesem zweiten Kreise wurde das jeweilige Potential der Wismutoxydelektrode gegenüber demjenigen der Kalomelektrode gemessen. Die Kalomelektrode war 0,1 normal, es betrug also ihr Potential + 0,611 Volt in bezug auf die Lösung (+ 0,344 Volt in bezug auf die Wasserstoffelektrode). Die Potentiale wurden in bezug auf die Lösung berechnet. Die Spannung der Akkumulatoren (A_1 und A_2), die an die Meßbrücken angeschlossen waren, konnte jederzeit durch Vergleichen mit einem Weston-Normalelement (in Fig. 7 nicht eingezeichnet) kontrolliert werden. Es wurde — wie früher — mit einer 300 Watt-Pintsch-Hela Lampe in 20 cm Entfernung durch eine dazwischen geschaltete Alaunlösung belichtet. Außerdem war hier aber vor die Lampe noch ein Kondensator vorgeschaltet.

Bei den Versuchen wurde folgendermaßen verfahren: Mit der Meßbrücke (M_1) wurde ein bestimmter Polarisationsstrom einreguliert, wodurch die lichtempfindliche Elektrode auf ein beliebiges Potential gebracht werden konnte. Der Polarisationsstrom änderte sich mit der Zeit (obwohl die polarisierende Spannung unverändert blieb) und sobald er sich nahezu konstant eingestellt hatte, wurde belichtet. Dadurch wurde wiederum eine Änderung des Polarisationsstromes hervorgerufen und das Potential änderte sich um einen gewissen Betrag. Man wollte aber das Potential der Elektrode konstant halten und mußte daher den Polarisationsstrom noch mit der Meßbrücke (M_1) entsprechend ändern, so daß die Elektrode wieder auf ihr altes Potential kam. Der Unterschied zwischen den beiden Werten des Polarisationsstromes im Licht und im Dunkeln war der Stromeffekt des Lichtes. Es muß hier bemerkt werden, daß die Potentialänderungen, die durch das Licht verursacht wurden, bei dieser Versuchsanordnung im Gegensatz zu den früheren Versuchen sehr klein waren, da ja die beiden Elektroden, die belichtete und die Hilfelektrode, die ganze Zeit miteinander leitend verbun-

den waren. Die durch das Licht verursachten Potentialänderungen (Potentialeffekte) konnten sich also immer weitgehend ausgleichen, obgleich der Widerstand im ganzen Kreise etwa 21.000 Ohm betrug. Diesen Ausgleich vermittelte eben die durch das Licht verursachte Stromänderung. Der kleine Potentialeffekt, der hier entstand, verhielt sich ebenso wie der bei den Potentialmessungen, war also bei hohen Elektrodenpotentialen potentialerniedrigend, bei tieferen potentialerhöhend. Er wurde bei Strommessungen durch Nachregulieren des Polarisationsstromes zum Verschwinden gebracht.

Die Polarisationsspannung wurde wiederum variiert, und so der Stromeffekt bei verschiedenen Elektrodenpotentialen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 3 und graphisch auf Fig. 8a und 8b zu sehen.

Tabelle 3.

Potent. Volt	Der polarisierende Strom		Differenz- Stromeffekt
	Im Dunkeln	Im Licht	
2,037	— 26,4	$\cdot 10^{-6}$ Amp.	— 34,0
			$\cdot 10^{-6}$ Amp.
2,024	— 17,0	" "	— 21,9
1,945	— 6,4	" "	— 7,56
1,759	— 0,96	" "	— 1,46
1,519	+ 0,019	" "	+ 0,189
1,213	+ 0,08	" "	+ 0,43
0,860	+ 0,17	" "	+ 0,45
0,520	+ 0,90	" "	+ 1,13
0,235	+ 6,1	" "	+ 6,9
0,100	+ 33,0	" "	+ 35,5
0,040	+ 63,0	" "	+ 69,2

Die den Verlauf des Stromeffektes darstellende Kurve wurde von Goldmann u. Brodsky bei ihren Versuchen an Kupferoxydelektroden die lichtelektrische charakteristische Kurve genannt. Auf der Abszisse sind die Potentiale der Elektrode, auf der Ordinate die entsprechenden Stromstärken aufgetragen. Die gestrichelte Kurve stellt den Polarisationsstrom im Dunkeln, die punktierte den im Licht dar, die ausgezogene die Änderung dieses Stromes beim Belichten der Elektrode (den Stromeffekt). Um den Stromeffekt zu ermitteln, muß man von dem Polarisationsstrom im Lichte den Polarisationsstrom im Dunkeln für ein bestimmtes Potential subtrahieren. Die Richtung des Stromes von der Lösung in die lichtempfindliche Elektrode wird als positiv bezeichnet. Durch den positiven Strom wird also die Elektrode kathodisch polarisiert.

Die beiden Kurven der Fig. 8 a und 8 b schneiden die Abszissenachse bei demselben Wert; die beiden Ströme, Polarisationsstrom und der durch die Belichtung hervorgerufene Strom (Stromeffekt), haben immer dieselbe Richtung und wechseln sie bei demselben Potential. Da die beiden Ströme immer dieselbe Richtung haben, ist also der Polarisationsstrom im Lichte stets größer als der im Dunkeln.

Der Stromeffekt bei diesen Versuchen verhielt sich analog den Änderungen des Potentials (dem Potentialeffekte) bei früheren Potentialmessungen: Bei hohen Potentialen war er negativ (der Potentialeffekt potentialerniedrigend), mit sinkendem Potential wurde er immer kleiner, um bei etwa 1,5 bis 1,6 Volt den Wert Null zu erreichen, dem Verschwinden der Potentialänderung entsprechend. Unterhalb 1,5 Volt wurde er bei immer tieferen Potentialen immer größer, dann aber, nach tieferen Potentialen zu, blieb er ungefähr konstant. Unterhalb 0,2 Volt fing der Stromeffekt an, in positiver Richtung rapider zu steigen und erreichte bei 0 Volt $1,5 \cdot 10^{-5}$ Amp. In diesem Gebiet wurden die Wismutoxyde auf der Elektrode mit der Zeit zerstört, indem sie energisch reduziert wurden. Das erschwerte in hohem Maße die Messungen. Außerdem war hier zur Aufrechterhaltung des tiefen Potentials ein sehr hoher kathodischer Polarisationsstrom nötig. Je größer er war, desto schwieriger war es, seine kleinen Änderungen, die durch das Belichten hervorgerufen wurden (Stromeffekte) nachzuweisen.

Diese Stromeffekte kommen ebenso zustande, wie die Potentialeffekte. Bei hohen Potentialen, wo die Elektrode anodisch polarisiert wird, enthält die Oberfläche der Elektrode ein hohes Wismutoxyd (BiO_2). Bei der Belichtung wird es reduziert und das Potential sinkt. Damit nun die Elektrode auf demselben Potential bleibe, muß die Stromänderung in negativer Richtung erfolgen, d. h. der Elektrode müssen mehr negative Ladungen zugeführt werden, sie muß also stärker oxydiert werden. Der Stromeffekt ist hier negativ. Bei den Potentialen unterhalb 1,5 Volt, wo die kathodische Polarisation einsetzt, enthält die Oberfläche der Elektrode kein hohes leicht reduzierbares Wismutoxyd mehr. Darum werden hier im Lichte die tieferen Schichten, welche dieses Oxyd noch enthalten, reduziert. Der dadurch freiwerdende Sauerstoff gelangt an die Oberfläche, oxydiert sie teilweise, und verursacht einen schwachen Stromeffekt. Dessen Richtung aber ist positiv, also umgekehrt wie vorhin. Hier muß zur Konstanterhaltung des Elektrodenpotentials der Überschuß des Sauerstoffs von der Oberfläche durch den Strom

wegtransportiert werden. Bei den Potentialen unterhalb 0,2 Volt setzt eine gänzliche Zersetzung (Reduktion) der Wismutoxyde ein. Durch das Licht wird diese Zersetzung beschleunigt, und demnach die Diffusion des Sauerstoffs von den inneren Schichten an die Oberfläche gefördert. Die Aufrechterhaltung des Elektrodenpotentials bei der Belichtung erfordert also in diesem Potentialgebiet einen beschleunigten Abtransport des aus dem inneren an die Oberfläche gelangenden Sauerstoffs. Der positive, d. h. der Elektrode positive Ladungen zuführende Stromeffekt ist bei diesen tiefen Potentialen viel grösser als bei den Potentialen zwischen 0,2 und 1,5 Volt.

Strommessungen in verschiedenen Spektralbereichen. Quanten- und Energieausbeute.

Um die Frage nach der Abhängigkeit des Effektes von den verschiedenen Farben (Wellenlängen) des Lichtes beantworten zu können, wurden die Stromeffekte für verschiedene Potentiale und bei verschiedenen vorgeschalteten Lichtfiltern aufgenommen. Zur Verwendung von Filtern hat man sich trotz ihrer Mängel entschliessen müssen, da ein genügend starker Monochromator nicht zur Verfügung stand. Der Effekt war ja bei den benutzten Belichtungsstärken (von rund 25.000 Meterkerzen) sehr klein, sodaß man ihn mit den angewendeten Instrumenten nur eben noch gut verfolgen konnte. Bei einem Monochromator sind die Lichtintensitäten gewöhnlich viel kleiner, sodaß sie kaum zur Ausbildung eines meßbaren Effektes ausreichen würden. Es wurden ein Satz Monochromatischer Filter von Fuess und zwei Filter der Lifa: Nr. 373 (grün) und Nr. 209 (blau) angewandt.

Die Kurven der Abhängigkeit des Stromeffektes vom Potential waren für alle Filter der Gestalt nach ähnlich und dabei etwa von derselben Form, wie die mit weißem Licht gewonnene Kurve der Fig. 8. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Die hier dargestellten Werte für verschiedene Filter bzw. Wellenlängen darf man nicht ohne weiteres miteinander vergleichen. Vielmehr muß man, wenn man den Effekt auf gleiche absorbierte Energiemengen oder gleiche Anzahl absorbierter Quanten des Lichtes von verschiedenen Wellenlängen beziehen will, noch folgendes berücksichtigen:

Tabelle 4.

Filter	Farbe	Optischer Schwerp. in <i>mμ</i> .	Größe des Effektes in (10^{-9} Amp.) bei dem Potential der Elektrode:			
			1,8 Volt	1,6 Volt	1,3 Volt	0,1 Volt
Fuess a	rot	680	— 188	— 23	3,62	2100
" b	"	670	— 41	— 6	5,77	4600
" c	orange	600	— 11	— 2	sehr klein	2500
" d	gelb	580	— 41	— 14	1,00	2000
" e	grün	540	— 83	— 20	1,1	1000
" f	blau	490	— 22	— 10	4,67	— 1400
" g	violett	450	— 98	— 38	3,88	— 350
Lifa 373	grün	540	— 44	— 5	1,75	— 3500
" 209	blau	470	— 32	— 4	1,77	— 2600

1. Man muß die spektrale Intensitätsverteilung der benutzten Lichtquelle angeben.

2. Verschiedene Filter lassen ungleiche Bruchteile der auf-fallenden Strahlung durch.

3. Die lichtempfindliche Elektrode absorbiert verschiedene Wellenlängenbereiche verschieden stark. Man muß also auch die Absorptionspektren der Filter und der Elektrode kennen.

1. Als Lichtquelle wurde eine Pintsch-Hela Lampe von 300 Watt (220 Volt) gebraucht. Nach den Angaben, die sich in der Literatur¹⁾ befinden, liefert eine gasgefüllte Wolframglühlampe von dieser Leistung eine Strahlung von solcher Intensitätsverteilung, die der Intensitätsverteilung eines schwarzen Körpers von 2850° abs. entspricht. Daraus läßt sich die Strahlungsverteilung nach der Planck'schen Formel berechnen, jedoch genügt in diesem Falle die vereinfachte Formel von Wien: Es ist nämlich nach Wien die Strahlungsintensität in Watt/cm² der Wellenlänge λ eines schwarzen Körpers von der Temperatur T :

$$E_{\lambda T} = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

$$c_1 = 5,87 \cdot 10^{-13} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^2; \quad c_2 = 1,43 \text{ cm} \cdot \text{Grad.}$$

Die Rechnung ergibt für den schwarzen Körper bei 2850° abs. für das sichtbare Gebiet die Werte, die in der Tabelle 5 bzw. in der Kurve auf Fig. 9 dargestellt sind.

¹⁾ E. Lax u. M. Pirani: „Leuchtdichte u. Strahlung des schwarzen Körpers“ und „Leistungsaufnahme d. Strahlung“ im Handbuch der Phys. v. Geiger u. Scheel Bd. 19.

Tabelle 5.

λ in $m\mu$	Intens. in Watt/cm ³
800	6,72 · 10 ⁵
700	5,28 · 10 ⁵
600	3,54 · 10 ⁵
500	1,55 · 10 ⁵
400	3,4 · 10 ⁴
300	2,32 · 10 ³

Die maximale Strahlungsintensität liegt also noch im Ultrarot ungefähr bei $\lambda = 1000 m\mu$. Die Gesamtstrahlung der Lampe wurde noch mit einer Thermosäule gemessen und ergab sich etwa zu 256 Watt.

2. Die spektrale Durchlässigkeit der Filter wurde auf photographischem Wege gemessen. Mit einem Gitterspektrographen wurde zunächst das kontinuierliche Spektrum 1. Ordnung der bei den Versuchen benutzten 300 Watt-Lampe auf eine Platte geworfen und photographiert. Dann wurde auf derselben Platte darunter das Spektrum der Lampe bei vorgeschaltetem Filter unter Beibehaltung von derselben Belichtungszeit, Entfernung der Lichtquelle usw. aufgenommen. Schließlich wurde noch das Spektrum einer Quecksilberquarzlampe photographiert. Diese drei Spektrumaufnahmen befanden sich übereinander auf einer Platte sodaß die entsprechenden Wellenlängen übereinander standen. Die Wellenlängen konnten auf Grund der bekannten Linien im Quecksilberspektrum durch Interpolation bestimmt werden. Es mußten nachher die Schwärzungen bei dem kontinuierlichen und gefilterten Spektrum für verschiedene Wellenlängen bestimmt werden. Zu diesem Zweck brauchte man eine Schwärzungsskala (Schwärzungskurve, Plattencharakteristik). Eine solche wurde mit einem Röhrenphotometer aufgenommen. Auf diese Weise bekam man auf der Platte einzelne Felder, deren Schwärzungen den Belichtungsintensitäten 1, 2, 4 . . . usw. entsprachen. Jede folgende Intensität war doppelt so stark wie die vorhergehende.

Alle diese Aufnahmen — die Spektre sowie die Photometeraufnahme — wurden auf Agfa-panchromatischen Platten gemacht und zwar mit derselben Emulsion. Sie wurden auch alle gleichzeitig und gleichlange im selben verdünnten Entwickler entwickelt (Standentwicklung), um möglichst vergleichbare Werte zu bekommen.

3. Das Absorptionsspektrum der lichtempfindlichen Schicht der Elektrode wurde ebenfalls mit der photographischen Methode ermittelt. Hier wurde aber das von der Elektrode (beinahe senkrecht) reflektierte Licht einer Lampe in Betracht gezogen. Zum Vergleich wurde das Spektrum des von der Platinoberfläche ohne Schicht reflektierten Lichtes aufgenommen. Die Reflexionsverhältnisse bei einer Platinoberfläche sind bekannt, und so wurde durch Vergleichen der beiden Spektren das Absorptionsspektrum der Wismutoxydoberfläche berechnet. Dieses Spektrum ist in Tabelle 7 sowie auf Fig. 11 dargestellt.

Tabelle 7.

Wellenlänge	Absorption	Wellenlänge	Absorption
750 $m\mu$	80%	550 $m\mu$	40%
700 "	72%	500 "	55%
650 "	40%	450 "	67%
600 "	36%	400 "	75%

Aus diesen Angaben: 1) spektrale Strahlungsverteilung der Lampe, 2) Durchlässigkeit der Filter und 3) Absorptionsspektrum der Elektrode lassen sich unter Berücksichtigung der Größe der Elektrode ($0,8 \text{ cm}^2$) die bei der Belichtung absorbierten Energiemengen bzw. die Anzahl der absorbierten Quanten berechnen. Das wurde auch für jedes Filter gemacht. Für das weiße Licht wurde die auffallende Energiemenge außerdem auch mit einer Thermosäule gemessen.

Bei den letzten Belichtungsversuchen wurde der bei Anwendung von verschiedenen Filtern erzeugte Stromeffekt gemessen. Er ist der Anzahl der durch das Licht ausgelösten elektrischen Elementarladungen (Elektronen, Ionen) proportional und diese Anzahl läßt sich leicht berechnen. Andererseits ist die Zahl der Quanten, die dabei absorbiert wurde, auch bekannt, und so läßt sich die Quantenausbeute des Effektes berechnen. Wenn nämlich e die Anzahl der ausgelösten elektrischen Elementarladungen und n die Anzahl der absorbierten Quanten bedeutet, dann ist die Quantenausbeute: ε

$$\varepsilon = \frac{e}{n}.$$

Tabelle 8.

Filter	λ in $m\mu$	Pro Sekunde absorb.		Stromeffekt bei d. Potent. 1,3 Volt.	
		Energie	Quanten	Elementarl. Quantenausb. pro sec.	
Fuess a	680	17400 erg	$6,01 \cdot 10^{15}$	$2,27 \cdot 10^{10}$	$3,78 \cdot 10^{-6}$
„ b	670	21300 „	$7,24 \cdot 10^{15}$	$3,62 \cdot 10^{10}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
„ d	580	1420 „	$0,418 \cdot 10^{15}$	$0,628 \cdot 10^{10}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$
„ e	540	853 „	$0,234 \cdot 10^{15}$	$0,692 \cdot 10^{10}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$
„ f	490	1550 „	$0,388 \cdot 10^{15}$	$2,93 \cdot 10^{10}$	$7,56 \cdot 10^{-5}$
„ g	450	636 „	$0,145 \cdot 10^{15}$	$2,44 \cdot 10^{10}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$
Lifa 373	540	2520 „	$0,693 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$
„ 209	470	490 „	$0,118 \cdot 10^{15}$	$1,11 \cdot 10^{10}$	$9,40 \cdot 10^{-5}$

Diese berechnete Quantenausbeute für den Effekt bei mittleren Potentialen in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in der Tabelle 8 und auf Fig. 12 dargestellt. Auf der Abszisse sind die Wellenlängen aufgetragen und auf der Ordinate die Quantenausbeute. Man sieht, daß die Quantenausbeute in dem untersuchten Spektralgebiet mit der abnehmenden Wellenlänge wächst, besonders rasch bei den kurzen Wellen. Immerhin ist sie hier noch sehr gering. Der Effekt kommt durch die photochemische Reduktion der tiefer liegenden Wismutoxyde zustande. Die Reduktionswirkung ist danach für längere Wellenlängen sehr klein und von etwa 550 $m\mu$ ab wächst sie mit abnehmender Wellenlänge sehr stark an. Der Verlauf der Kurve, d. h. die Beziehung zwischen Wellenlänge und Quantenausbeute entspricht also, ebenso wie beim äusseren photoelektrischen Effekt, nicht demjenigen, der bei Gültigkeit des Quantenäquivalents gefordert werden müßte. Es steigt vielmehr wie beim äusseren photoelektrischen Effekt die Quantenausbeute mit abnehmender Wellenlänge stark an. Es scheint damit eine Hindeutung darauf gegeben zu sein, daß der primäre Vorgang beim Becquerel-effekt als Analogon zum photoelektrischen Effekt aufzufassen ist. Es sei hier bemerkt, daß Goldmann¹⁾ den lichtelektrischen Effekt zur Deutung des Becquerel-effektes an Kupferoxydelektroden herangezogen hat. Gudden²⁾ nimmt auch — wenigstens in manchen Fällen, nämlich bei den Elektroden aus Halogeniden, Oxyden und bei Selen — an, daß die lichtelektrische Wirkung die Ursache des Becquerel-effektes ist.

