21 810

ЗБІРНИК

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. *І. Кандяк:* Іван Горбачевський (в сімдесятьп'ятьліття уродин). (*I. Kandiak:* Iwan Horbačevskyj) . . . . . 1—18
2. *І. Фещенко-Чопівський:* Про деякі фізичні властивости рекристалізованого м'якого зеліза та структуральні особливости рекристалізованої будови. (*I. Feščenko-Čopivśkyj:* Über einige physikalische Eigenschaften des rekrystallisierten weichen Eisens und über strukturelle Besonderheiten des rekrystallisierten Baues) . . . . 19—25+III
3. *М. Кравчук:* Уваги до Laguerre'ового способу наближеного розв'язання рівнань. (*M. Krawtchouk:* Sur la methode de Laguerre pour la résolution approchée des équations) . . . . . 27—33
4. *А. Топачевський* Гідратація ацетілену. (*A. Topačevśkyj:* Über die Hydratation des Acetylens) . . . . . 35—43
5. *В. Левицький:* Ріжничкове рівнання модулової еліптичної функції J(τ). (*W. Lewickyj:* Eine Differentialgleichung der elliptischen Modulfunktion J(τ).) . . . . . 45—47
6. *В. Кучер:* Колибання в ґазах в світлі новітніх квантових статистик. (*W. Kučer:* Die Schwankungen in Gasen im Lichte der neuen Quantenstatistiken) . . . . . 49—57
7. *О. Орлов:* Нові дані та спостереження про базичні фосфати. (*A. Orlov:* New data and observations on basic phosphates) 59—71
8. *A. Lastowetzki:* Über einige Gasspektra, die bei Verwendung einer Hohlkathode erscheinen . . . . . 73—83+IV
9. *М. Зарицький:* Особливі функції дійсного аргументу. (*M. Zaryćkyj:* Besondere Funktionen eines reellen Argumentes) . . . . . 85—124
10. *П. Герасименко і І. Шлендик:* Адсорпція йонів і перенапруження водня. (*P. Herasymenko und I. Šlendyk:* Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Jonen) . . . 125—143
11. *В. Кучер:* Головні напрямні квантових статистичних теорій. (*W. Kučer:* Die Hauptrichtungen der quantenstatistischen Theorien) . . . . . 145—168

СТОР.

12. *М. Куренський:* Про трисекцію кута. (*M. Kourensky:* Sur la trisection de l'angle) . . . . . 169—188
13. *Р. Єндик:* Черепи зелізної доби. (*R. Jendyk:* Die Schädel der Eisenperiode) . . . . . 189—212+I
14. *R. Mykolajewycz:* 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. Cehelśkyj:* 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. Boltovśkyj:* Über die ukrainische und weißrussische mathematische Terminologie im Zusammenhange mit der Geschichte der russischen Terminologie) . . . 277—297
20. Errata 299

БІБЛІОТЕКА НАУК. ТОВ. ІМ. ШЕВЧЕНКА

Інж. Іван Кандяк.

Іван Горбачевський.

(В сімдесятьпятьліття уродин.)

В цьому році святкує проф. Іван Горбачевський свої 75-літні уродини. Науковий дослідник і учений европейської слави, визначний педагог та громадянин — одна з тих рідких у нас, сильних одиниць, яка весь час, хоч у чужому середовищі, залишилася вірна своїому народові. Невідрадні політичні обставини приневолили 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 своїому 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. Шнайдера у хемічному Інституті, а в р. 1875 у проф. Брікке'го у фізіологічному Інституті. Про незвичайні спосібности 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. Людвіґа. Під його впливом звертається до студій над альбуміноїдами і розсліджує їх захованнє при розкладі сільною кислотою. Тут також довершує діла, яке робить його славним у цілій Европі, 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 досліди провадить Горбачевський дальше над мочевою кислотою, а саме над новими синтезами, які остаточно доказали її конституцію, над повставанням 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 цеї дослідної праці організує Горбачевський і уладжує новий інститут лікарської хемії. Протягом своєї професорської діяльности 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, Heveroch'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 одиноку. Підручники ті вже перед війною були вичерпані.

З того часу походять також праці Горбачевського, що дотичать народного відживлення та суспільної гіґієни — 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 гіґієни. 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-y des technischen Versuchsamtes in Wien" а р. 1916 до „Beirat-y für Angelegenheiten des Verkehrs mit Lebensmitteln".

Як одного з найвизначніших українських громадян в був. австрійській державі покликано Горбачевського 1909 р. до Палати Панів австрійського парляменту — 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 діяльности, на яку залишалось йому лише дуже мало часу.