¹⁾ Goldmann und Brodsky: Ann. d. Phys. Bd. 44 H. 14.

²⁾ B. Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin. 1928 (J. Springer).

Für den Stromeffekt bei höher liegenden Potentialen, wo er hohe negative — und bei tieferen Potentialen, wo er hohe positive Werte annimmt, ergaben sich keine solchen einfachen Kurven für die Quantenausbeute; dieser Effekt ist dort auch nicht so gut reproduzierbar, weswegen hier von der Angabe dieser Kurven abgesehen wurde.

Um auch einen Anhalt für die Energieausbeute zu bekommen, wurde zum Schluß noch folgende Rechnung durchgeführt. Es ist:

$$\text{Energieausbeute} = \frac{\text{Durch den Effekt gelieferte elektr. Energ.}}{\text{Absorbierte Lichtenergie}}$$

Die von dem Effekt pro Zeiteinheit geleistete Energie ist gleich: Stromeffekt \times Potentialeffekt und darum muß man hier den Potentialeffekt (Potentialänderung der Elektrode durch das Belichten) berücksichtigen. Es waren beim mittleren Potential der Elektrode: Stromeffekt = $3 \cdot 10^{-7}$ A. Potentialeffekt = $5 \cdot 10^{-2}$ Volt und Leistung der absorbierten Lichtenergie rund $1,55 \cdot 10^{-2}$ Watt.

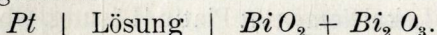
$$\text{Die Energieausbeute} = \frac{3 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,55 \cdot 10^{-2}} = 9,7 \cdot 10^{-7}$$

Es wurde also etwa ein Millionstel der absorbierten Energie zur Ausbildung des Effektes verbraucht. Bei höheren und bei tieferen Potentialen ergab die Rechnung Werte von derselben Größenordnung. Für die bei Benutzung von Filtern beobachteten Effekte konnte die Energieausbeute nicht berechnet werden, da hier die durch das Licht verursachten Potentialänderungen sehr klein, die abgelesenen Werte als mit großen Fehlern behaftet waren.

Deutungsversuch.

Der Becquereffekt, d. h. also die Potential- und Stromänderung bei der Belichtung einer Elektrode mit lichtempfindlicher Schicht der Wismutoxyde, ist verschieden je nach dem Potential der Elektrode. Die lichtempfindliche Schicht besteht aus einem homogenen System von Wismuttetroxyd (BiO_2) und seinen Reduktionsprodukten, hauptsächlich Wismuttrioxyd (Bi_2O_3). Das Potential der Elektrode ist höher oder tiefer, je nachdem ob mehr BiO_2 oder Bi_2O_3 in der Oberfläche der Schicht vorhanden ist. Anfangs, bei frisch hergestellten Elektroden, ist an der Oberfläche noch viel BiO_2 vorhanden. Das bewirkt ein hohes Potential der Elektrode. Mit der Zeit wird Wismuttetroxyd — an der Oberfläche

reduziert. Diese Reduktion der Oberfläche kommt zustande, indem ein Lokalelement zwischen der Oberflächenschicht und dem — weniger Sauerstoff enthaltenden Platin — wirkt. (An den Stellen, wo die Wismutoxydschicht nicht ganz die Platinunterlage bedeckt). Schematisch dargestellt:



Dieses Element betätigt sich so, daß in der Oberfläche Wismuttetroxyd zu Wismuttrioxyd reduziert wird, wobei der Sauerstoff an dem Metall der Unterlage entladen wird. Dadurch entsteht der spontane Abfall des Potentials der Elektrode. Da die beiden Oxyde des Wismuts: BiO_2 und Bi_2O_3 eine homogene Lösung bilden, findet eine stetige und langsame Potentialabnahme statt. Der lichtempfindliche Bestandteil ist BiO_2 . Es wird durch das Licht zu Bi_2O_3 reduziert. Der Effekt bei der Belichtung ist darum verschieden, je nachdem an der Oberfläche viel BiO_2 vorhanden ist oder wenig, d. h. ob die Elektrode ein höheres oder tieferes Potential aufweist. In dieser Hinsicht kann man drei Potentialgebiete unterscheiden, in welchem der Effekt sich verschieden gestaltet: 1) Gebiet der hohen Potentiale, oberhalb 1,5 Volt, 2) Mittlere Potentiale zwischen 1,5 und 0,2 Volt und 3) Tiefe Potentiale unterhalb 0,2 Volt. Die Effekte in diesen drei Gebieten kommen getrennt zur Diskussion. Die Reduktionswirkung des Lichtes wächst bei Übergang zu immer kürzeren Wellenlängen stark an.

Ferner muß man bei dem Becquereleffekt unterscheiden zwischen den Potentialänderungen, die durch die Belichtung hervorgerufen werden, und Stromänderungen (wenn die Elektrode mit einer anderen leitend verbunden ist). Diese beiden Erscheinungen sind voneinander abhängig. Sie wurden hier — der größeren Übersichtlichkeit halber — voneinander getrennt untersucht. Zunächst bei den Potentialmessungen, wurden die Potentialänderungen untersucht, während der Strom auf dem Nullwert gehalten wurde, also kein Strom durch die Elektrode ging. Umgekehrt bei den Strommessungen. Dort wurde durch die lichtempfindliche Elektrode und eine Hilfelektrode ein polarisierender Strom geschickt, wodurch der Elektrode ein bestimmtes Potential aufgezwungen wurde. Bei der Belichtung änderte sich der Strom und das Potential. Die Potentialänderung wurde durch das Nachregulieren des Stromes zum Verschwinden gebracht, das Potential also auf der gleichen Höhe gehalten und nur die Stromänderungen (Stromeffekte) gemessen.

Im Gebiet der hohen Potentiale (über 1,5 Volt) enthält die Oberfläche der Elektrode viel Wismuttetroxyd. Diese ho-

hen Potentiale werden bei den Potentialmessungen dadurch erreicht, daß die Elektrode vorher stark anodisch polarisiert wird. Nach dem Abschalten des polarisierenden Stromes sinkt das Potential, indem in der Oberfläche das BiO_2 (mit dem höheren Potential) immer mehr zu Bi_2O_3 reduziert wird. Das geschieht durch Betätigung der (oben erwähnten) Lokalelemente: Platin | Lösung | Oberflächenschicht, welche in der Richtung arbeiten, daß die Oberflächenschicht reduziert wird und der Sauerstoff sich am Platin (oder wenn ein anderes Trägermetall verwendet wird — an diesem) niederschlägt. Wenn jetzt die Elektrode belichtet wird, wird das auf der Oberfläche vorhandene BiO_2 stärker zu Bi_2O_3 reduziert, der Sauerstoff wird in die Lösung abgegeben, und dadurch wird ein rascherer Abfall des Potentials verursacht. Nach dem Abdunkeln geht die Wirkung des Lokalelementes Platin — Oberfläche in anderer Richtung, indem der Sauerstoff vom Platin — welches jetzt einen größeren Sauerstoffdruck aufweist als die Oberfläche — an die Oberfläche abgegeben wird. Teilweise wird der Sauerstoff auch aus den inneren Schichten des Wismutoxydüberzuges nachgeliefert. Das geht solange, bis der alte Zustand, das Dunkelpotential wieder hergestellt ist. In Fig. 3 a sieht man den Potentialgang: Ein Absinken beim Belichten und darauf beim Abdunkeln ein Wiederansteigen. Das Potential der belichteten Elektrode liegt unterhalb desjenigen der unbelichteten; der Effekt ist also potentialerniedrigend. Das sind die Vorgänge bei den Potentialmessungen. Bei den Strommessungen dagegen wird die Elektrode dauernd anodisch polarisiert und dadurch auf den hohen Potentialen gehalten. Durch die Betätigung der Lokalelemente Platin-Oberflächenschicht wird zwar dauernd Sauerstoff aus der Elektrode abgegeben, es wird aber stets dieselbe Menge durch den polarisierenden Strom nachgeliefert. Es bildet sich so ein stationärer Zustand zwischen dem sich entfernenden und nachgelieferten Sauerstoff. Der Sauerstoffdruck der Elektrode bleibt konstant und somit auch das Potential. Wenn jetzt die Elektrode belichtet wird, wird ihre Oberfläche reduziert. Dadurch würde das Potential sinken. Dieses Sinken wird verhindert und der ursprüngliche Zustand wird festgehalten, indem der Strom so nachreguliert (in diesem Falle vergrößert) wird, daß einer erhöhten Abgabe des Sauerstoffs eine entsprechend erhöhte Nachlieferung entgegenwirkt. Hier werden also — im Gegensatz zu den Potentialmessungen — die Stromänderungen beobachtet und die Potentiale konstant gehalten. Der Unterschied des Polarisationsstromes im Licht und im Dunkeln beim Konstanthalten des Elektrodenpoten-

tials wird der Stromeffekt des Lichtes genannt. Der Effekt ist in diesem Fall anodisch (Vergrößerung der anodischen Polarisation), hat also negative Richtung.

Der mittlere Potentialbereich (1,5 bis 0,2 Volt) wird bei den Potentialmessungen dadurch erreicht, daß die Oberfläche der Elektrode durch die Wirkung der Lokalelemente zwischen der Oberfläche und dem Platin mit der Zeit weiter reduziert wird, so daß das Potential der Elektrode unterhalb 1,5 Volt sinkt. An der Oberfläche der Elektrode ist dann bereits wenig Wismuttetroxyd vorhanden (da es schon zum größten Teil zu Wismuttrioxyd reduziert ist), wohl aber findet man es noch in den tiefer liegenden Schichten. Das Licht wirkt reduzierend nur auf das lichtempfindliche Wismuttetroxyd (BiO_2) und darum werden jetzt bei der Belichtung die tiefer liegenden Schichten reduziert. Der dadurch freigewordene Sauerstoff diffundiert teilweise an die Oberfläche, oxydiert diese und verursacht somit eine Potentialerhöhung der Elektrode. (Diese Potentialerhöhung wird nach Abbruch der Belichtung wieder durch die Wirkung des Lokalelements Platin-Oberflächenschicht rückgängig gemacht). So kommt diese scheinbare Oxydationswirkung des Lichtes zustande. Die Oxydation kann nicht höher fortschreiten als bis zu dem Potential von etwa 1,5 Volt, wo der Lichteffect von einem potentialerniedrigenden in einen potentialerhöhenden übergeht. Oberhalb 1,5 Volt würde nämlich die Oberfläche bereits soweit oxydiert sein, daß das Licht auf diese reduzierend, also potentialerniedrigend wirken müßte. Im Falle, daß bei einer Versuchsreihe öfters dieser maximale Wert der Potentialerhöhung erreicht wird, kommt der horizontale Verlauf der „Lichtkurve“ bei dem potentialerhöhenden Effekt zustande (wie auf Fig. 2 dargestellt). Bei den Strommessungen im mittleren Potentialbereich wird die Elektrode schwach kathodisch polarisiert. Sie enthält nämlich — besonders im Innern des Wismutoxydbeschlages — immer noch verhältnismässig viel des BiO_2 . Es entsteht eine andere Art der Lokalelemente nämlich: Innere Schichten des Wismutoxydbelages, die reich an BiO_2 sind [Lösung], äussere Schicht des Belages, die hauptsächlich aus Bi_2O_3 besteht. Diese Lokalelemente arbeiten in dem Sinne, daß die inneren Schichten langsam reduziert, die äusseren oxydiert werden. Um diese Wirkung zu kompensieren, also um die Elektrode auf irgendeinem Potential in diesem Bereich konstant zu halten, muß dieser Oxydationswirkung durch einen kathodisch polarisierenden Strom entgegengewirkt werden. Bei der Belichtung wirkt das Licht — wie bei den Potential-

messungen — reduzierend auf die tiefer liegenden Oxydschichten, und durch den freiwerdenden Sauerstoff wird die Oberfläche stärker oxydiert. Bei den Potentialmessungen erhöht sich dadurch das Potential der Elektrode, hier aber vergrößert sich der kathodisch polarisierende Strom (zum Teil von selbst, zum Teil durch Nachregulieren), sodaß die Elektrode auf demselben Potential bleibt. Der Stromeffekt ist hier kathodisch, also ungefähr wie bei den höheren Potentialen. Diese Stromänderungen (Stromeffekte) sind hier sehr klein (etwa $3 \cdot 10^{-7}$ Amp. bei intensiver Bestrahlung), viel kleiner als die Stromeffekte bei den höheren Potentialen (etwa 10^{-5} Amp.), da hier das Licht auf die inneren Schichten reduzierend und erst dadurch sekundär auf die Oberfläche oxydierend wirkt, während bei hohen Potentialen direkt die Oberfläche reduziert wird. Im mittleren Potentialgebiet läßt sich der Gang der Quantenausbeute (Verhältnis: Stromeffekt pro absorbierte Quantenzahl) in Abhängigkeit von der Wellenlänge feststellen. Die Quantenausbeute steigt, je weiter man in das Gebiet der kürzeren Wellenlängen kommt, anfangs langsam, dann, von etwa $550 \mu\mu$ an, sehr schnell. Das entspricht der höheren photochemischen Wirksamkeit der kurzwelligen Strahlen bei der Reduktion von BiO_2 .

Das Gebiet der tiefen Potentiale, unterhalb 0,2 Volt kann nur bei dauernder und starker kathodischer Polarisation erreicht werden, denn sobald man den Strom abschaltet, steigt sogleich das Potential der Elektrode. Die Elektrode enthält nämlich verhältnismäßig viel Sauerstoff, und bei diesen Potentialen werden die letzten Anteile des Wismuttetroxydes und anderer Wismutoxyde energisch reduziert und zerstört. Darum können bei diesen tiefen Potentialen nur Strommessungen und keine Potentialmessungen vorgenommen werden. Die lichtempfindliche Schicht ist im ständigen Abbau begriffen. Es diffundiert der Sauerstoff an die Oberfläche, wo er sofort reduziert wird. Bei der Belichtung wird diese Diffusion (durch Erwärmung) gefördert und die Reduktion vergrößert. Dadurch steigt der reduzierende Polarisationsstrom. Der Stromeffekt ist kathodisch und viel stärker als bei den mittleren Potentialen, entsprechend einer durch den polarisierenden Strom bedingten viel stärkeren Reduktion.

Wie man bei allen diesen Versuchen gesehen hat, wird der spontane Abfall des Potentials der Wismutoxydelektrode im Dunkeln durch die Wirkung der Lokalelemente: Oberfläche der Wismutoxydschicht |Lösung| Trägermetall (Metall, auf welchem die Wismutoxydschicht niedergeschlagen ist) verursacht. Die Oberflä-

schicht wird reduziert (BiO_2 an der Oberfläche wandelt sich in Bi_2O_3 um), und der Sauerstoff wird am Trägermetall entladen. Je leichter sich Sauerstoff an dem Metall elektrolytisch entladen läßt, je geringer also die Überspannung für die Entladung des Sauerstoffs für das betreffende Metall ist, desto schneller schreitet der Reduktionsvorgang der Oberfläche vor sich und desto schneller sinkt das Potential der Elektrode, das ja durch die Oxydationsstufe der Oberfläche bedingt ist. Dadurch wird das Dunkelpotential beeinflusst, sodaß es bei den Metallen mit größerer Überspannung des Sauerstoffs langsamer sinkt, also auch längere Zeit bei den hohen Potentialen verbleibt, als bei solchen mit kleinerer Überspannung. Die Größe und die Richtung des Effektes sind, in früher beschriebener Weise, vom Potential abhängig und dadurch auch vom Metall auf welchem die Schicht niedergeschlagen ist. Bei Metallen, die größere Überspannung des Sauerstoffs aufweisen (wie Platin), hält sich das hohe Potential und dadurch auch der potentialerniedrigende Potentialeffekt länger, als bei solchen mit kleinerer Überspannung (z. B. Iridium).

Zusammenfassung.

1. Der lichtempfindliche Bestandteil der Wismutoxydelektrode, das Wismuttetroxyd (BiO_2), das auf einer unlöslichen Anode elektrolytisch niedergeschlagen ist, erweist sich als Elektrode von hohem Sauerstoffdruck. Die Beständigkeit des Wismuttetroxydes und damit das Potential der Elektrode ist abhängig von der Natur des Trägermetalls, was auf die Wirkung von Lokalelementen zurückgeführt werden konnte. Die Beständigkeit ist umso geringer, je kleiner die Überspannung des Sauerstoffs an dem Trägermetall ist; auf Iridium als Träger geringer als auf Platin.

2. Die Belichtung wirkt bis zum Absinken des Potentials der Elektrode auf eine bestimmte Höhe (also bei höheren Potentialen) potentialerniedrigend; von da ab, bei weiterem Absinken des Potentials, stark potentialerhöhend.

3. Wird der Elektrode durch einen Hilfsstrom ein bestimmtes Potential aufgezwungen und die Änderung des Hilfsstromes (der Stromeffekt), durch welche es erreicht wird, daß das Elektrodenpotential auch während der Belichtung auf derselben Höhe bleibt, beobachtet, so erweist sich dieser Stromeffekt bei hohen Potentialen der belichteten Elektrode als anodisch, bei tieferen als kathodisch. Da der Hilfsstrom bei hohen Potentialen anodisch ist und

bei tieferen kathodisch, so verursacht die Belichtung in beiden Fällen eine Verstärkung des Hilfsstromes.

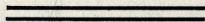
4. Es wird gezeigt, daß alle gefundenen Erscheinungen sich deuten lassen auf Grund der Annahme, daß das Licht ausschließlich eine reduzierende Wirkung auf das Wismuttetroxyd ausübt.

5. Die reduzierende Wirkung des Lichtes (und darum auch der Stromeffekt bei mittleren Potentialen) ist stark abhängig von der Wellenlänge des Lichtes. Der Effekt bezogen auf die gleiche absorbierte Lichtenergie und die Quantenausbeute (also das Verhältnis der ausgelösten elektrischen Elementarladungen zu den absorbierten Lichtquanten) sind im sichtbaren Gebiet bei kurzen Wellen viel größer als bei langen. Die Quantenausbeute dabei ist sehr gering; von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-4} elektrischer Elementarladungen pro Lichtquant. Zu diesem Zweck wurde auch das Absorptionsspektrum der lichtempfindlichen Oberfläche aufgenommen.

6. Die Energieausbeute des Effektes hat sich in einem Falle zu ungefähr 10^{-6} ergeben.

Diese Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. A. Coehn ausgeführt. Für sein Interesse daran und seine vielfachen Unterstützungen möchte ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für Physikalische Chemie, Juni 1929.



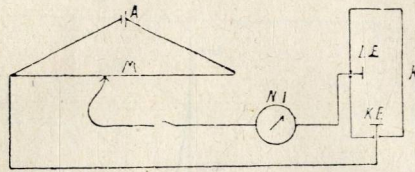


Fig. 1.

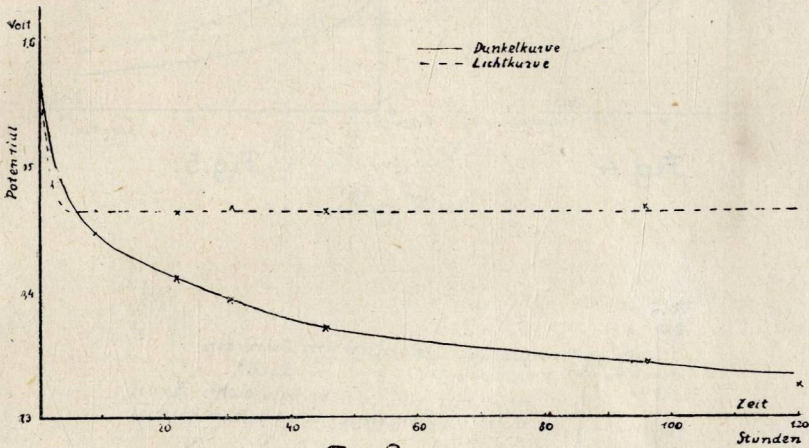


Fig. 2.

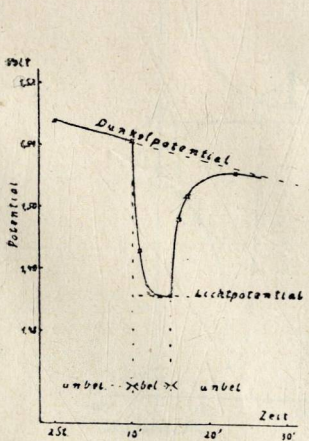


Fig. 3a.

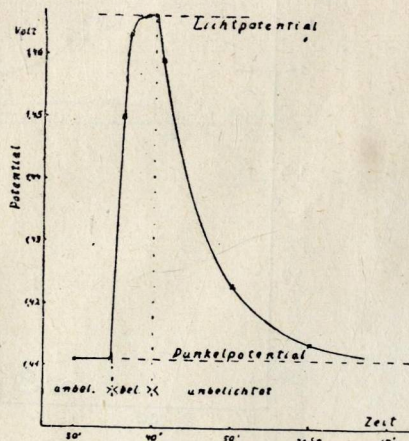


Fig. 3b.

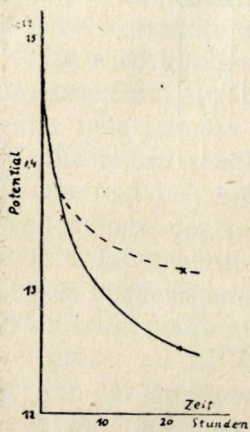


Fig. 4.

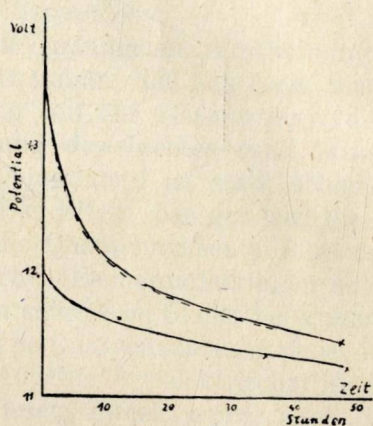


Fig. 5.

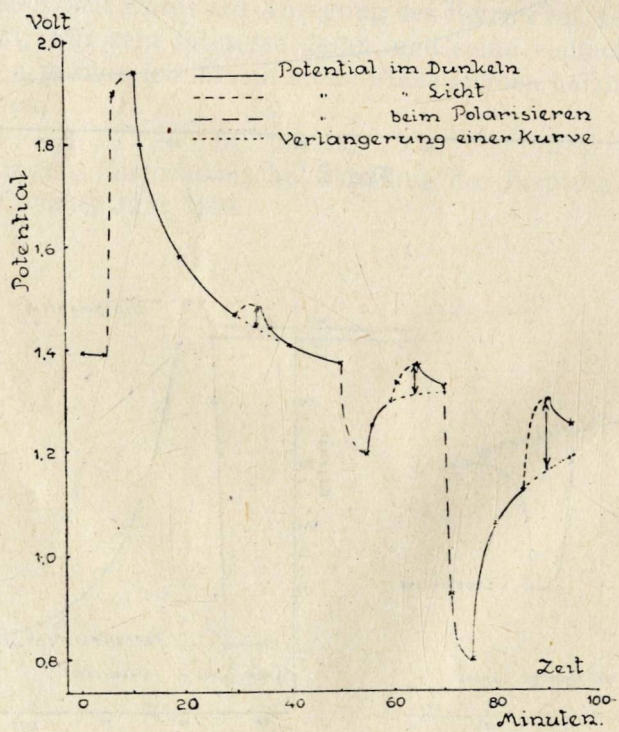


Fig. 6.

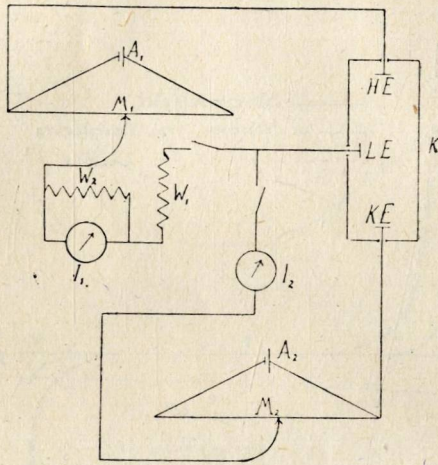


Fig. 7.

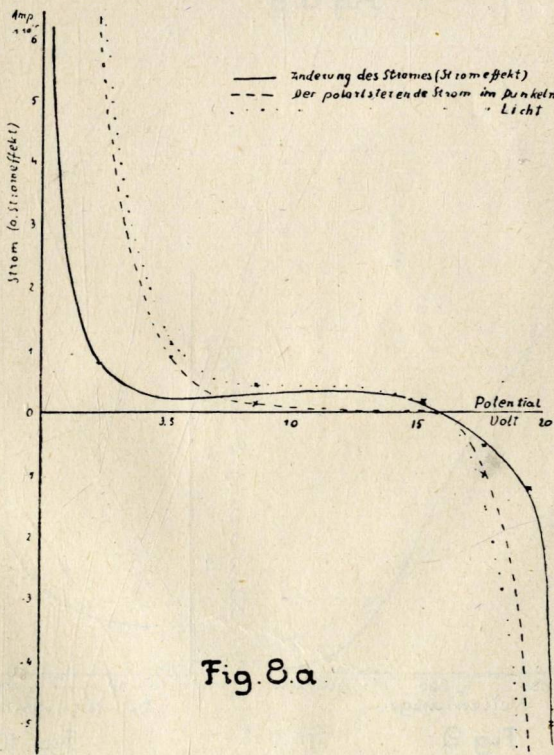


Fig. 8a.

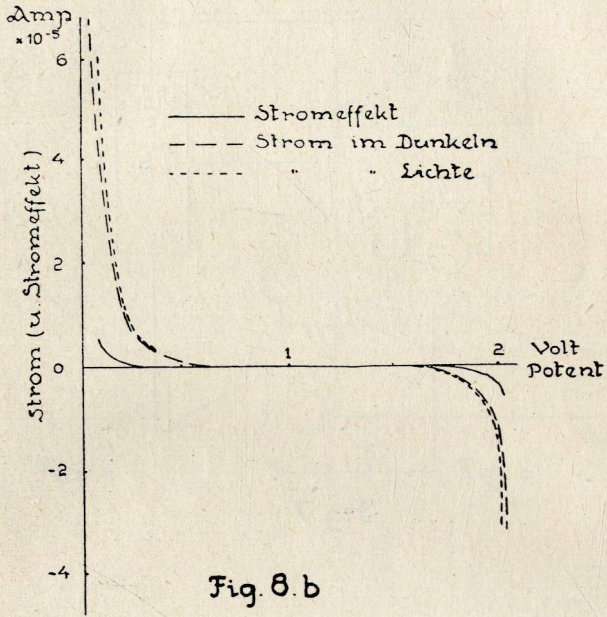


Fig. 8. b

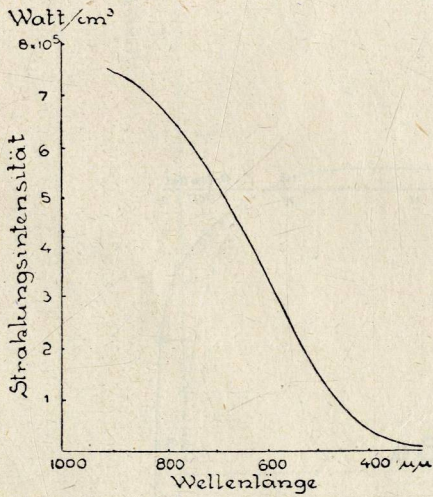


Fig 9

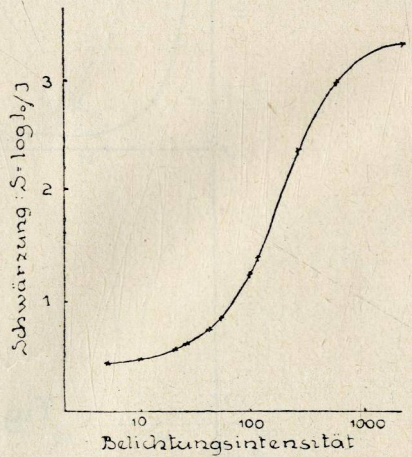
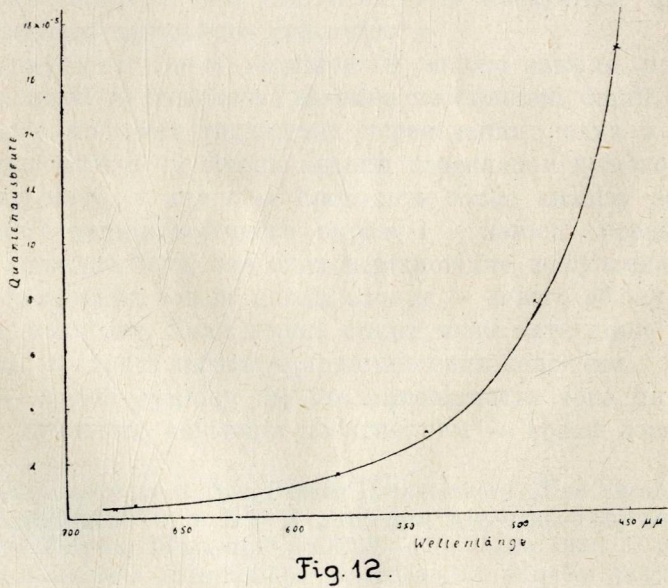
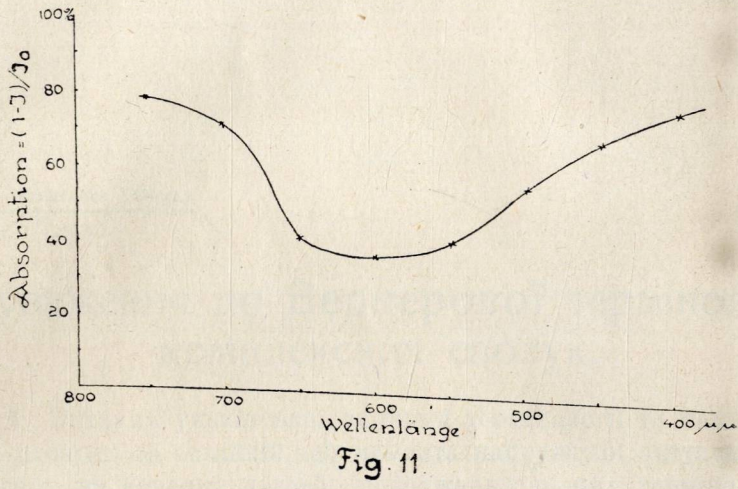


Fig. 10.



Др. Микола Вікул

(Прага).

Зауваження до Вернерової термінології комплексних сполук.

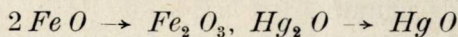
1. Питання української хемічної термінології та номенклатури досягли за останній час момента напруженої актуальности з огляду на конечну потребу погодження різних термінологічних спроб з метою усталення якогось одного типу термінології, що мав би стати і єдиним.

Новітня спеціальна українська література, присвячена зазначеній справі¹⁾, свідчить про безсумнівний успіх в розв'язанні болючих термінологічних питань, але принада близької перемоги не мусить навіть тимчасово відсувати від нас уважного обговорення де-яких загально прийнятих термінів, що їх беззмістовність, перестарілість або невідповідність маскується традицією „обов'язкового загального уживання“.

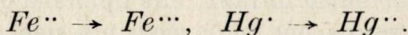
Формування нової термінології майже завжди проходить дві рівноцінні по значінню і взаємно переплетені стадії, глибоко неоднакові по своїх труднощах переведення: одна з них вичерпується менче чи більше вдалим перекладом чужого терміну на рідну мову, а друга — проходить після аналізу загально-прийнятого термінологічного виразу і — замість перекладу — просто відкидає його, яко щось невідповідне до сучасного рівня науки, замінюючи зовсім новим словом — нового об'єму, змісту, загалом, значіння. Коли перша стадія може мати лише технічні труднощі, то друга загрожує принциповими колізіями... На нашу думку — в разі сумніву що до відповідности того чи іншого терміну сучасним науковим досягненням — краще зовсім його

¹⁾ Див. реферат п. Дра Романа Цегельського „Про українську хемічну термінологію“ в т. XXVII „Збірника мат.-прир.-лікарської Секції Наукового Т-ва ім. Шевченка“, ст. 262—270. Львів 1928. В публікації старанно наведено і дисертаційно вичерпано всі потрібні джерела.

не перекладати, хіба що переписати своїми літерами, з'українізувавши закінчення слова. І це тим легше зробити, що головні чи основні хемічні терміни, запозичені з клясичних мов, є однаково чужими і рідними для всіх хеміків. Правда, з бігом часу і розвитком науки навіть безсумнівно „клясичне“ слово, невдало притягнене на долю спеціального терміна, може швидко „постарітись“ і різко вражати сучасного фаховця присмаком архаїчності. Дозволимо собі навести приклад такого загально-прийнятого, без сумніву „клясичного“ терміну, щоб довести його наявну „перестарілість“: оксидація (oxydation) означає нині процес збільшення нег'ативної валентности (вартісности) елемента і перекладається правильно (хоч і зовсім непотрібно!) українським словом „окиснення“ та анальфабетично — по московсько-російській традиції — „окислення“ (acidation?!). Навіть правильний переклад зазначеного терміну мимоволі обмежує його загальне значіння, бо ж, правду кажучи, яке „окиснення“ в процесах $FeCl_2 \rightarrow FeCl_3$, $Hg_2Br_2 \rightarrow HgBr_2$? Без посереднього містка:



стає мало зрозумілою і загальна формуловка процесу „окиснення“ в схемі



Вже сама генетична залежність слова оксидація (окиснення) від назви елемента — oxygenium (кисень) зв'язує цей термін (як і його похідні — oxydulatum, oxydatum) систематично (хоч — при чім тут систематика?) і тим самим обмежує теоретично (бо ж хлоризація чи бромізація очевидно не можуть бути тотожними логічно з оксидацією?)

Значно краще стоїть справа з „редукцією“, яко процесом, протилежним вищезазначеному: термін прекрасний вже тим, що не залежить від назви елемента чи сполуки, значить не зможе обмежити і заплутати означуваного ним процесу та що — слава Богу — „редукція“ не має перекладу на українську мову, бо загалом здається заасекурованим від перекладів на живі мови. (Моск.-російське „возстановление“ та українське маневрування словами „відновлення“ і „відбудова“ є чистою гумористикою). Мені особисто здається, що — рано чи пізно — а пень слова „редукція“ мусить поратувати і „оксидацію“, замінивши цей невдалий термін виразом аддукція, акдукція, кведукція чи чимось подібним.

Поміняємо тут досить невизначний термін „хемічний індиві-

дуум“, бо про нього писалося вже раніш¹⁾ та цілий ряд інших — менче чи більше теоретично перестарілих виразів, що на жаль міцно вгніздилися в науковій і шкільній літературі.

2. Ще більшу загрозу доцільности складає праця термінологічна в разі потреби створення чи пристосування „фахових виразів“ якоїнебудь окремої ділянки знання, що її розвиток значно поступає протягом короткого часу. Напр. багатство матеріалу сучасної фізико-хемії привело вже до видання окремої книжечки у формі словника, де подається зміст кожного фізико-хемічного терміна²⁾ і таку книжку призначається для фаховців!

Здавалося, що при всіх термінологічних спробах хеміків — завжди залишалася недоторканою та свято-непорушною оригінальна і струнка термінологія А. Werner'a, наведена в його славнозвісних „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“, проте ще р. 1926-го з'явилася невеличка праця п. Дра Th. Steche з проєктом доповнюючих поправок до Вернерової термінології³⁾. В дальшій викладі намагаємося як найчастіш давати слово самому авторові термінологічних поправок, користуючись його публікацією. Отже п. Др. Th. Steche вважає, що „головну ідею Вернерової теорії висловлено неповно“, бо для виразу її є тільки два терміни — „бічні валенції“ та „координаційне число“, але „бракує надзвичайно важливого прикметника (adjectivum), що відповідав би слову вартісний (wertig) і разом з числівником міг би сполучитися у безумовно необхідний складний вираз, відповідний (зазначенням) „одновартісний“, „шостивартісний“ і т. д. При Вернерових бічних валенціях завжди мусить творитися якийсь детальний і менче зрозумілий вираз, як напр. „центральний атом має координаційне число 4“ або „у першій сфері зв'язано чотири атоми“ чи братися до описання: „координаційно чотиревартісний“.

Отже сходимо тут на довгі описові вирази, що очевидно суперечить самому принципові творення наукової мови, бо відхиляє її від стислої математичної символіки і наближає до занадто

¹⁾ Див. „Записки Української Господарської Академії в Ч.-С.Р.“ Подібрази, т. I, ст. 300.

²⁾ Dr. Kisch. Fachausdrücke der physikalischen Chemie. 2-te Aufl. 1923.

³⁾ Dr. phil. Theodor Steche. „Über die Fachausdrücke in der Wernerschen Theorie der anorganischen Komplexsalze. у „Zeitschr. für angewandte Chemie 1926. Nr. 2. Ст. 36—38. Див. також його „Nachtrag“ до попередньої праці в Nr. 16, ст. 503.

„роспростореної“ живої мови. Автор наводить кілька завідомо неправильних, але довший час уживаних зазначень для азоту і бору, що вважалися умовно „п'ятивартісними“ (коротший, простіший вираз!), хоч по суті були „коордінаційно-чотиревартісними“ (зрозуміло, але страшенно довго!) Уживаючи нині — після праць Rosenheim'a, Böesenken'a і Hermans'a — слово „ x -вартісний“ для визначення змісту „коордінаційне число x маючий“ ми не уникаємо тут важливих труднощів, бо, після Steche, „труднощі формальні та по суті полягають тут в підшуканні властивого основного слова (пня слова). Бо ж новий вираз мусить — з одного боку — ясно окреслити властивість Вернерових бічних валенцій і — з другого боку — він не сміє обриватися на неточних поглядах, а також міг би бути переіначений в майбутньому“. Навмисне підкреслюємо тут останні вимоги Дра Steche і відсилаємо читача до вже наведеного прикладу з „oxydation“ (окисненням): термін цей вже „обірвався“ на неточних поглядах Lavoisier'a та його школи і не може бути переіначений; засвоєння його зв'язане з чудернацьким діалектичним викрутасом, традиційно звиклим для хеміка старого і шкідливо-суперечним — для початкуючого!

Для виразнішого окреслення поняття про Вернерові валенції, що мало би глибше і повніше відповідати сучасному змістові його, п. Др. Th. Steche пропонує прийняти просторове зазначення коордінаційного числа, виразно його „зв'язавши з поняттям „геометричного місця“. Після математичних розрахунків Straubel'a¹⁾ над числом атомів у першій сфері оточення центрального атому (що служить мірою максимального коордінаційного числа) і даних стереохемії (особливо для оптично-активних сполук), п. Др. Th. Steche вважає „безумовно вільним від заперечень“ „слідуюче математичне формулювання“: „Геометричне місце для сусідніх атомів якогось центрального атома з коордінаційним числом 4 (6, 8) знаходиться на кутах тетраедра (октаедра, куба)“²⁾. Звідси — найголовніше доповнення п. Дра Th. Steche Вернерові термінології „голим пнем слова місце (Ort)“, бо в цім зв'язку він (пень слова) навряд чи зможе означати щось інше, ніж геометричне місце. За ним могли би дуже гарно і виразно передатися цілком вистачаючі слова, як — x — ortig (x — місний),

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Ch. 142, 133 (1924). Наведено за Steche, див. loc. cit. під № 4.

²⁾ Підкреслення — тут і далі — наші. М. В.

Ortigkeit (місність), Höchstortigkeit (вища чи найвища місність — для максимального координатійного числа) і це цілком добре пасувало до виразів „вартісний і вартісність“.