По державнім перевороті в Австрії перебуває він до кінця 1919 р. в Відні, а відтак переноситься до Чеськословенської республіки, де замешкує в Lodénic'ах коло Berouna недалеко Праги. Колиж український Вільний Університет перенісся з Відня до Праги, запрошено Горбачевського, щоби обняв катедру хемії, яку занимає дотепер. В р. 1923/24 був він ректором тогож університету. В р. 1922/23 викладав також органічну хемію в українській Господарській Академії в Подєбрадах. Наукові заслуги Горбачевського оцінила Всеукраїнська Академія Наук в Київі, 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 цего, 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 шкільних 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 цеї 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 анорганічна — хоча і готова до друку — на жаль до нині ще не видана.

Для оцінки значіння наукової діяльности проф. Горбачевського належить розглянути хочби найважніші його праці.

На пропозицію проф. Людвіґа, 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 з 1879). Альбуміноіди — це група білкових тіл, які надають певним органам стан подібний до сталого, а функції їх в звіринних організмах порівнує Abderhalden з функціями целюльози в ростинних організмах. В тім часі були вони мало розсліджені тому, що перепоною у дослідах були неозначені блище продукти, що творяться при розкладі альбуміноідів діланням кислот і основ; вони все унеможливлювали ізолювання і очищення остаточних продуктів розкладу. Щойно Hlasiwetz і Habermann вжили нового способу до розкладу білковин, а це сільної кислоти в при сутности великих скількостей хльоріду II-цини. Цей спосіб дав можність оминути замазування продуктів розкладу.

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

І так з рога одержав він слідуючі продукти розкладу: ґлютамінову кислоту, аспараґінову кислоту, лєвцин, тірозин, амоніяк та сірководень. З людського волосся (переважно чорної краски) ізолював Горбачевський: ґлютамінову кислоту, дуже мало аспараґінової кислоти, тірозин, лєвцин та більші скількости амоніяку й сірководня. З клею (найліпша французька желятина, безбарвна, прозора) ізолював: ґлютамінову кислоту, ґлікоколь, лєвцин, амоніяк і сірководень. Вкінці з рогівки (старанно спрепарованої з очей коней і волів): ґлютамінову кислоту, ґлікоколь, лєвцин, сліди тірозину, амоніяк та сірководень.

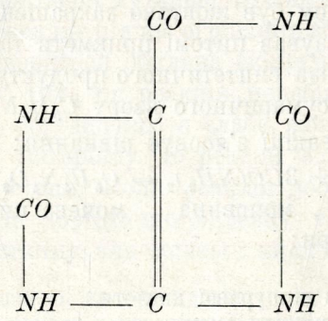
Аналогічні досліди робив Горбачевський з елястином. Коли однак увага його звернулася на мочеву кислоту та покликано його на катедру до Праги, не мав вже часу вертати до цеї теми. Висліди цеї праці, хоч не закінченої, оголосив в р. 1885 (Über die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehenden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

При аналогічнім як передше розкладі старанно спрепарованого елястину (з каркового в'язла вола) ізолював Горбачевський: ґлікоколь, лєвцин, тірозин та амоніяк. Крім цего були ще інші продукти розкладу, що не далися ізолювати. Сі досліди дали можність ствердити, що елястин занимає окреме місце серед альбуміноідів і не можна ідентифікувати його ні з субстанцією рога, як хотіли одні дослідники, ні з субстанцією клею, як хотіли другі.

Тому, що вважали загально елястин субстанцією, яка не зміняється 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 елястин заховується при травленню 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 елястинпептоном. Так отже елястин достаточно роздрібнений дається перетравити згл. розпустити в досить короткому часі, і в тім стані є він здібний до ресорбції.

Найважніше місце між працями Горбачевського занимають його досліди над синтезою мочевої кислоти і повставанням цеї кислоти в організмах.

Мочеву кислоту знали хеміки вже від давна. Відкрив її Scheele в 1776 р. в мочевім камені і в людській мочі. В тім самім часі найшов її рівнож в мочевім камені Bergmann. Відтак найшли її Pearson в ґіхтовому вузлику, Foncroy і Vanquelin в екскрементах птахів, а головно в великій кількости, бо 25% загального тягару в ґуані 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 слідуючу структуру мочевої кислоти:



За синтетичне витворення 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 рр. минулого століття, одною з найцікавіших проблем, а попри це проф. Людвіґ, 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 ґлікоколь, 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 єї синтеза. Так і сталося. В 1882 р. одержав він єї через стоплення мочовини з ґлікоколем 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 ґлікоколь[1]) змішано з десятькратною скількістю чистої мочовини[2]), та огрівано в кольбці в металевій лазні на 200° до 250° С, аж безбарвна прозора теч забарвилась на жовто-брунатно і змутніла. По остудженю розпущено стоплену масу в зрідженім гідроксиді калія, додано хлориду амонія до насичення і мішанину амоніякального розчину срібла та маґнезієвої мікстури. Одержаний осад вимито докладно амоніякальною водою, розложено сульфідом калія, відфільтровано від сульфіду срібла, а до фільтроту додано сільної кислоти до кислої реакції. По відпарованню його на водній лазні виділилась мочева кислота. Цей сирий продукт розпущено 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 $C_5H_4N_4O_3$.