„Звідси я повинен внести пропозицію про введення слова „ortig (місний) з його похідними, як факховий вираз для Вернерового поняття бічних валентцій і координатійного числа“. Далі автор подає приклади пристосування нового терміну:

„ NH_3 , $NH_4 Cl$: азот не переходить з тривартісного у п'ятивартісний, а лише з трьохмісного в чотиремісний, його вартісність залишається незмінною. Так само бор в комплексних сполуках є тривартісний і чотиремісний.

$H_4 Si O_4$, $H_2 Si F_6$, $H_2 SO_4$, SF_6 — сілицій і сірка є проти кисня чотиремісними, а проти флюору — шостимісними.

$K_2 Pt Cl_4$, $K_2 Pt Cl_5$: двохвартісна плятина є проти хльору чотиремісною, а чотиревартісна — шостимісною.

Сполуки як SO_3 , $Au Cl_3$, NH_3 , $(CH_3)_3 N$, $Fe(CN)_2$, $Co(NO_2)_3$ є „ortig ungesättigte Verbindungen (місно чи міснем ненасичені сполуки“.

Вважаємо, що наведені цитати зовсім вичерпують суть цінних зауважень п. Дра Th. Steche до Вернерової термінології неорганічних сполук.

У тій самій праці названого автора подибуємо цікаві поправки до номенклатури солей органічних основ, що містять азот. Поминаючи вже тут страшну плутанину, що походить від обов'язкового зазначення названих солей закінченням -ін, бо це об'єднує в одній громаді зовсім різні назви — напр. діфенільамін, метільамін (раціональні назви) і гідразін, анілін, нікотін („трівіальні“) — звертаємо за Дром Th. Steche увагу на всі три способи зазначення цих самих солей, що ні один з них не відповідає сучасним номенклатурним вимогам. Спосіб перший — уживаний при галогенових солях — полягає в доданні слова „гідрохлорід“ (-бромід і т. д.) до назви основи, отже — метільамін — гідройодід, хінінгідрохлорід, але тоді продукти реакцій 1) $(CH_3)_3 N + HCl$ та 2) $(CH_3)_2 NH + CH_3 Cl$ мусіли би бути різні і з різними назвами, хоч ми маємо лише один триметільамінгідрохлорід = $(CH_3)_3 NHCl$.

Другий спосіб стосується до кисневих солей, що їх назви формуються доданням назви аніона, напр. хінін-сульфат, причому H — атоми кислоти складаються такою назвою й утворю-

ється щось подібне до виразу „амоняк-сульфат“ замість „аммоніум-сульфат“!?

Третій спосіб — ще гірший від попередніх — призначений для солей, що повстали через прилучення до основи (засади) галюгеналькалія: вони чомусь одержують закінчення -ат, хоч таке закінчення „означає щось, що містить кисень“ і таким чином якийсь „хінін-бром-метілят“ плується з солями метіль-алькоголю (CH_3ONa — натріум-метілят) — зовсім іншої природи.

П. Др. Th. Steche пропонує викинути вищенаведені невідповідні до сучасного стану хемічної науки назви і формувати нову номенклатуру зазначених солей при допомозі закінчення -іум, що має стояти при катіоні і, закінчуючи його назву, відмежовувати її від назви аніона; закінчення -ін залишається на означення основи. Напр. хінінметіліум-бромід: „становище слова „метіль“ між закінченнями -ін та -іум показує, що метіль належить не до вільної основи, а до катіону; і перетворення форми „метільбромід“ у — „метіліумбромід“ показує, що через вступ метільної групи до першої сфери атому азота (хінінового) зв'язок між метільом і атомом бромиду дав йонову сполуку“. Для пояснення автор подає таку табличку:

Вільна основа = R	хінін
R. HCl	хінініум-хлорид
(RH) ₂ . SO ₄	хінініум-сульфат
R. BH ₃ . B ₂	хінінметіліумбромід.

3. Зреферована тут праця п. Др. Th. Steche відкриває неповноту Вернерової термінології і подає зовсім слушні поправки і доповнення, що їх мусять заздалегідь прийняти на увагу українські хеміки при усталенні нашої термінології і номенклатури.

Якщо, порівнюючи модерна термінологія Вернера показує в дечім ознаки неповноти і перестарілости та вимагає доповнень і поправок, то тим більше обережності й уваги треба виявити до ще старших термінологічних виразів, залишених нам як спадщина школою Лявуазьє. Майбутній український хемічний з'їзд не може обмежитися найкоротшою дорогою ухвалення чи погодження нової термінології по старих зразках, а мусить піддати основній критиці усю стару „міжнародню“ і загально прийнятну хемічну термінологію, щоб повикидати з неї все перестаріле і логічно-суперечне.

Прага, 16. X. 1929. Катедра неорганічної хемії
Укр. Господ. Академії в Ч.-С. Р. (Подєбрад).

4(c)У-3:54+54(014)

Проф. А. П. Семенцов

(Київ).

До питання про українську хемічну термінологію.

Обізнавшись із доповіддю д-ра Цегельського, поданою 18. лютого 1928 року у засіданні Математично-Природ.-Лік. Секції Наукового Товариства ім. Шевченка у Львові, я хотів би висловити деякі свої думки з приводу цього важливого питання, та ознайомити читачів Збірника Секції зі станом номенклятурної роботи в галузі хемії на Радянській Україні.

Хемічна номенклятура, що нею користувалась більшість націй останнього часу, виникла з французької номенклятури, утвореної в комісії за головуванням Lavoisier-a на прикінці XVIII століття.

Ця номенклятура мала певні теоретичні підвалини й була цілком консеквентно збудована. Тому то вона разом з ідеями Lavoisier-a завоювала собі перше місце у всіх народів.

Але протягом XIX віку ця номенклятура з одного боку втратила свою теоретичну базу, а з другого її поповнено силою термінів, збудованих частково на зовсім інших теоретичних підвалинах, частково й зовсім без ніякої теоретичної бази.

Отже на прикінці XIX століття ця номенклятура прийшла до неможливого стану, що його Schützenberger у своїй „Traité de Chimie Générale“ характеризує такими дотепними словами: „La nomenclature est un édifice construit par d'habiles mains; nous l'admirons et nous nous inclinons devant lui avec respect mais comme on admire le Colisée ou les ruines des Thèbes car c'est un vieil édifice vermoulu qui craque de tous les côtés et qu'on est obligé d'étayer à tous les coins.“

Проте він вважав, що зламати стару будівлю можна буде лише тоді, коли пощастить збудувати нову номенклятуру, виходячи з „принципу добре усталеного та всіма прийнятого“. Таких принципів за сучасного стану хемічної науки може бути лише два:

Або взяти за підставу принципи валентности, що відіграє надзвичайно велику роль в хемічній теорії. Або, відмовившись від будь яких теоретичних підстав, утворити такі назви, що передавали б лише стехіометричний склад речовин себ-то назви, які давали б формулу речовини.

Само собою ясно, що формульні назви не дають нічого більшого за формули й тому простіше тоді зовсім не вживати ніяких назв, а обмежитися самими формулами. Крім того, формульні назви дуже трудно пам'ятати, бо вони не мають жадної теоретичної підстави, отже й не мають логічного зв'язку.

Нема отже нічого дивного, що перший принцип усюди переміг.

Почин зробили німці, збудувавши досить струнку номенклатуру на базі валентного принципу ще року 1925. 1926 року я запропонував цей принцип для української номенклатури і першими місяцями 1927 року на його підставі збудовано систему української номенклатури, що її реферував у своїй доповіді др. Цегельський.

Утворюючи цю номенклатуру ми висловили думку, що вона має бути міжнародня.

Здійснення цього нашого пророкування не довелося довго чекати: березнева книжка 1928 р. *Bul. de la Société Chimique de France* принесла відомості, що міжнародній конгрес у Варшаві 1927 року ухвалив номенклатуру на підставі валентного принципу. Нарешті V. Менделєєвський з'їзд у червні 1928 року після доповідей А. Х. Борка, Е. Х. Фрицмана та моєї, ухвалив реформувати російську номенклатуру й дав комісії, що їй доручено цю працю, директиву взяти за базу номенклатуру, ухвалену на міжнароднім з'їзді та в німецькій комісії.

Отже ми бачимо, що принципи німецької комісії, взяті за базу при нашій роботі, стали за основу номенклатурної реформи у всьому світі.

Але наша номенклатура у цілому не добула загального вжитку на Україні у тій формі, в якій її утворено.

У жовтні 1927 року у Харкові при Народнім Комісаріяті Освіти відбулась нарада хеміків, що внесли в цю номенклатуру деякі зміни. Найголовніша зміна та, що замість ставити назву катіону у другому відмінку після назви аніону на зразок французької мови, ухвалено на зразок німецької — ставити її перед назвою аніону, зливаючи в одне слово (не хлорід натрія, а натрійхлорід).

Крім того ухвалено вживати поруч з зазначенням валентности за Stock-ом цифрами стару відкинуту німецьку номенклятуру з зазначенням валентности літерами ($Fe Cl_3$ заліз-і-хлорід $Fe Cl_2$ заліз-о-хлорід); це на мою думку постанова помилкова й шкідлива, бо санкціонує зайвий синонімізм. Так само недоцільно на мою думку нарада ухвалила утворювати назви сполук Hg з пнем „меркурій“, бо це порушує принцип виходити або з латинської або з народньої назви елемента, а запроваджує стару аптичну назву. Далі ухвалено для кисневих кислот уживати закінчення „ова“, а для безкисневих „на“ ($H_2 SO_4$ сульфатова кислота, HCl хлоридна кислота), а також замість „пероксид“ уживати назви „пероксидот“.

Останні дві постанови, на мою думку, хоч і не є дуже шкідливі, але вводять у номенклятуру зайве ускладнення.

Цікаво, щоб Математ.-Природ.-Лік. Секція висловились з приводу цих змін.

В галузі органічної хемії номенклятуру встановила конференція, що її організував Інст. Наук. Мови при Українській Академії Наук. Ця конференція санкціонувала як „Registernomenklatur“ розуміється, женевську номенклятуру. Щож до „Textnomenklatur“, то на мою думку, комісія Інст. Наук. Мови, підготовляючи матеріал до конференції, поставилась з надто великим пієтетом до міжнародньої номенклятури, що існує, й тому її залишили майже без змін зовсім з її жахливим синонімізмом.

Із змін, зроблених на конференції, треба пригадати, як дуже доцільну, ухвалу називати спирти, що мають декілька гідроксилів у молекулі, не „багатовартісними“, а „багато-гідраксильними“.

Переходячи тепер до поглядів д-ра Р. Цегельського та Мат.-Прир.-Лік. Секції Науков. Товариства ім. Шевченка, я висловлю свої думки у тому ж порядку, що й у статті д-ра Р. Цегельського.

I. Назва елементів.

Я цілком погоджуюсь з думкою, що назви сполук Hg дуже трудно складати, бо назви, збудовані, на підставі слів „гідраргірій“ або „живе срібло“, дуже незграбні. Отже я з великою охотою користуюсь з пропозиції Секції уживати назви „ртуть“ і в своїйому підручнику, що я готую його до друку, я викреслив „живе срібло“ й вставив „ртуть“. Але я зовсім не можу погодитись із назвою елемента „вугіль“ замість „вуглець“. Бо вугіль це є назва одної з алотропічних форм вуглецю (діамант, графіт).

вугіль). Коли навіть уживати для цієї алотропічної форми назви „вугілля“, то всеж таки між вугіль та вугілля така мала різниця, що це може спричинити непорозуміння. Що до залишення назв „вапень“ („вап“) та „кремій“ („крем“), то у нас такої традиції нема, а якщо десь вона є, то розуміється, з педагогічних міркувань можна залишити ці синоніми, але на мою думку лише тимчасово, як перехідні.

II. Назви сполук.

Що до назв сполук, то насамперед я хотів би зауважити, що ні я, ні Київська комісія не відкидали таких назв, як сільна (соляна) кислота, галун, салітра то що. Вони існують у повсякденній мові й їх треба вживати як тривіальні назви. Тому то, складаючи раціональні терміни, ми нічого про них не говорили. Але вони, як і всі тривіальні терміни, мають своє місце у науковій мові.

Назви оксидів за формульним принципом як, наприклад, „діазот-моноксид“, на мою думку й на думку нашої комісії, раціонально вживати лише там, де валентність невідома або неясна (NO , N_2O *чи* O_2), для решти випадків консеквентніше називати оксиди за валентністю (азот-оксид N_2O_5 , залізо II оксид FeO).

Користуючись з цієї нагоди я хотів би висловитись найрішучіше за грецькі числівники при зазначенні числа атомів у молекулі („діазоттетроксид“, і аж ніяк не „двоазот-чотироксид“).

Назви з грецькими числівниками надаються тим краще, що вони міжнародні. Крім того, ми вживаємо українських числівників, щоб зазначити валентність, отже, коли й зазначаючи число атомів у молекулі, будемо вживати українських числівників, то це може спричинити непорозуміння.

Такого самого принципу додержує й німецька комісія, називаючи наприклад Fe_2O_3 за валентністю „Eisendreioxyd“, а за формулою „Dieisentroxyd“.

Думка, що її висловлюють деякі автори, що вжиток грецьких числівників затруднює вивчення хемічної номенклатури тому, що не знає грецької мови, є цілком безпідставна, бо неможливо без грецьких числівників вивчати ні кристалографії, ні органічної хемії, ні взагалі всього природознавства.

Що до назви NO то, я гадаю, простіше назвати її „азот-оксид“ ніж „азотмоноксид“, бо коли ми не вживаємо зовсім чи-

слівників, то це значить, що всі атоми входять по одному ($NaCl$ натрійхлорид, а не монохлорид). В царині органічної хемії, розуміється, книжка Горбачевського є одним з найважливіших джерел.

Що до питання про назву кислот з декількома карбоксилами, то я думаю найкраще прийняти принцип, ухвалений на інтернаціональному конгресі. За цією ухвалою кислоти з кількарязовою функцією називаються не двох-, трьох і т. д. основними, а двох-, трьох- і т. д. кислотними. Так само й основи, що реагують з декількома еквівалентами кислоти називати багато-основними. Отже конгрес ухвалив назви, що було вже давно для кислот, уживати для основи і навпаки.

Цілком правильно на мою думку др. Р. Цегельський пропонує вживати „товщевий“ ряд замість „масний“.

Назви „фенолеві“, „алкілеві“ замість „фенольові“, „алькільові“, як мені здається, влучніші, але на мою думку, ще краще були б назви „алкільний“, „фенольний“ то що. Назва „вуглеводні“ розуміється краще, ніж „вугльоводні“.

У зв'язку з цим я хотів би звернути увагу на те, що за постановою останньої конференції для речовин, що називаються німецькою мовою „Kohlenhydrate“, відкинуто назву „вуглеводани“ й запроваджено простішу „вуглеводи“.

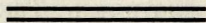
Що до питання, чи вживати у розумінні німецького Gewicht слова „вага“, як це звичайно роблять у нас, чи раціональніше замінити його словом „тягар“, як це прийнято у Галичині, то це питання суто філологічне й тому я думаю з ним треба звернутися до авторитетних філологів. Додам тільки, що в нас у розумінні німецького Wage вживають завжди слова „терези“.

Отже я вважаю, що, хоч яку велику працю пророблено до цього часу в галузі хемічної термінології, всеж таки це питання далеко не розв'язане й остаточно розв'язати його може лише конгрес українських хеміків.

На прикінці дозволю собі маленьке зауваження про *domo sua*. Др. Р. Цегельський мої слова, що єдиним джерелом для нас був словник О. Курило, зрозумів так, ніби то я нехтую праці д-ра В. Левицького та проф. І. Горбачевського. Я ж ужив їх лише у тому розумінні, що в словнику Курило ці джерела були ретельно використані, отже ці джерела майже нічого не додали б нового тому, хто простудіював словник. Крім того

праці згаданих шановних авторів, так само, як словник О. Курило, могли бути для нас лише матеріалом для утворення системи хемічної номенклятури, а не готовою системою. Цю думку я тільки й хотів висловити в своїй статті у записках Київського І. Н. О.

Київ, 31. січня 1929.



4(с)У - 3:54 + 54 (014)

Инж. Иван Кандяк.

Українська хемічна термінологія.

(Реферовано на засіданні Мат.-прир.-лік. Секції Наукового Товариства ім. Шевченка у Львові дня 13. квітня і 11. грудня 1929 р.)

Квестії хемічної термінології, які дотепер у нас порушувались, торкалися передовсім і майже виключно унормовання номенклатури неорганічних сполук.

У тих спробах можна завважити два напрями — один народній, а другий міжнародній. Більшість авторів іде за міжнародньою номенклатурою і в тім напрямі пішли також рішення комісії в Києві і Харкові, та математ.-природничої секції НТШ. у Львові.

Можна погодитися з тим, що в стисло науковій літературі корисна міжнародня номенклатура, та не можна заперечити факту, що в українській мові вона незвичайно разить та що надає такій науковій мові вигляд якогось воляпіку чи кухонної латини. Найважливіше однак те, що вона вправді легка до вивчення для людей, що посвячуються науці, і остаточно для людей з приблизно середнім образованием, натомісць тяжка для тих широких мас, які не мають змоги одержати відповідного підготовного образованием. Міжтим якраз для нас практичне знання хемії не лише незвичайно корисне, але конче потрібне, а міжнародня термінологія може прямо відстрашити їх від присвоєння собі знання хемії. Людині з нижчою лише освітою є о много лекше запам'ятати хочби найдивовижніше своє, чим найпростіше і найкраще чуже слово, бо воно є чуже цілим своїм звуком. Доводило би воно також до переключень, які не лише опоганили би і осмішили мову, але могли би довести до дуже небезпечних непорозумінь.

Вкінці і міжнародня хемічна унія у своїх рішеннях не накидає ніякій мові уживання міжнародніх слів, а подає лише систему і зазначає на кождім кроці, що належить її приновити до духа мови кожного народа.

Наука тільки тоді стає дійсно корисна, коли не замикається сама в собі, але служить загалові. Популяризація науки є дуже важним чинником. Тому, коли вже приймаємо для того відносно малого гурта осіб, що віддаються науці міжнародню номенклятуру, повинні ми для загалу, як також для шкіл нижчого і середнього типу виробити консеквентну народню номенклятуру, зглядно ту, що є, відповідно усталити. Тоді оминемо аномалії, що книжка, написана в Києві, є незрозуміла і доводить до непорозумінь для читача у Львові і на відворот, як це тепер діється.

Справа ця о стільки лекша, що народня номенклятура може остаточно обмежитися переважно до простіших родів сполук, бо якраз ті приходять частіше в загальнім ужиттї.

Вкінці можна примінити систему міжнародньої номенклятури себто означування вартісности цифрами (диви далі), а лише заступити слова чужі, міжнародні, народніми.

Найкращу термінологію на всіх ділянках знання мають німці. Причина цього лежить у самому духові німецької мови, яка позваляє на лучення навіть кількох слів в одно. Через це у німецькій термінології можна багато понять злучити в одному, хоч і зложеному, слові.

Такого лучення кількох слів в одно не допускає майже ніяка інша мова. Тому наукова термінологія інших народів в порівнанні з німецькою видається незручною. Але мимо цього ті народи висказують назву одної річи нераз кількома словами, бо ходить їм о це, щоби воно лише відповідало духові їхньої мови. У нас чогось конче хочуть мати так зручну і коротку термінологію, як німецька. І виходять такі провкти як пр. натрійхлорід¹⁾ на *NaCl*, німецьке *Natriumchlorid* (нагадується мені російське бутерброт, парікмахер і т. п.), коли у нас краще хлорід натрія. На мою думку таке лучення цілком злишне. Німецького ідеалу не осягнемо, а термінологія буде дивовижна і мова погана.

Найбільше послідовну, а при тім народню хемічну номенклятуру мають чехи. Ось її головні основи:

Основою номенклятури (*názvoslovi*) є окиси. Назва їх, зложена з іменника „*kysličník*“ (окис) і прикметника. Прикметник висказує при помочі закінчення атомове відношення первнів, з яких окис зложений.

¹⁾ Рішення хеміків у Харкові з жовтня 1927 р. (Семенцов, До питання про українську хемічну термінологію. Отсей збірник мат.-прир.-лік. секції Наук. Т-ва ім. Шевченка у Львові, стр. 253).

Коли чисельне відношення атомів даного первня до атомів кисня є:

2:1	або R_2O	то обов'язує закінчення	<i>нй</i>	пр. K_2O	кyslícnik	draselný
1:1	" RO	"	"	"	<i>natý</i>	пр. CaO " vapenatý
2:3	" R_2O_3	"	"	"	<i>itý</i>	пр. Fe_2O_3 " zelezitý
1:2	" RO_2	"	"	"	<i>ičitý</i>	пр. CO_2 " uhličítý
2:5	" R_2O_5	"	"	"	<i>ečný(ičný)</i>	пр. P_2O_5 " fosforečný
1:3	" RO_3	"	"	"	<i>oný</i>	пр. SO_3 " sirový
2:7	" R_2O_7	"	"	"	<i>istý</i>	пр. Mn_2O_7 " manganistý
1:4	" RO_4	"	"	"	<i>ičelý</i>	пр. OsO_4 " osmicelý.

Основою номенклятури є лише нормальні окиси, себто ті, котрих склад не переступає найвищої форми, даної місцем, що його займає первень в періодичнім укладі. Так отже пр. BaO_2 не підходить під повищу засаду. Окиси багатші в кисень, чим нормальні, це пероксиди. Їх означають двома іменниками, одним в першім, другим в другім відмінку. Пр.

BaO_2 peroxyd baria, H_2O_2 peroxyd vodiku.

Атомове відношення є міродатне після найпростішого емпіричного взору, ніколи після полімерного взору, отже NO_2 , а не N_2O_4 і т. п.

Назви інших сполук випроваджують з назв окисів. Отже кислоти і основи мають те саме закінчення прикметника, що і відповідні окиси.

Пр. $H_2SO_4 - H_2O = SO_3$.

SO_3 kyslícnik sirový, отже H_2SO_4 kyselina sirová;

$Ca(OH)_2 - H_2O = CaO$.

CaO kyslícnik vapenatý, отже $Ca(OH)_2$ hydroxyd vapenatý.

Соли мають так в іменнику як і в прикметнику закінчення, відповідаючі окисам, що є їх підставою.

Пр. $FeCO_3 = FeO + CO_2$

FeO kyslícnik železnatý, CO_2 kyslícnik uhličítý

отже $FeCO_3$ uhličitan železnatý.

У солей без кисня змінється лише закінчення прикметника.

Назва відповідає окисови, з якого можна вивести дану сіль через зв'язання її з кислотою і виділення води.

Пр. $CaCl$ можна вивести від $CaO + 2HCl - H_2O = CaCl_2$

CaO kyslícnik vapenatý, отже $CaCl_2$ chlorid vapenatý;

As_2S_3 можна вивести від $As_2O_3 + 3H_2S - 3H_2O = As_2S_3$

As_2O_3 kyslícnik arsenitý, отже As_2S_3 sírnik arsenitý.

У випадках, де окис первня, о який розходиться, незаний, виходять від подуманого взору його окису, отже взору, який припавби йому подібно, як іншим первням тої ж групи в періодичнім укладі, до якої первень належить.

Не запускаюся в дальші подробиці. Вже з наведеного вище став ясною основа чеської номенклятури. Не беруся подавати провкту в тім напрямі, але думаю, що при великім багатстві нашої мови в наростки, не є виключене, що і у нас можна би на тії самій основі витворити послідовну номенклятуру. Була би вона при тім народня і напевно менше разяча, чим цілковито чужі слова міжнародньої номенклятури.

Київська комісія¹⁾ оперлася при творенні свого провкту виключно на постановах німецької номенклятурної комісії з р. 1925, не узгляднуючи цілком праці міжнародньої хемічної унії на тім полі, яка будь-що-будь заступає більшість культурних народів. Щойно в Харкові в 1927 р. взято мабуть під увагу провкти міжнародньої унії.

Міжнародня унія для чистої і прикладної хемії (Union internationale de la chimie pure et appliquée), яка утворилась в р. 1921 з представників держав побідних у війні і нейтральних, порішила сейчас спочатку повести дальше працю над упорядкуванням хемічної номенклятури, яку започаткувала ще перед війною Міжнародня Асоціація хемічних товариств. Працю ведуть окремі комісії для реформи анорганічної, органічної і біологічної хемічної номенклятури. Висліди нарад комісії для реформи анорганічної хемічної номенклятури були на основі рішення V-ої конференції Унії в Копенгазі (1924 р.) зібрані проф. М. Delépine-ом в рапорті і остаточно дискутовані та прийняті на конференції комісії в Парижі (1925 р.), а відтак на VII-ій конференції Унії в Вашингтоні (1926 р.) та на VIII-ій у Варшаві (1927 р.). Вкінці на IX-ій конференції Унії в Гадзі (1928 р.) рішено оголосити цей звіт у цілому хемічному світі для осуду фахівців.

З загальніших питань вирішено слідуєчі:²⁾

1. Відносно порядкування в таблицях і індексах,

¹⁾ Звіт номенклятурної комісії хемічного відділу київського Товариства Природознавців. Записки кїїв. Т-ва Природ. т. XXVII, в. 2, стр. 98.

²⁾ Rapport du Comité de travail de réforme de la nomenclature de chimie minérale. Union internationale de la chimie pure et appliquée. Secrétariat général. Paris 1926.

рішено списувати сполуки при допомозі взорів в поазбучнім порядку символів евент. зі зростаючим числом кожного.

Пр. AgF

AgJ

$AgNO_3$

AgN_3

$Ag_2C_2O_4$

Ag_2S

Ag_3S_3H

$AlCl_3$

$AuBr_3$

При повних назвах належить уживати рівнож поазбучного порядку та класти на першій місці назву металю або позитивної групи, а на другій місці негативну часть.

Пр. в англійській мові:

Copper chloride

— nitrate

--- sulfate

Silver iodide

— sulfate

в французькій мові:

Argent iodure

— sulfate

Cuivre chlorure

— nitrate

— sulfate

Як зразок обох способів може послужити індекс журналу Chemical Abstracts.

2. Відносно означування вартісности первнів рішено уживати способу німецької номенклятурної комісії з 1925 р., себто означувати вартісність римськими цифрами між двома злучками. Пр. $FeCl_2$ написано Eisen-II-chlorid, вимовлене Eisenzweichlorid; франц. написано Chlorure de fer-II., вимовлене Chlorure de fer deux або Chlorure de fer bivalent.

Де не може бути сумніву, що до вартісности, не треба її означувати пр. у солей Na , K , Ba , Al і i . Пр. $BaCl_2$ Barium chlorid, Chlorure de baryum.

Крім цього способу означування сполук допускається назву, описуючу взір (стехіометрично). Пр. Sb_2S_3 написано 3-sulfure de 2-antimoine, перечитане: trisulfure d'antimoine. Спосіб цей вигідний головню в індексах.

3. Відносно писання взорів належить писати части взору в тім порядку, в яким їх вимовляють в назві. Отже романські народи, вимовляючи на першій місці аніон, будуть його писати також на першій місці.

Пр. sulfate de potassium SO_4K_2
 acide chlorhydrique ClH
 hydroxyde de sodium $HO Na$.

На відворот англійські і германські народи, вимовляючи на першій місці катіон, будуть його писали на першій місці.

Пр. Zinc sulfate, Zinksulfat $Zn SO_4$
 Copper chlorid, Kupferchlorid $Cu Cl_2$

4. Відносно назв кисневих кислот рішено уживати для нижчого ступеня окиснення закінчення: у франц. мові *-eux*, в англ. *-ous*, для вищого ступеня окиснення: франц. *-ique*, англ. *-ic*, для найнижчого: приростка *hypo* і закінчень франц. *-eux*, англ. *-ous*, для найвищого: приростка *per* і закінчень франц. *-ique*, англ. *-ic*.

Поданий також список назв кислот у французькій, данській і англійській мові.

$ClOH$	франц.	acide hypochloreux,	англ.	hypochlorous acid	$HClO$
ClO_2H	„	„ chloreux	„	chlorous	„ $HClO_2$
ClO_3H	„	„ chlorique	„	chloric	„ $HClO_3$
ClO_4H	„	„ perchlorique	„	perchloric	„ $HClO_4$

і т. д.

Назви утворені з префіксами *orto*, *meta*, *para*, *ruo* рішено наразі залишити.

Назву безводників кислот (*anhydride*) випроваджується від відповідних кислот.

5. Відносно назв солей рішено залишити закінчення *-ate* і *-ite* для солей кисневих кислот, які мають закінчення відповідно: *-ique* згл. *-eux*. Соли кислот безкисневих рішено кінчити на *-ure* (*-ur*, *-id*).

Ці закінчення належить у інших мовах приновити до духа кожної мови.

Кислотні соли рішено означувати через додання слова „*acide*“ (в англійській мові в Америці *hydrogene*, в Англії *hydro*

Пр. SO_4HK sulfate acide de potassium,
 $KHSO_4$ hydrogen potassium sulfate.

6. Відносно слів „*acide — basique*“, кислотний — основний, рішено: при кислотах на місце дотеперішнього

„mono-, bi-, tribasique“ уживати „mono-, bi-, triacide“ так, що скажеться, що пр. кислота H_2SO_4 „l'acide sulfurique“ є „biacide“ замість давнішого „bibasique“. Навідворот про основи будеться говорити, як про „mono-, bi-, tri-basique“.

7. Відносно води в сполуках рішено, що слово „hydroxide“ має бути задержане для сполук, які мають в собі OH , пр. $Ba(OH)_2$, l'hydroxide de baryum, а слово „hydrate“ для сполук, які мають в собі H_2O , пр. $Cl_2 + 10H_2O$.

Дальші рішення відносяться до назв сполук комплексних взагалі, сіркових і основних.

Друга квестія термінологічна це слова загальні, на означення понять помічних, як назви: первень, сполука і т. і. І тут треба також завести лад і однотайність. Дивний є у нас об'яв заводити в тім напрямі як найбільше чужих слів, коли інші народи, німці, чехи намагаються якраз на кождім місці усунути слова чужі а заступити їх своїми. На мою думку не конче уживати слова „елемент“, коли є своє цілком добре „первень“, не „валентність“ а „вартісність“, не „оксід“ а „окис“ і т. і. Взагалі наші філологи чи спільні комісії хеміків з філологами повинні подбати про підбір чи „уковання“ таких слів згідних з духом мови. Побожуватися т. зв. „ковання“ слів не треба. Однаково з розвитком науки і творенням нових понять життя примушує творити нові слова. З того, що ті поняття утворились не в нас, а деінде, і деінде утворилась уперше на них назва, не виходить ще, щоби ми не могли утворити на нього своєї питомої назви, що відповіла б духові нашої мови. Усталити ті терміни треба конче, щоби не впроваджувати в літературі таких висловів, як: „розтончена“ кислота (verdünnte Säure), „непорупні гази (Edelgase), рурка з роздутим газом і т. п.

Не менче важними є терміни з прикладної хемії: назви лябораторійного приладдя та назви з хемічної технології.

Найбільше дасться відчувати недостача назв лябораторійного приладдя. На це треба конче як найскорше найти відповідні назви, вирішити їх і віддати до загального ужитку. Що буде добре, прийметься в практиці, а що буде непригоже, відпаде з часом. Дотепер у нас уживають в українській мові на означення приладдя залежно від території або живцем слів російських або польських, чеських, чи німецьких, а в літературі заступають відповідне слово, чим тільки мож: описанням, рисунком, лише, щоби оминути назви найпростішого навіть приладу.

Але і хемічної технологічної термінології не слід залишати, хоч тут праця найтяжча. Поступати треба, як у збиранню технічної термінології взагалі. Як я вже свого часу зазначив¹⁾, належало би передовсім вибрати готовий вже термінологічний матеріал, розкинений по словарях української мови, технічних творах та статтях в журналах та етнографічних збірниках. Відтак зібрати серед народу термінологічні назви, головню по промислових центрах (Донбас і і.). Так зібраний матеріал належало б передискутувати на засіданнях відповідних комісій та видати як матеріал.

Треба тут зазначити, що аналогічні видання, пр. словарі Дубровського, Курило, які вийшли на Радянській Україні, мають дуже велику недостачу а саме, що не подають до пояснення ні одної західної мови, тільки обмежуються виключно на російській мові. Через те вони недоступні для тих поза Рад. Україною, що не знають російської термінології. З другої сторони ледви чи російська термінологія є так розроблена у тонкостях, як котрась з термінологій західних народів.

Вище наведена праця дасть нам дуже мало матеріалу, бо в технічній практиці уживають так робітники як і техвіки живцем перейнятих чужих слів, залежно від того, яка нація була давніше пануючою на даній території, пр. в Галичині німецьких, на Рад. Україні російських. Величезну більшість слів прийдесться творити. Це творення слів належати ме до спільних комісій, зложених з хеміків та філологів.

Буде це праця незвичайно тяжка, але при відповіднім організованні і коштах далось би перевести її, протягом кількох літ. Чим скорше буде переведена — заки ще наша наукова і популярно-наукова література в початках — тим краще для нас, бо тим менше будемо мати у своїй науковій літературі дивовижних слів.

ВИСНОВКИ.

Номенклатура неорганічної хемії.

Тому, що цілковито чужі слова незвичайно тяжко вкорінюються в звичайній мові (головню у людей з нижчою освітою) і можуть довести до перекручень, належить для популяризації хемії, для шкіл нижчого і середнього типу та для промислової

¹⁾ Зорганізованія праці над збиранням технічної термінології. Технічні Вісти. Львів, р. I, 1925, ч. 10—12, стр. 79.

практики задержати народню термінологію, але послідовну та побудовану на тих самих основах, що термінологія міжнародня.

Для стислої науки можна остаточно прийняти міжнародню термінологію загально у тім виді, як її прийняла київська термінологічна комісія.

Назви первнів. Народні назви.

На мій погляд належало б цілковито закинути закінчення „іум“ (баріум) як цілковито чуже нашій мові. Радше можна би погодитися на „ій“, бо воно більше відповідає нашій мові. Найрадше поставив би я за основу називання первнів ось що: там, де воно не доводить до непорозумінь і двозначностей, залишити на означення первня як найкоротшу форму слова. Отже не барій а просто бар, — кадм, літ, таль, а навіть алюмін. Погляд, що при закінченню на „іум“ лекше слова лучити, не стійний, бо лучення слів в роді баріум-карбонат не відповідає взагалі нашій мові. Де не може бути найкоротша форма слова, ужити послідовно наростка *-ець*, як при слові вуглець.

Назву „арсеник“ на означення первня *As* треба цілковито усунути, бо може довести до помилкової заміни з „аршеником“, себто окисом арсену, а заступити через „арсен“.

На означення первня *Bi* находимо у різних мовах означення чи то: бізмут (французька, польська), чи то візмут (німецька, чеська). Одно і друге нам чуже, однак доцільніше буде назвати бізмут, тому що символ є *Bi* а не *Wi*.

Первень *Ca*, коли означення вап і вапень не подобаються, можна би назвати подібно як вуглець — „вапнець“.

Назву „вуглець“ на *C* конче задержати, бо вона означає німецьке *Kohlenstoff*, коли „вугіль“ означає *Kohle*.

Замість „крем“ на означення *Si* можна би ужити утвореного подібно як вуглець — „кремечь“.

Назву „оливо“ на первень *Pb* належить закинути, а заступити її через „олово“, яке находимо майже всюди у науковій літературі.

Назва „живе срібло“ на первень *Hg* незручна, тож треба заступити її словом „ртуть“, яке находимо у всіх мабуть словянських народів: росіян, чехів, поляків.

Назви сполук. Народня номенклятура.

Треба задержати українські назви кислот і аніону солей з відповідними наростками, а вартісність катіону означувати

в спосіб прийнятий міжнародною хемічною унією — римськими цифрами. Назви і наростки кислот і негативної частини солей треба творити так, щоби назва по можності не була чужа, наростки відповідали духові української мови та у переведенню номенклатури була логіка і послідовність.

Уживання закінчень *-авий* і *-овий* на окиснення різного ступеня є вправді з філологічних оглядів цілком влучні, однак непослідовно утворені від них назви відповідних солей: від кислоти на *-авий*, соли на *-ини*, кислота „сіркава“, відповідна сіль: „сірчин“, від кислоти на *-овий*, соли на *-ани*, кислота „сіркова“ відповідна сіль: „сірчан“. Зноваж окінчення *-истий* на нижчий ступінь окиснення невмістне, бо це закінчення означає високий ступінь прикмети, а не нижчий.

Щоби номенклатура була послідовна, треба так у кислот як і у відповідаючих їм солей задержати той самий наросток згл. ту саму букву. Пр. коли кислоту H_2SO_3 називаємо сіркава, то і її соли повинні назвати сіркани чи сірчани, а не сірчини.

Понижче подано основу, як можна би це питання у нас розв'язати, залишаючи на разі розроблення подробиць на пізніше.

Кислоти рівного ступеня окиснення треба би називати додаючи до пня:

для найнижчого ступеня окиснення: *під* — *инова*, пр. кислота підхльоринова $HClO$,

для нижчого ступеня окиснення: *инова*, пр. кислота хльоринова $HClO_2$,

для вищого ступеня окиснення: *анова*, пр. кислота хльоранова $HClO_3$,

для найвищого ступеня окиснення: *над* — *анова*, пр. кислота надхльоранова $HClO_4$.

Соли, що відповідають тим кислотам, треба би називати відповідно:

підхльорини $MeClO$ відповідають кислоті $HClO$

хльорини $MeClO_2$ „ „ $HClO_2$

хльорани $MeClO_3$ „ „ $HClO_3$

надхльорани $MeClO_4$ „ „ $HClO_4$.

Приміри:

H_2SO_3 кислота сірчинова, соли сірчини

H_2SO_4 „ сірчанова, „ сірчани

$H_2S_2O_8$ „ надсірчанова, „ надсірчани

H_3PO_2 кислота підфосфоринова, соли підфосфорини
 H_3PO_3 „ фосфоринова, „ фосфорини
 H_3PO_4 „ фосфоранова, „ фосфорани.
 і т. д.

Для безкисневих кислот треба би на тій самій основі уживати закінчення *-акова*, для відповідних солей *-ак*.

Пр. HBr кислота бромакова, соли $MeBr$ бромаки.

Для газових сполук незйонізованих можна би залишити назви HBr бромоводень, H_2S сірководень,

Задержую якраз закінчення *ин, ан, ак*, бо вони дотепер в підручниках хемії найбільше уживані, а під оглядом мови також відповідні.

Вартісність позитивної частини треба означувати римською цифрою, злученою злучкою зі словом, до якого вона відноситься. Пр. $FeSO_4$ сірчан II-заліза, вимовляти: сірчан двовартісного заліза.

При означуванні сполук методом стехіометричною треба уживати українських числівників: пр. Fe_2O_3 двозалізо-триокис.

Міжнародня номенклятура.

Для стислої науки, коли вже конче так мусить бути, треба піти за рішеннями київської комісії. Означування стехіометричне не дає нічого більше як хемічний взір, так, що в письмі можна його цілком добре пропустити, а заступити взором. В вимові належало би вже послідовно уживати терміну вповні міжнароднього, отже пр. Fe_2O_3 діферротріоксид, N_2O_5 дінітропентоксид і т. д.

Рішення Міжнародньої Унії дадуться у нас цілком добре примінити так у народній, як і міжнародній номенклятурі. Порядкування в таблицях і індексах (1) можна прийняти без змін. Пр.:

	Міди хльоран
	— азотан
	— сірчан
	Срібла йодак
	— сірчак
або:	Міди хльорат
	— нітрат
	— сульфат
	Срібла йодід
	— сульфат.

Про означування вартісности (2) було вже повище сказане. Писання взорів (3) добре би було змінити відповідно до того, як

вимовляється назва: отже $ClNa$ а не $NaCl$, бо назва звучить хльорак соду (хльорід натрія) і т. д. Дотеперішній спосіб писання є вислідом німецьких впливів.

Назви кисневих кислот (4) та солей (5) вже були повище обговорені. Давні означення (6) кислота одно-, дво-, три-, „основна“ треба заступити новими: одно-, дво-, три-, „кислотна“. Основи характеризувати як „основні“.

Для води (7) залишити там, де вона є дійсно як H_2O , назву „водан“ та міжнародне „гідрат“, а там де є OH „воднекисень“ або краще коротше „воднокис“ — міжнародне „гідроксид“.

Відносно Харківських рішень з р. 1927¹⁾ то інтересно було би знати їхні мотиви, бо дивним є, що вони вертають до цього, що деінде відкинено.

Невмістним є ставити на першому місці назву катйону, пр. називати $NaCl$ натрійхльорід, бо як вже попередно згадано у нас треба по можности вистерігатися лучення слів а головно лучення іменників, а цілком добра є назва хльорід натрія згл. хльорак соду.

Невмістним є вертати до давнього способу означування вартісности катйону через букви, бо в цілому світі приймають тепер означування вартісности римськими цифрами, отже не уживати залізіхльорід, залізохльорід, а хльорід III-заліза, хльорід II-заліза.

Нема причини уживати слова „пероксидот“, коли старе „пероксид“ вже прийнялося, воно коротше і всюда уживається.

Діфференціяція кисневих і безкисневих кислот через різні закінчення *-ова* і *-на* злишня, бо ця діфференціяція міститься вже в попереднім наростку для кисневих *-ит*, *-ат*, для безкисневих *-ід*, отже хльорідова, хльоратова, кисневі кислоти, а хльорідова безкиснева. Хиба належалоб застановитися, чи взагалі більше відповідає і милозвучніша є *-ова* чи *-на* і чи у всіх не заступити *-ова* через *-на*. Отже взагалі хльорітова, хльоратова, хльорідова, чи хльорітна, хльоратна, хльорідна.

Органічної хемічної термінології у мойому рефераті я не торкаю, бо вона буде предметом спеціального реферату.

Було би бажаним, щоби мої думки викликали дискусію і довели до упорядкування у нас народньої хемічної номенкля-

¹⁾ Знані з реферату проф. Семенцова: До питання про українську хемічну термінологію. (Отсей Збірник мат.-прир.-лік. секції Наук. Т-ва ім. Шевченка у Львові, стр. 253).

тури. Квестії термінології можна би по цей бік кордону вирішити на з'їзді природників, лікарів і інженерів, який має відбутися зимою 1930 р., а відтак необхідно відбутися у цій справі спільну конференцію чи з'їзд хеміків з усіх частин нашої землі.

Назви первнів¹⁾.

<i>Ac</i> актин	<i>Ge</i> герман	<i>Pt</i> плятина
<i>Ag</i> срібло	<i>H</i> водень	<i>Ra</i> рад
<i>Al</i> алюмін	<i>He</i> гель	<i>Rb</i> рубід
<i>Ar</i> аргон	<i>Hf</i> гафніт	<i>Rh</i> род
<i>As</i> арсен	<i>Hg</i> ртуть	<i>Ru</i> рутен
<i>Au</i> золото	<i>Ho</i> гольм	<i>S</i> сірка
<i>B</i> бор	<i>In</i> інд	<i>Sb</i> антимон
<i>Ba</i> бар	<i>Ir</i> ірид	<i>Sc</i> сканд
<i>Be</i> берилій	<i>J</i> йод	<i>Se</i> селен
<i>Bi</i> бізмут	<i>K</i> потас, калій	<i>Si</i> сіліцій
<i>Br</i> бром	<i>Kr</i> криптон	<i>Sm</i> самар
<i>C</i> вуглець ²⁾	<i>La</i> лянтан	<i>Sn</i> цина
<i>Ca</i> вапень, кальцій	<i>Li</i> літ	<i>Sr</i> стронт
<i>Cd</i> кадм	<i>Mg</i> магnezій	<i>Ta</i> танталь
<i>Ce</i> цер	<i>Mn</i> манган	<i>Tb</i> терб
<i>Cl</i> хлор	<i>Mo</i> молібден	<i>Te</i> телюр
<i>Co</i> кобальт	<i>N</i> азот	<i>Th</i> тор
<i>Cr</i> касіоп	<i>Na</i> сод, натрій	<i>Ti</i> титан
<i>Cr</i> хром	<i>Nb</i> ніоб	<i>Tl</i> таль
<i>Cs</i> цес	<i>Nd</i> неодим	<i>Tu</i> туль
<i>Cu</i> мідь	<i>Ne</i> неон	<i>U</i> уран
<i>Dy</i> діспрос	<i>Ni</i> нікель	<i>V</i> ванад
<i>Em</i> = <i>Nt</i> еманация, нітон	<i>O</i> кисень	<i>W</i> вольфрам
<i>Er</i> ерб	<i>Os</i> осм	<i>X</i> ксенон
<i>Eu</i> европ	<i>P</i> фосфор	<i>Y</i> ітр
<i>F</i> флюор	<i>Pa</i> протактин	<i>Yb</i> ітерб
<i>Fe</i> залізо	<i>Pb</i> олово	<i>Zn</i> цинк
<i>Ga</i> галь	<i>Po</i> польон	<i>Zr</i> циркон
<i>Gd</i> гадолін	<i>Pd</i> паляд	
	<i>Pr</i> празеодим	

¹⁾ Виказ первнів після звіту ІХ німецької комісії для атомових тварів з р. 1929.

²⁾ Мат.-прир.-лік. Секція Наук. Тов-а ім. Шевч., рішила на засіданні з дня 15. квітня 1930 р. виводити термін „вуглень“.

Др. Роман Цегельський

(Львів).

Рішення Мат.-Прир.-Лік. Секції Наукового Тов-а ім. Шевченка у Львові в справі української хемічної термінології.

П. Проф. А. Семенцов з Київа прислав до Мат.-Прир.-Лік. Секції Наук. Т-ва ім. Шевченка у Львові статтю п. з. „До питання про українську хемічну термінологію“ в цілі опублікування її у найближчому випуску Збірника Секції. В цій статті нав'язав він до могого реферату, поміщеного на ту саму тему у XXVII випуску Збірника, дав короткий нарис історії європейської хемічної номенклатури, згадав про праці Міжнароднього Хемічного Конгресу, що відбувся у Варшаві 1927 р., Менделєєвського з'їзду російських хеміків з 1928 р. та наради хеміків у Харкові при Народнім Комісаріяті Освіти з 1927 р., обговорив подрібно думки, висловлені в моєму рефераті, та навів ряд своїх пропозицій. Ту статтю зреферував я на засіданнях Секції 19 лютого і 17 березня 1929 р. та подав до неї свої уваги. Після дискусії над цим рефератом припоручено п. інж. Іванови Кандякови здати корреферат про хемічну термінологію. П. І. Кандяк прочитав свій корреферат на засіданні Секції дня 13 квітня 1929 р., а на засіданні з 11 грудня 1929 додав до нього ще деякі уваги. Вислідом дискусії, яку переведено на цих засіданнях, були нижче наведені рішення Секції в справі української хемічної термінології. Їх доповнено на засіданні з дня 15 квітня 1930 р. з приводу появи „Протоколу засідання номенклатурної хемічної комісії в Подєбрадах в Ч.-С. Р.“¹⁾. Народам у Подєбрадах проводив нестор українських хеміків академік др. Іван Горбачевський,

¹⁾ Протокол засідання номенклатурної хемічної Комісії, що відбулося 4-го січня 1928 р. в аудиторії ч. 15 Укр. Господарської Академії в Ч.-С. Р. Відбитка із Записок Укр. Господ. Академії в Ч.-С. Р., т. II. 1929.

який також виголосив реферат про сучасний стан української хемічної термінології. Опісля рішено прийняти міжнародні назви елементів і сполук, а національні українські назви лишити тільки в заголовках поодиноких розділів даної книжки або статті. За-разом піднято думку видати словник української хемічної тер-мінології, що обнимав би: 1) латинську назву, 2) формулу, 3) між-народню назву, пристосовану до нової української номенклятури, 4) національну українську назву і 5) народню (вульгарну) назву. Матеріал для цього словника, як довідуємося з „Протоколу“, вже готовий в неопублікованому підручнику п. Акад. І. Горба-чевського по неорганічній хемії. Статті проф. А. Семенцова і інж. І. Кандяка надруковані в отсім Збірнику.

Вкінці подаю подрібний спис рішень Секції та назв перв-нів, прийнятих Секцією:

1. Необхідно стреміти до усталення народньої номенклятури для нижчих шкіль, учительських семінарів, народніх публікацій та практичного життя; для наукових праць, у вищих школах та у вищих клясах гімназій прийняти міжнародню термінологію.

2. Назви первнів предкладається після спису поданого в статті п. інж. Кандяка на 271 стр.

3. Назву катіона лишити у другім відмінку після назви аніону, а не зливати катіон з аніоном в одно слово, отже *хльо-рід натрія*, а не *натрійхльорід*.

4. Давний спосіб означування вартісности катіону при по-мочи букв „і“ та „о“ (*ferrī, ferrō*) закинути, а уживати для цієї мети виключно методи, ухваленої Київською Комісією, отже *хльо-рід III-заліза* (тривартісного заліза), *хльорід II-заліза* (двовар-тісного заліза), а не *залізіхльорід, залізохльорід*.

5. Закинути назву меркурій, а прийняти ртуть.

6. Лишити *пероксїда*, закинути *пероксїдот*.

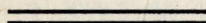
7. Назви кислот і солей творити після назв відповідних аніонів, зазначуючи різну вартісність центрального атому аніону приставками „гіпо“ та „пер“ згл. „над“ і „під“ та закінченнями: -ітова, -їт, -атова, -ат, -ідова, -їд згл. -инова, -ин, -анова, -ан, -акова, -ак, причім закінчення -ідова, -їд згл. -акова, -ак мається ужи-вати лише для бінарних сполук. Н. пр.:

$HClO$	= гіпохльорітова кислота згл. підхльоринова кислота
$HClO_2$	= хльорітова „ „ хльоринова „
$HClO_3$	= хльоратова „ „ хльоранова „
$HClO_4$	= перхльоратова „ „ надхльоранова „

$CuSO_4$ = сульфат міді згл. сірчан міді
 HBr = бромідова кислота „ бромакова кислота
 $AgBr$ = бромід срібла „ бромак срібла.

8. Прийняти замість давних означень: „одно-, дво-, три-основна кислота“ — „одно-, дво-, три-кислотна кислота“ і відповідно до того „одно-, дво-, три-основна основа“.

9. По змозі, не мішати у міжнародніх назвах українських слів, н. пр. Cu_2O — оксід *моновалентної* міді, а не оксід *одно-*валентної міді.



Про українську та білоруську математичну термінологію в зв'язку з історією російської.¹⁾

§. 1. Опрацювання термінології українською та білоруською мовами²⁾ становить великий методичний та науковий інтерес і для російських учених. Нема ніякого сумніву, що в російській математичній термінології є чимало дефектів, що деякі з них є і в чужоземних мовах і що їх, через сталість термінів, надзвичайно трудно виправити, тоді як, при штучному утворенні термінів мовами з слабо розвинутою науковою термінологією (як українська до революції), або зовсім без неї (як білоруська), можна дуже легко, вже з самого зароджування термінів, уникнути всіх цих хиб.

Потрібно звернути увагу на те, що російська математична термінологія утворювалася безсистемно, терміни її мають, так би мовити, випадкове походження; утворювали їх перекладачі, що або брали для них чужоземні корені й надавали їм російські граматичні форми, або ж перекладали, замінюючи чужоземні корені відповідними російськими. Часто переклад цей був не-

¹⁾ Переклав з російської на українську мову аспірант С. Кулик. Зредагував проф. Куренський (Київ).

²⁾ Українська термінологія:

Ф. Калінович. Словник математичної термінології. (Проект.)

Ч. І. Термінологія чистої математики, ДБУ, 1925.

Проект геом. термінології тов. Шкільної Освіти, Київ, 1917.

Проект алгебр. термінології.

Білоруська термінологія:

Беларускае навуковае тэрмінологія. Вип. Першы.

Элементарная Матэматыка, 1922.

Слоўнік матэматычнае тэрмінологіі, Менск, 1927.

Російські математичні терміни зібрано та пояснено у книзі: Киричінскій. Математическій словарь, Київ, 1914.

зручний і потім його виправляли інші¹⁾. Систематичного, колегіяльного обміркування термінів не було. Що до цього — і українська, і білоруська наука є в кращих умовах, — працю провадили систематично в науково-термінологічних комісіях²⁾, що в них брали участь як математики, так і особи добре обізані з мовами українською та білоруською³⁾, проте цю працю навряд чи можна вже вважати за закінчену.

А що корені всіх цих споріднених мов здебільша однакові, то часто питання про кращий термін в українській чи білоруській мові дає деякий матеріал для виправлення в російській.

Професор Щербина⁴⁾ в своїй дуже цікавій брошурі подає декілька правил, що ними потрібно керуватись при доборі термінів. Найперша вимога — взаємно-однозначна відповідність між об'єктом та словом, що його означає.

Що до цього, то не тільки російська математична термінологія має хиб, а й інші мови так само; досить нагадати слово *поверхность*⁵⁾, що його вживають у розумінні геометричного об'єкту, а разом з тим — його величини чи результату вимірювання, або ще *простое*⁶⁾ число, як число невелике та число, що ділиться тільки саме на себе та на одиницю.

Друге важливе правило професора Щербини — це вимога того, щоб термін не давав хибного уявлення про зміст визначуваного ним об'єкту, щоб він казав тільки про те, що міститься у зазначеному ним. Додаймо до цього ще й те, що бажано, аби

1) Велике значіння в історії геометричної термінології має: Эвклидовыхъ началъ восемь книгъ. Перевод Петрушевскаго, СПб, 1819.

2) На Україні: Українське Наукове Т-во. Математична Секція Природничого Від. Інституту Укр. Наук. Мови. Львівське Наук. Т-во ім. Шевченка. В Білорусії: 1921—1922 р. Науково-Термінологічна Комісія, потім — Інститут білоруської культури.

3) У розробці української термінології брали участь, крім математиків: Левицького, Столярова, Кравчука, Калиновича, ще й філолог Курилс. У розробці білоруської — математики: Круталевич, Дыдырко, Гадыцки-Цвірко та інші, філолог Лесік, літератор Міцкевич.

4) Проф. Щербина. Терміни елементарн. математики.

5) В елементарних підручниках поверхня = величині поверхні. У Поссе (Курс диффер. и интегральн. исчисления) і у Рошина (Записки) вживається другий термін.

6) Термін *простое* число зустрічається вже у Ададурова, Руководство к Арифметике, СПб, 1740.

він висовував найістотніші властивості визначуваного.

Мені не здається потрібне так яскраво розрізняти вимоги наукові від методичних, як це робить Щербина. Перша його методична вимога того, щоб термін викликав в учня тільки відповідні асоціації, зводиться на те саме. Цю вимогу я зватиму вимогою відповідності до змісту терміна з тим, що означається. Другу вимогу професора Щербини, щоб терміни не утруднювали вільного розвитку поняття, раз назавжди можна досягти запровадженням тільки беззмістовних термінів, встановлюючи цілком формальну відповідність з тим, що ними означається. І, справді, ми не знаємо, в якому напрямку йтиме розвинення поняття. Свого часу *мниме*¹⁾ число було гарним терміном, але тепер *число комплексное* значно краще відповідає тому уявлінню, що ми маємо про означуване цим терміном. Це правило Щербини примушує тільки визнати потребу робити вряди-годи виправлення в термінології, а саме, коли відбуваються великі зрушення в якихось уявліннях.

Розглядаючи питання про термінологію, очевидно, в світлі утворення української термінології, проф. Щербина зазначає ті вимоги національного характеру, що на них, при утворенні російської термінології, мало зверталось уваги. Для термінів потрібно брати переважно корені рідної мови. Можливі суперечности з правилом взаємно-однозначної відповідности легко усунути за допомогою широкого вжитку суфіксів при однаковому в декількох термінах корені (це широко та з успіхом застосовують в хемії²⁾). Яскравим прикладом зайвого користування чужоземними коренями є *детермінант*³⁾, що він за мові пам'яті переробився у *определитель*.

Як справедливо завважує проф. Щербина, запроваджувані

¹⁾ В елементарних підручниках цього терміну ще й зараз додержуються. Деякі побоюються сказати *мнимые числа* й кажуть *мнимые выражения*: Малінін, стор. 215; Краевич каже *мнимые величины* (стор. 84); Кирпіч, 128.

Уявне число стає комплексним з часів Коші та Гавеса.

Другий приклад: перетворення *коренной* (див. Воцеховський) величини в *иррациональную*.

²⁾ Наприклад: хлориста, хлорновата, хлорноватиста кислоти.

³⁾ Шапошниковъ. Теорія *детермінантовъ*.

Ващенко-Захарченко. Теорія *определителей*, 1877. Кирич, 152.

Українською мовою: визначник; див. Словник, 191; польською мовою: wyznacznik.

нові терміни не повинні суперечити з духом мови, тобто значена раніше відповідність що до змісту повинна стосуватися не тільки в галузі наукових понять, але й звичайних, ненаукових. Потрібно уникати вживання будь-якого слова, що його вживають в життєвій мові зі змістом, який дуже відхиляється від його звичайного змісту. Не можна звати Арифметику Рахунком тому, що вона не рахує, а вираховує.

§. 2. Там, де російська термінологія в своєму історичному розвитку блукала, шукаючи кращих термінів, українська та білоруська термінології, взявши вже розроблену російську термінологію за зразок, одразу находять відповідну розв'язку.

Замість *тождественный* раніше вживали слово *одинаковий*¹⁾ Звичайно тут потрібно було зробити поправку.

Вирази $x^2 - 2x$ та $x^2 - 2x$ *одинакові*, але

$$2x^2 - x^2 - x - x \text{ та } x^2 - 2x$$

зовсім не однакові, а тотожні, цеб-то — рівні при всякому x . Цей термін взято безумовно не зі звичайної мови, а його штучно утворено.

Українська термінологія, за прикладом російської, утворює термін тотожній²⁾ поруч з однаковий. Тут немає ніякої потреби запроваджувати термін з чужоземним коренем: ідентичний; білоруський термін *тожсамы*³⁾ є гірший, — це те ж, що й російське *тот же самый*, та ще дужче висловлює те саме, що й *одинаковий*. Є деякі всіма вживані терміни, що безумовно були штучно утворені, замість попередніх невдалих. Ці терміни українській та білоруській термінологіям довелося взяти без зміни.

В старовинних російських підручниках замість слова *объем* вживали *толщина*, або *толстота*⁴⁾; кожне з цих останніх є вже тим невдале, що воно разом вживається в розумінні одного з ви-

¹⁾ Безу. Поляный курсъ математики, 1798—1801. Тотожність — див. Давидов, ст. 103; Кирпич. 219.

²⁾ Словн., 2995.

³⁾ Слоўн., 2820. Цей термін взято з польського *tożsamość*.

⁴⁾ Румовскій. Сокращенная математика. СПб., 1760.

Алез, Пюслан, Будро. Курсъ чистой математики. СПб., 1824. стор. 270.

Вживається і *об'єм*, стор. 105.

Також: Безу, 1798—1801.

Слово *толстый* вживається в розумінні тілесний. Эвклид-Петрушевский, ст. 265.

Напр. Аничков.

мірів тіла. Український Словник і білоруський Слоўник пристосовують термін об'єм.¹⁾

Слово *дробь* не одразу з'явилося, і довго вживався термін *число ломанное*²⁾ (переклад *numerus fractus, fractum*); цей термін виявився непридатний для арифметичних дробів та, звичайно, мусив стати як цілком непридатний для дробу $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}$. У Мурав'їова маємо слово *доля*, що набуло потім іншого змісту — поняття дробу з чисельником рівним одиниці.³⁾ Українська термінологія зупинилася, довго не вагаючись, на слові *дріб*. Слово *частка*⁴⁾, що її вживав Кониський, має той дефект, що наводить на думку про *дріб*, який є тільки частина цілого, цеб-то — *дріб* тільки правильний. Так робить і білоруська термінологія, взявши *дроб*.⁵⁾

§. 3. Згоджуючися цілком з думкою проф. Щербини, що до вимоги національних коренів, я розумію це правило більше в розумінні слав'янізації ніж українзації термінів. Повторюю, що корені в усіх трьох мовах однакові, і заміна російського кореня іншим, ніби українським, завжди зводиться до заміни одного російського кореня іншим. Інколи ж ця тенденція призводить до серйозних дефектів в термінології. В деяких випадках терміни, що на них зупиняються українська та білоруська термінології, являють собою не що інше, як залишені на цілком певних підставах російські терміни. *Бок*, російське слово, раніше вживалося замість *сторони*⁶⁾. Але його довелося замінити цим останнім словом, надавши йому нового розуміння. Слово *сторона* означало раніше *напрявленіє*, потім *царину*⁷⁾ в означеному напрямку, а зокрема — частину тіла. Відрізняють сторони праворуч, ліворуч, вгору, вниз. Бік стосується до сторони, як подоба до роду. Звичайно, правий та лівий

¹⁾ Словн., 1653; Слоўн., 1406.

²⁾ Мурав'євъ; Словн., 675; Слоўн., 518.

³⁾ Паульсонъ. Арифметика по системе Грубе, Москва, 1884, ст. 298; Кирич., 58.

⁴⁾ Кониський. Арифметика, Полтава, 1907.

⁵⁾ Слоўн., 518.

⁶⁾ Румовскій. Сокр. Матем., СПб, 1760.

Тракутник з двома рівними боками звється не рівнобічний, а рівнорамений тому, що бік вживався, коли робився цей термін, у розумінні *сторони*. Й довелося взяти рамена замість боків.

Евклідъ-Петрушевскій, стор. 11.

⁷⁾ В такому розумінні кажуть: *родная сторона*.

бік — сторони, але боків немає ні вгорі, ні знизу. На запитання: „з якої сторони упав камінь?“ — можна відповісти: „згори“, але на запитання: „з якого боку тебе вдарили?“ — не можна відповісти: „згори“. Досить згадати про рівнораменний трикутник, щоб з'ясувати потребу відрізняти сторони з особливим положенням та протиставити боки — основі (і ті, й ті — *сторони*).

Терміни: український бік¹⁾ та білоруський бок²⁾ навряд чи вдалі.

Найчастіше помічається таке явище: російською мовою три поняття *A, B, C*, близькі одно до одного, зазначаються словами *a, b, c*. Через меншу наукову розвиненість мови несталість розуміння *a, b, c* в українській та білоруській мовах є ще більша, ніж в російській; тому, при невдалому користуванні російським словом чи, навіть, російським коренем, остаточний зсув *b* на місце *a* і *c* на місце *b* стає легким, але тоді *c* залишається або без зазначення, або *c* означає двое поняття: *B* та *C*.

Так, російське *чертеж* передається білоруською мовою, як *рисунок*³⁾; те, що по російськи було *рисунком*, білоруською мовою слід назвати *малюнком*, тобто — так само, як *картину*. Українська термінологія тут робить краще, користуючись з слова *нарис*⁴⁾. Теж потрібно сказати й про *ячейку* та *клетку*. В російській мові *клетка* є *плоскостное*, або взагалі — *поверхностное деление*; *ячейка* — *объемное*. В білоруській та українській термінологіях роблять *ячейку* — *клеткой*⁵⁾, а для *клетки* вже не залишають слова.

Найнебезпечніший дефект цього роду стосується до поняття *предел*. Межа — це є не тільки українське та білоруське, але й російське слово, що воно означає *границу между двумя областями*, і, звичайно, існує різниця поміж загальнішим поняттям *границы вообще*, що береться невідносно до сумежних обсягів, межі, що закінчує обсяг (наприклад, межа розімкненого многостінника), та межі відносно до сумежних обсягів. В останньому випадкові й треба було б застосувати термін *межа*, а в другому, — *предел*, коли б він не дістав у математиці іншого значіння (*границя, в розумінні д'Алямбертовому*)⁶⁾.

¹⁾ Словн., 76 а.

²⁾ Слоўн., 2729; польське bok.

³⁾ Слоўн., 3364.

⁴⁾ Словн., 1557.

⁵⁾ Слоўн., 3550.

⁶⁾ Encyclopédie méthodique: Limite. Також у Mélanges de lit. et d'histoire, Nouv. éd. t. V, Amst., 1767. Моя праця „Генезис и история теории пределов“, Изв. С. К. Г. У., т. III (XV), 1928.

Білоруська термінологія робить *границу* — *мяжой*¹⁾, а *предел* — *граніцей*²⁾. Так само робить й українська. Хіба російської термінології не виправляється; навіть більше: запроваджується гірша термінологія, тому що однаковому поняттю межі і на споріднених мовах не відповідає д'Алямбертове поняття границі. Те, що й у німецькій мові не можна задовольнитись одним словом *Grenze*, видно з того, що доводиться користуватись ще словом *limes*, наприклад, у виразах „*limes superior*“ та „*limes inferior*“³⁾.

Гарний приклад запровадження національного слова замість чужоземного в українське слово *осередок*⁴⁾ (і друге слово, що не прийнято словником, але, мабуть, буде ще краще — *средоточка*), замість *центра*. Але я гадаю, що й цей останній термін теж слід би було використати ще трохи інакше, щоб виразити два почасті відмінні поняття, які має слово *центр* у російській термінології. А саме, *центр* в, найперше, як істотна точка фігури, що ми її розуміємо, так би мовити, серединою (і на російській мові її слід би було назвати *средоточием*, або краще — *средоточкой*): такий в *центр* кривої, як *центр симметрии*, що він буває не у всіх алгебричних кривих⁵⁾, *центр*, як точка перетину середньоаритметичних осей систем рівнобіжних дотичних⁶⁾, *центр тяжести*, *среднеарифметический центр* (системи точок) і т. інше⁷⁾. Але *центр* розуміють ще, як основну точку в якійсь геометричній операції: *центр проєкції*, *центр інверсії* і т. ін.⁸⁾.

Можна для першої точки залишити термін український *средоточка*, а для другої вжити *центр*. Для *центральної* лінії, як *линии центров*, український словник подає термін *осередкова лінія*, але, здається, не встановлено терміна для *центральної* лінії в розумінні кривої, що має *центр*. На російській мові в першому випадку слово *центральный* потрібно замінити іншим: *центровой*.

1) Слоўн., 337.

2) Слоўн., 1994.

3) Nielsen. Elemente der Funktionentheorie, Leipzig, 1911, Teubner; §§ 17, 18, S. 50—52. Кирич. 291.

4) Слоўн., 1743.

5) Lucas. Études analytiques des courbes planes, Paris, 1861. Подано загальне означення *центральної* точки та *центра*. Кирич., 241.

6) Д. Болтовской. Две теоремы относ. к алгебр. кривым. Прот. Об. Ест. при Варшавск. Унив. 1910.

7) Наприклад. Д. Мордухай-Болтовской. Курс Аналитич. Геометрии (літогр.).

8) Див., напр., Papelier. Les exercices de la Géometrie etc.

§. 4. Історія російської термінології дає багато разючих прикладів, що їх потрібно використати при опрацюванні термінології в споріднених мовах.

Трапляються приклади, коли слово, що більше відповідає дії, вживають в розумінні результату цієї дії, і не завжди це виправлялось. Так, замість *степені* довго вживали слово *возвышение*.¹⁾

Цікава історія слова *уравнение*.

Воно народжується не відразу. Спочатку маємо *еквацію*²⁾, що перетворюється в *сравнение*, а потім уже в *уравнение*.³⁾

Равенство є форма цілком правильна: суфікс цілком відповідає властивості. Коли ми пишемо

$$(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2,$$

ми хочемо висловити, що $(a + b)^2$ та $a^2 + 2ab + b^2$ є властиве *равенство*. Слід би казати не *уравнение*, а *уравенство*, або *уравниваемость*.

Українська термінологія теж, мабуть, не без вагань, приймає термін *рівнання*⁴⁾, звичайно, з тими ж дефектами, що й у російській, але, крім того, ще помічається й інший, якого немає в російській мові, — це можливість змішати *уравнение* з *равенством*, де для останнього залишається термін *рівність*⁵⁾, але тільки в Евклідовому розумінні *равновеликости*. Білоруська термінологія приймає *раўнаньне*⁶⁾, взявши для *равенства* *раўнасць*, тобто робить так само, як і українська.

З тим же суфіксом маємо ще слово *построение*, що ним ще давно замінено слово *сочинение*⁷⁾. Це є досить вдалий термін, оскільки мова йде про дію, наприклад — про *построение* трикутника по трьох боках. Але, коли мова йде про результат дії, то цей термін є вже недобрий, — потрібно змінити суфікс.

Правда, кажуть: *строения*⁸⁾ в розумінні *постройки*, коли бажать підкреслити важливість останніх, але, звичайно, *постройки*

1) Муравьевъ. Нач. Осн. Мат., 1752.

2) Муравьевъ, 1752.

3) Кирич, 233.

4) Словн., 2504. На російській мові *рівнання*, як дія, перекладається словом *выравнивание*, 240.

5) Словн., 2566. На польській мові *рівнання* — *równanie*.

6) Слоўн., 3074.

7) Безу., 1801, стор. 222. У Румовського, 1760, — *черчение*.

8) *Строение* можна знайти, напр., в книзі Кузена, у перекладі Гурьєва, 1801. Кирич, 178. Там іде мова й про *строение* *рівнань*, стор. 87.

шаючи для дії *будування*. Я гадаю, що це ще краще: потрібно давати перевагу рідним кореням перед чужоземними.

Для *вираження* український словник дуже вдало бере в раз¹⁾, тоді як де-хто вживає слово вираження²⁾, який краще залишити для дії. Білоруський слоўнік іде за цим прикладом: замість російського *вираження* бере *выраз*³⁾. В багатьох випадках в історії російської термінології вдалою зміною суфікса виправляли хиби термінології. *Вершина* кута була раніше *верхом*⁴⁾ кута. Легко зрозуміти, чому останній термін вийшов непридатний. Вершок кута, що його опустили *вниз*, уже не можна представити як *верх*; його вважають за *низ*. Звичайно, і проти терміна *вершина* можна дещо закинути: *вершини гор* теж тільки згори, аде, в усякому разі в обсязі самої Геометрії, після з'єднання цього кореня *верх* з рідко вживаним суфіксом, встановлюється цілком стійка форма, що не веде ні до яких непорозумінь. Українська термінологія вживає *вершок*⁵⁾, білоруська — *вяршыня*⁶⁾, і я гадаю, що остання робить краще. Але, погодившись з терміном *вершок*, не можна не визнати, що термін *вершковий кут*⁷⁾ є значно кращий, ніж зовсім неможливий російський термін *вертикальний угол* (де тут *вертикаль*⁸⁾), та утворений за зразком російського білоруський *вэртыкальнь*⁸⁾.

Не можна сказати, що в трьох споріднених мовах суфікси є цілком відмінні, хоч одному з них інколи безумовно дають перевагу перед іншим; так, білоруська мова дає перевагу суфіксові *чы* перед суфіксом *чеський*, але інколи трудно визначити, як переробити російське слово так, щоб воно стало українським.

Раніше, ніж зупинитися на все таки невдалому термініві переміна⁹⁾, українська термінологія пробує комутацію¹⁰⁾, переставку.

1) Словн., 227.

2) Словн., 226.

3) Слоўн., 235.

4) Кирич., 28.

5) Словн., 159.

6) Слоўн., 152.

7) Словн., 158.

8) Скоўн., 150.

9) Словн., 1823. Це термін Гурьева — *переменение* (див. *Основи Геометрии*, стор. 147).

10) Словн., 1528 (Чайковський).

Проте, помилкова є думка, що останнє слово є не російське, — хоч тепер воно й мало вживане, але раніше завжди його вживали замість *перестановки*¹⁾. *Переставить* та *перестановить* набули хоч і близьких, але різних змістів. *Перестановить* — це є те саме, що й зробити елементарну операцію — поставити *a* на місце *b* та навпаки, а *переставить* — це взагалі змінити попередній порядок елементів.

Цікаво завважити, що інколи й приїменники, що їх вживають тепер у білоруській мові, раніше як раз саме вживали і в російській. На початку ХІХ століття казали²⁾: *выключить*, а не *исключить* *x*, — в слоўнику стоїть теж *выключаць*³⁾, *выключэньне*⁴⁾. Але тут така заміна є цілком підставна, бо через фонетичні особливості білоруської мови у них не вживається приїменних *из*.

§ 5. Ще раз повторюю, що потрібно твердо додержувати національне правило, подане професором Щербиною. Такі чудні та важкі терміни, як *перпендикуляр*, *паралелограм*, *параллелепипед*, особливо тепер, коли не знають грецької мови, коли ці терміни нічого не кажуть, потрібно обминати. Їх і в російській мові слід замінити іншими. Щербина пропонує замість *перпендикуляра* нормаль⁵⁾. Це — краще; погано тільки те, що нормаль має вже загальніше значення, яке не містить в собі тих властивостей, що особливо характерні для *перпендикуляра*.

Польська, а потім і білоруська термінологія спершу вживали *простонад*⁶⁾. Цей термін є далеко кращий за *перпендикуляр*. Але тут дефект є той, що корінь *над* більше відповідає не *перпендикулярности*, а *вертикальности*, *отвесному* напрямкові. І слово *просто*, що воно відповідає російському *прямо*, може привести до непорозумінь. *Прямо падающие* можна розуміти за такі, що падають *по прямой*, а не *по кривой*, і також за такі, що падають *под прямым углом*. Білоруський слоўник, може, через ці міркування повертається до *пэ́рпэндыкуляру*⁷⁾.

Я тут не знаходжу іншого виходу, як утворити новий термін на зразок українського *сторч*⁸⁾, що вжито в словнику.

¹⁾ *Перестановка* розуміється і у змісті деяких *сочетаний* (permutation), — Давидов. стр. 263. Бюгш енс у теорії визначників приймає за перестановку двох елементів термін *транспозиция* (=перестановление), Кирич., 161.

²⁾ Кирич., 76. у Гурьєва, 1811, стоїть *исключение*. ³⁾ Слоўн., 776.

⁴⁾ Слоўн., 777. ⁵⁾ Щербина. — Терміни елементарної математики.

⁶⁾ Польське *prostopadła*; у польській мові — *прямая* — *prosta*.

⁷⁾ Слоўн., 714. ⁸⁾ Словн., 2901.

При використанні польської термінології, до якої взагалі звертаються частіше, ніж до російської, треба бути обережним. Перш за все, вже через менший розвиток наукової літератури проти російської, в ній швидче можна чекати ще не виправлених дефектів. Я вкажу на один термін, що він на щастя не перейшов ні до української, ні до білоруської термінології, — це *g ó w p o w a ż n o ś ć*¹⁾, що вживається і в розумінні *равновеликості*, і в розумінні *логічної еквівалентності*. Білоруська термінологія бере російський термін *роўнава ліка сьць*²⁾. Словник вживає *рівність*³⁾, тобто — *равенство*.

Треба завважити, що деякі російські слова в польській мові набувають трохи іншого змісту.

В російській мові *довод*⁴⁾ ще не є *доказательство*: це тільки *аргумент* на користь чогось; в польській мові *dowód* вже є *доказательство*. Все ж таки воно не є зовсім те, що вважають за математичне *доказательство*, — ось через що польська математична термінологія охотніше користується з терміна *dowodzenie*⁵⁾. В споріднених мовах такі терміни не повинні дуже відхилитися один від одного своїм означенням. Білоруська термінологія наважується перекласти російське *доказательство* словом *довод*⁶⁾, звичайно нічого не залишаючи замість російського слова *довод*. Українська термінологія користується з терміна близького до російського: *доказ*⁷⁾.

Як що ми вважаємо за бажане замінити навіть в російській мові *перпендикуляр* словом слав'янського кореня, то зовсім інакше гадаємо про *діаметр*, замість якого і тепер вживають старе слово *поперечник*, що їм користуються в іншому загальнішому розумінні. В загальнішому розумінні діаметр (*діаметрос*) вживав й Евклід, кажучи про діаметр не тільки кола, а й рівнобіжника, уявляючи собі те, що ми зовемо *діагоною*⁸⁾. Петрушевський⁹⁾, переклавши *діаметр* — *поперечник*, цим словом означав косину рівнобіжника.

Тому, що немає іншого слова, як *поперечник* для *діаметра* кола, слід залишити цей чужоземний термін. В українській

¹⁾ Див., напр., *Zagadnienia dotyczące geometrii elementarnej* F. Enriques, Borel, Kwietniewski i Wojtowicz, Warszawa, 1914.

²⁾ Слоўн., 2285. ³⁾ Словн., 2566.

⁴⁾ Кирич., 57. (*сост. часть доказательства*).

⁵⁾ Див. Enriques. ⁶⁾ Слоўн., 494.

⁷⁾ Словн., 632.

⁸⁾ За Гурьшовим, 1811, *діагоналя*.

⁹⁾ *Евклидовыхъ началъ восемь книгъ*. Пр. Петрушевскаго, СПб, 1819.

мові краще користуватись цим словом, ніж проміром¹⁾. Білоруський слоўник взагалі менше боїться чужоземних слів і бере діаметр²⁾.

В історії російської термінології можна вказати на приклади погіршення термінології шляхом заміни чужоземного терміну російським. Переклад *фактора*³⁾ *множителем* треба визнати за цілком невдалий. В добутку $3 \times 5 = 15$, як 3, так і 5 є фактори, але 3 — *множимое*, а 5 — *множитель*. З формального погляду вони, звичайно, рівноправні: $3 \times 5 = 5 \times 3$, але по суті своїй вони різні, — в першому випадку береться 5 разів по 3, а в другому — 3 рази по 5. Далі, означення *фактора* також не збігається зі значенням *делитель*. Як що $\frac{3}{5} \times 5 = 3$, то $\frac{3}{5}$ та 5 не можна назвати *делителями* трьох, але це фактори добутку $\frac{3}{5} \times 5$. Колись вживали слово *производитель*⁴⁾, тоб то — ті, що дають *произведение*. Вживається й тепер слово *сомножители*, що є, між іншим, гірше тому, що в добутку $3 \times 5 \times 7$, 3 скоріше буде *множимое*, а 5 та 7 є те, на що треба множити, — інакше кажучи: 5 та 7 — це є *сомножители*. Український словник перекладає *множитель* словом *множник*⁵⁾, а *фактор*, *сомножитель* — *чинник*⁶⁾, — термін є дуже вдалий; він цілком відповідає слову *производитель*. Білоруський слоўник бере також *множник*⁷⁾ та *сумножник*, — термін гірший, ніж *чинник*.

Український словник пропонує переклад *периметра* словом *обвід*, хоч відокремлює також і *периметр*.

Слово *обвод* можна знайти і в старих російських підручниках, наприклад, в перекладі Беландина та Бутаца „Основ Геометрії та Тригонометрії“ Лежандра. Там також говориться й про *равнообводные* лінії. Мені здається, що цей термін є досить вдалий і замінити його чужоземним словом зайве. Правда, цей термін не має вказівки на *измерение*, і що до цього, то потрібно дати перевагу першому, коли зрозумілі будуть чужоземні корені, які містяться в ньому. Білоруська термінологія зупиняється на терміні *перыметр*⁸⁾.

Тут до речі сказати кілька слів про *окружность*. Це є досить нещасливе слово. У Петрушевського, в означенні Евклідовім, *круг* означає частину площі, *окружность* — криву, що

1) Словн., 2209. 2) Слоўн., 470. 3) Аничковъ, 1796, стор. 31.

4) Див. Лакруа. — Алгебра, Москва, 1832; у Малинина — Буренина тільки для алгебри, стор. 175. 5) Словн., 1494.

6) Словн., 3348. 7) Слоўн., 1285. 8) Словн., 1636.

9) Слоўн., 1701

її обмежує. Замість *длины окружности круга* тепер найбільше кажуть *окружность круга*, вважаючи вже *окружность* як *длину окружности*¹⁾, і в багатьох курсах Аналітичної Геометрії кажуть про *уравнение круга*, замість *уравнение окружности*²⁾. В цьому останньому розумінні український словник користується терміном обвід кола³⁾, вживаючи слово коло⁴⁾ для *окружности* в Евклідовім розумінні. Що цей термін є кращий від російського, можна бачити з таких виразів:

Коло велике⁵⁾ — *большой круг* (тут *круг* стоїть замість *окружности*); коло кривини⁶⁾ і т. д.

Білоруська термінологія бере термін *круг*⁷⁾ та *окружына*⁸⁾ та вживає їх так само негарно, як і російські. Інколи досить трудно буває встежити за моментом заміни російського вульгарного слова терміном чужоземного кореня. При опрацюванні термінології споріднених мов потрібно уважно дослідити всі можливі причини такої заміни.

Я завважу два характерні терміни: *шар* та *сферу*; вони ніби не різняться значенням. Але *сферу* запроваджено зовсім не з одного тільки бажання заповнити науку чужоземними термінами. Кажуть «*небесная сфера*», а не «*небесний шар*». *Сфера* — це тільки поверхня кулі; до того необхідно зауважити, що її видно тільки *изнутри, из центра*⁹⁾. Тому кажуть: *не шаровая, а сферическая* Тригонометрія¹⁰⁾. Через цю різницю в значеннях *шара* та *сфери* і українська, і білоруська мови повинні мати два терміни, що їм би відповідали.

Українська куля¹¹⁾ є ширше за білоруське *галля*¹²⁾ (що вже означає камінь кулистої форми).

§ 6. До поданого в § 3 прикладу порушення взаємно однозначної відповідності між словом та означуваним об'єктом, до-

1) Рядом з довжиною обвіду кола кжуть «відношення обводу кола до діаметру», напр.: Вос и Ребьер, 1892. У Кисельова термінологія є бездоганна.

2) Андреевъ. — Аналитическая Геометрия. Синцов (1922) визнає *круг* та *окружность* за синоніми. Горичев (1918) вживає тільки *окружность*.

3) Словн., 1637. 4) Словн., 1020; польське *koło*. 5) Словн., 1021.

6) Словн., 1027. 7) Слоун., 1061. 8) Слоун., 1473.

9) Кирич., 215.

10) Див. *Элементы Геометрии Лезандра*, 1879. У польській мові замість *сферический* — *kulisty*.

11) Словн., 1239; польське *kula*.

12) Слоун., 3483 (також *сфера*).

дамо ще про таке дуже характерне походження. Інколи одним словом означають і *поняття*, і *символ*, що його означає. Саме так вживається російського слова *корень*¹⁾. *Корень* означає і $\sqrt{\quad}$, і 12, як результат певної дії над 144. Кажуть „*извлечь корень*“²⁾, хоч краще сказати „*найди корень*“. Як що згадаємо, що слово *корень* ще вживають в розумінні числа, яке справджує дане рівняння³⁾, то побачимо, що тут потрібна серйозна реформа. Раніше вживали чужоземне слово *радикс*⁴⁾ в другому з згадуваних значінь, — слово того ж кореня, що й радикал⁵⁾, який тепер ми вживаємо як раз саме в розумінні симбола, і цей зміст потрібно за ним остаточно закріпити.

В українській термінології правильно розрізняють корінь⁶⁾ (в першому значенні) та розв'язка рівняння⁷⁾. В білоруській термінології є та ж хиба, що і в російській: *корань квадратны*⁸⁾ та *корань раўнанья*⁹⁾.

В інших випадках подвійність значінь буває від зазначення одним словом результату визначеної кількості операцій та самого числа цих операцій. Такий дефект з'являється з природнього намагання до скорочення складного терміну на нескладний. *Степень*¹⁰⁾ — *x. x. x. . .* є добуток, в якому *x* беруть чинником *n* разів, але інколи, і, звичайно, неправильно, називають степенем те, що треба назвати *показателем степеня*. Кажуть „*уравнение второй степени*“¹¹⁾; в останньому випадку, здається, правильніше сказати „*второго порядку*“¹²⁾, але порядок ще вживають і в іншому значенні, — наприклад, в диференціальних рівняннях порядок визначають вищою похідною, що в нього входить так, що, кажучи про диференціальне рівняння, доводиться вживати *ступінь* в згаданому тільки що небажаному змісті. Залишається ще слово *род*¹³⁾, але в теорії алгебричних кривих він має певне спеціальне значення, і потім

1) Подвійний зміст залишається і у виразі *подкоренное выражение*. Давидов, стор. 201.

2) Давидов, стор. 196.

3) Давидов, стор. 290.

4) Аничков, 1795.

5) Лакруа, 1838 (под радикал).

6) Словн., 1130-а.

7) Словн., 2622. 8) Слоун., 961.

9) Слоун., 968.

10) Кирич., 212.

11) *Порядок* розуміється і так, як загальне абстрактне поняття. Цікаво зазначити, що це слово раніше вживалось у розумінні *прогресії* (Румовський).

12) Давидов, стор. 285.

13) Appel et Goursat. — Théorie des fonctions algébriques.

ще слово *ступень*¹⁾, яке в Проективній Геометрії теж має спеціальний зміст.

Український словник зупиняється на степені²⁾, хоч дехто вживає ступінь; для *показателя степені* вживається не одно слово, як це було б бажано, але дословний переклад російського складного терміна—показчик степеня³⁾. Порядок⁴⁾ приймається без зміни. Білоруська термінологія остаточно зупиняється на *ступені*⁵⁾, ризикуючи деякими труднощами.

§ 7. Зупинімося тепер на деяких термінах, що грішать проти вимоги відповідности змісту терміна з означуванним їм об'єктом. Російське слово *определение* до певної міри, хоч і не цілком, відповідає змістом цьому поняттю. Поставити межі (*поставить пределы*), це, хоч і не завжди, але в багатьох випадках *определишь* об'єкт.

За Евклідом⁶⁾, трикутник та інші плоскі фігури, що є частиною площі, обмежені замкненими лініями, визначаються встановленням їх *границь*. На думку Спінози⁷⁾, все скінчене визначається шляхом обмеження нескінченного, і на такій самій точці зору стоїть також сучасне логістичне учіння про число⁸⁾, що воно ставить логічний пріоритет актуально нескінченного. Можна підвести під цю схему і всяке означення *per genus et differentiam specificam*⁹⁾ через рід та специфічну різницю, у якій друге дає обмеження першому. Запровадження замість російського *опеделения* термінів з коренем *знак*, призводить до відхилення, й досить різкого, від правильного змісту цього поняття. Що правда, *значення* вживають інколи й у звичайному розумінні; воно наче б то підходить до поняття *определение*. Кажуть, наприклад, „*об'ясните значення наших слов*“. Але, як вдуматися в цю фразу, то побачимо, що тут мова йде не про

¹⁾ Reye. — Geometrie der Lage. Ващенко-Захарченко. — Проективная Геометрия.

²⁾ Словн., 2871.

³⁾ Словн., 2219.

⁴⁾ Словн., 2147.

⁵⁾ Слоўн., 2715.

⁶⁾ Див. Евклідові означіння в *началах* для фігури (*σχημα*)—14-те; кола 16-те, потім означіння 20—24, 30—31. Про геометр. означіння див. Schoten. — Inhalt und Methode des räuml. Unterricht. Teubner, Leipzig.

⁷⁾ Етика Спінози.

⁸⁾ Кутюра. — Принципы математики. Russell. — Einführung in die mathem. Philosophie, München, 1923.

⁹⁾ Див. Аналітики Аристотеля.

реальне означення¹⁾, — тут мають на оці тільки недостатне виявлення відповідності між якимсь предметом та його словесним знаком. *Значення* змінного теж розуміється у такому змісті: *x* може означать: 1, 2, 3, 4, 5; оце все, що ми ним *обозначаєм*. Але я тут мушу все таки підкреслити, що в обох випадках мова йде не за *знак*, а за *означаємое*, через що краще було б казати не *значеніє*, а *обозначаємое*. Термін цей ніби підкреслює формальний погляд на змінне, що його уявляємо, як знак, символ множини, хоч і усталеної тепер в науці, але що вона не приймається на початку вивчення математики, коли не можна обійтися без інтуїції, і змінну доводиться уявляти як величину *текущую*, яка проходить через низку своїх значінь, що уявляють, як його „вартості“ і т. інш.

Через це треба визнати український термін *вартість*²⁾ за дуже вдалий.

Але український термін „визначення“³⁾ та білоруський *азначоўне* навряд чи вдалі. Вони відповідають не означенню взагалі, а означенню тільки *номинальному*, інакше — словесному, в якому мова йде тільки про встановлення словесного знаку.

Але ми мусимо додати, що в російській мові слово *определять* різко грішить проти першого правила проф. Щербини. Його вживають в зовсім іншому розумінні, а саме: *искания* та *нахождения*. Замість того, щоб казати: „*найти корни*“, кажуть: *определять корни*⁴⁾. Це, звичайно, дуже погано; від цього виразу потрібно відмовитись. Словник перекладає *определять* через *визначити*.

В меншій мірі, але той же дефект бачимо і в слові *плоскость*⁵⁾, від слова *плоский*, також, як українське *площа*⁶⁾ та польське *plaszczyzna*. Але слово *плоский*, правда, з деякими відхиленнями в значенні, не цілком відповідає основному розумінню про *плоскость*. *Плоский*⁷⁾ є протилежність *крутому*, і за цим останнім розумінням площу, поставлену вертикально, вже

¹⁾ Про *реальное* та *номинальное* означення див. Арно и Николь — *La logique ou l'art penser.*, Amsterd., 1675. Про означення: *Vonnel.* — *Essai sur les déf. géomet.*, 1870.

²⁾ Словн., 102; з польській: *wartość*.

³⁾ Словн., 188.

⁴⁾ Також і на українській мові.

⁵⁾ У Гурьїова, 1811, замість *плоскости* взято *прямая поверхность*.

⁶⁾ Словн., 1998.

⁷⁾ *Плоская поверхность*. — Безу, 1801.

не треба вважати за площу Слово *равний* в краше. *Равнина* як протилежність гірській місцевості, наводить до представлення площі. *Ровный* в слово одного кореня з *равный* (а переходить в *о*), і зазначення площі словом, що походить від кореня *рав*, чи *ров*, виставляє саме основну властивість площі, — ту, що підкреслюється Евклідовським означенням. Білоруський термін *роўніца*¹⁾ обрано дуже добре.

Найбільше розходження в цьому напрямку помічається між українською та білоруською термінологією при заміні російського слова *касание*²⁾ українським *дотик*³⁾ та білоруським *дотык*⁴⁾.

Касание буває при *кошенні*; воно являє собою збіг елементів дотичних кривих⁵⁾, наприклад, — траєкторії рухомої точки і нерухомої простої чи кривої. Слово ж з коренем *тык*, наприклад, *дотык* викликає представлення кривої траєкторії, що просто уривається в якійсь точці кривої траєкторії. Крива дотикається до іншої кривої, чи *натыкается* на якусь перепону⁶⁾.

Корінь *кас*, *кас* існує також добре, як і в російській мові, і в українській та білоруській, і тут треба було б його використати. Термін мусить говорити про властивості означуваних речей, але бажано більше, — щоб він виявляв *существенные*⁷⁾ їх властивості, такі, що входять в означення і таким способом мають логічний пріоритет, порівнюючи з іншими. Я вважаю, що російський термін *подходящая*⁸⁾ *дробь* в краший, ніж білоруський *наближальная*⁹⁾; те, що *подходящая дробь* $\frac{P}{Q}$ в най-

ближча до числа з дробів зі знаменником не більшим від Q , —

1) Слоўн., 1747.

2) Раніше вживалось слово *прикасание*.

3) Словн., 663.

4) Слоўн., 811; очевидно, той самий дефект у польському *stycznosc*.

5) Звичайно, у основі лежить уявлення методи неділимих, що вона виявляє криву як таку, що вона складається з актуальних нескінченно-малих елементів, та стик, — як збіг цих елементів. — Див., напр., *De la Caille*, — *Lectiones elementares mathematicae* 1762.

6) Евклідове означення стику більш наближається до цих термінів, ніж Лежандрове (див. його Елементи) та сучасне, ще йде від Л. Бертрана (*Developpement et. sur la partie el. de Géom.*)

Про *касание*, як *натыканіе* див. Della nuova Geometra. Franc. Patrici, Libri XV, In Ferrara, 1587.

7) Про істотні властивості — *Aristotelis Opera Omnia* (Didot.) t. I, *Topicorum*, lib. I, Cap. IV.

8) Кирич., 169.

9) Слоўн., 535.

це є характерна властивість *подходящей дроби*, але це дається не означенням, а доводиться з означення теоремою¹⁾. Українська термінологія бере теж слово, що й білоруська, але що наближений дріб²⁾ є ще й *приближенная дробь*, то вона користується з складного виразу наближення ланцюгове. Як особливо гарний що до цього термін, я назву *навоўнік*³⁾ (білоруський), що цілком відповідає французькому *denominateur* та німецькому *Nenner*, замість російського *знаменатель* та українського *знаменник*⁴⁾.

Російський термін, дуже невкладистий та важко вимовляний, — *параллельные линии* нічого не каже. Українська термінологія хитається між *рівнобіжний* та *паралельний*⁵⁾ (Словник підкреслює обидва терміни). Згадується також *рівнолежний*. Евклідове означення *параллельных*⁶⁾, як простих, що не перетинаються, скільки б їх не продовжували, звичайно, містить в собі деяку штучність, — воно не відповідає донинчому уявленню про *рівнобіжні*. Тут можливо відійти від щойно поставленої вимоги, що стосується до логічного пріоритету, та виставити іншу, більш характерну властивість.

Така, наприклад, властивість *равноудаленности* їх, що виражається словом *равнолежащие* — *рівнолежні*⁷⁾ або термін *форономічного* характеру: *рівнобіжний*⁸⁾.

Є ще інша розв'язка, коли висунути поняття *направлення*⁹⁾ раніше, ніж поняття простої, та розглядати прості *рівнобіжні*, як однаково *направлені*; тоді можна було б слово з коренем *направление*, — українське — *напряма*¹⁰⁾, — взяти за корінь терміну; наприклад, — *равнонаправленные*.

1) Давидов. — Алгебра, стор. 32.

2) Словн., 1523. 3) Слоўн., 625.

4) Словн., 865.

5) Словн., 2570. Рівнобіжник краще за паралелограм. — Словн., 2573.

6) *Начала Евклида*, означення.

Кирич., 160.

Критику Евклідових означень див. у Рамуса, — *Geometriae Libri XXVII*. Basileae, 1569. *Scholarum mathematicarum Libri unus et trig.*

7) D. M., — Болтовской. Философско-математические идеи XVII в., Изв. Донского Университ. за 1919 р.

8) Словн., 2570; польське — *równoległy*.

9) То-б-то з *делательным* елементом.

10) Словн., 2570.

11) Див. напр., Delboeuf — *Prol. de Géométrie* 1860.

12) Словн., 1548.

§ 8. Наостанку вкажу на дві трудні проблеми, що стосуються до термінів, з поданими для них розв'язками. Замість *сокращения дробей* казали *уменьшение дробей*¹⁾ (звичайно, малось на увазі зменшення чисельника й знаменника без зменшення величини самого дробу). Небезпека, що це може стосуватися до всього дробу, привела до заміни терміну: *сокращение*, який показує, що дріб не зменшився, а тільки став *короче*. Цей термін зовсім не такий вдалий, як це з першого погляду здається. Перехід від $\frac{1}{6} \frac{2}{6}$ до $\frac{1}{3}$ справді укорочує дріб, але перехід від $\frac{2}{3}$ до $\frac{2}{3}$ цього не дає. До того ж, цей термін займає якийсь хиткий стан, — ним означається також і спрощення рівності шляхом знищення рівних членів в обох частинах. Як що термін *сокращение* залишити для першого випадку, то для другого треба запровадити інший термін, коротший та зручніший, ніж *взаимное уничтожение*²⁾. Потрібно ще пам'ятати, що *сокращение* вживають також в розумінні зменшення числа операцій, коли переводять якусь дію (наприклад, *сокращенное умножение*).

Український словник визнає це утруднення і задержує цей термін (скорочення) тільки за третім випадком³⁾. Для *сокращения дроби* добирає слово спрощення⁴⁾ (тоб-то, при буквальному перекладі, російською мовою, — *упрощение*) — термін з дуже загальним змістом; білоруський слоўник іде за російською термінологією: бере слово *скарачэньне*⁵⁾. Можливо, що тут нема вже іншого виходу, як запровадження чужоземного слова „редукція“.

Друга досить трудна задача стосується до чисел *относительных* (число відносне⁶⁾, *лік адносны*⁷⁾. Російський термін *отрицательный* є невдалий тому, що він каже про *отрицание*, про знімання величини, тоді, як мова має йти або про *положение противоположенных*, як що додержуватися *количественной точки зору*⁸⁾, або про *вычитание*, коли додержувати *операционной*⁹⁾. Цей термін задержався, очевидно, з того часу, коли намагалися наблизити логічне заперечення з математично-

¹⁾ К прич, 209.

²⁾ Цей термін розуміють подвійно: $3x + a - a = 2x + b$ (a з $-a$ зникає) та $3x + a = 2x + b + a$ (a зникає з a).

³⁾ Словн., 2819.

⁴⁾ Словр., 2855.

⁵⁾ Слоўн., 2645.

⁶⁾ Словн., 261.

⁷⁾ Слоўн., 1587.

⁸⁾ Кількісна точка зору подається у *Элем. Математике* Бореля-Штекеля, вид. Матезис.

⁹⁾ Дуже розвинутої у XVIII столітті.

від'ємним, цеб-то намагалися встановити ту точку зору, яка цього часу є зовсім неприпустима¹⁾. Відповідно до цього, є й другий термін — *положительная величина*, але в ньому цю точку зору значно слабше виражено, бо положення є поняття більше невизначене, й набуває різного змісту.

У білоруській термінології замість цього терміну є *дадатная*²⁾, що ним певно висувається операційна точка зору, в методичному відношенні тепер визнається гірше за кількісну; такий же термін, додатній³⁾, вживає й українська термінологія. Але словник з ваганням висуває і термін чужоземний: позитивний (цеб-то слово *positif*, що його переклад є *положительный*).

Для *отрицательного* білоруська термінологія запроваджує *адмоўны*⁴⁾, а українська — від'ємний⁵⁾ та негативний. В першому з українських термінів додержано також операційної точки зору тому, що віднімати⁶⁾ є на російській мові *вычитать*; другий змістом збігається з *отрицательным* (него — *отрицаю*), хоч і в другому вжитку дуже відхиляється від початкового розуміння, в бік якісної протилежності.

Білоруський термін утворено не від *аднімаць*⁷⁾ (= *вычитать*), а від *адмоўе* (*отрицание*), а тому і має ту саму хибу, що й російський. При якісній точці зору, відповідними термінами були б російською мовою: *положный* та *противоположный*⁸⁾.

Білоруський слоўник перекладає *противоположенный* через *процилжны*⁹⁾, але такий переклад стосується тільки до геометрично-протилежного. Український словник, поруч з протилежний¹⁰⁾, подає ще термін противний¹¹⁾.

1) Про різні підходи та означення чисел див. Мрочек и Филиппович — Педагогика Математики.

2) Слоўн., 1923.

3) Словн., 630.

4) Слоўн., 1623.

5) Словн., 272.

6) Словн., 279.

7) Слоўн., 266.

8) Слово *противоположный* вживається для геометричних від'ємних величин.

Ручная энциклопедія, Москва, 1827, Глава III, стор. 36.

9) Слоўн., 1623.

10) Словн., 2455; термін у польській мові: *przeciwległy*.

11) Словн., 2452.