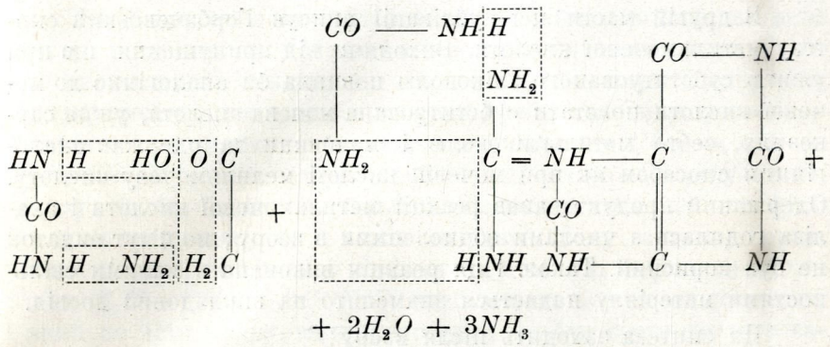
Перебіг цеї реакції з'ясовує рівнання:

$$CH_2NH_2COOH + 3CO(NH_2)_2 = C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + 3NH_3$$

ґлікоколь мочовина мочева кислота

та структурові взори:

[1]) Одержаний з гіппурової кислоти.
[2]) Одержана з ціяніду амонія.



$$+ 2H_2O + 3NH_3$$

Перенесення до Праги, організація тамошного 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 ґлікоколю і мочовини (на 0,1—0,2 ґлікоколю 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 амоніяк, а з другої сторони, щоби маса надто не загрілася. 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 ужиттю більших скількостий матеріялу до реакції одержується сильно брунатно закрашені стопи. Коли реакція добре переведена, то вже дрібка стопу дає достаточно виразну т. зв. мурексидову реакцію[1]), характеристичну для мочевої кислоти.

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

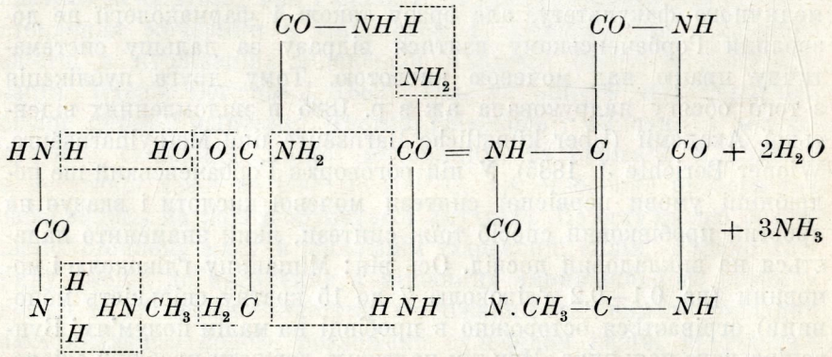
В другій части цеї публікації описує Горбачевський синтезу метильмочевої кислоти. Виходячи від припущення, що при ужитю субституованого ґлікоколю повинна би аналогічно до мочевої кислоти повстати субституована мочева кислота, ужив саркозину, себто метильґлікоколю і мочовини та одержав аналогічним способом як при мочевій кислоті мелильмочеву 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 скількостями матеріялу надається знаменито на викладовий досвід.

Ця синтеза заходить після взору:

$$CH_2 \cdot NH(CH_3)COOH + 3CO(NH_2)_2 = C_6H_6N_4O_3 + 2H_2O + 3NH_3$$

саркозин мочовина метильмочева кислота

та структурового взору:



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

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

позісталість жовточервоної краски (аллоксантін) з амоніяком закрашується пурпурово (амонова сіль пурпурової кислоти або мурексид), з гідроксидом калія синьо (каліева сіль пурпурової кислоти).

Тому, що одиноким взором, який дійсно відповідав всім до того часу знаним прикметам і реакціям мочевої 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 скількости тоїж кислоти було не лише коштовне, але й важке та довге. Тому заступив Горбачевський трибромакрилеву 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 висліду. І так дійсно сталося.

Амід трихльормолочної кислоти[1]) стоплено осторожно з мочовиною[2]) в відношенню 1 моль. до 2 моль. Слідувала жива реакція, при сильнім вив'язуванню газу, яка сама без огрівання поступає дальше. Маса стає чимраз темніша, остаточно стала, чорнобрунатна звуглюючись при тім частинно.

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

Попри мочеву кислоту творяться в цій реакції ще: кислота

[1]) Одержаний по приписам Pinner'a і Fuchs'a: з хльоральгідрату і ціяновodневої кислоти одержано нітриль 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.

ціянурова $C_3H_3N_3O_3$, двоокис вуглеця, амоніяк, хльороводень вода та інші нерозсліджувані ближче продукти.

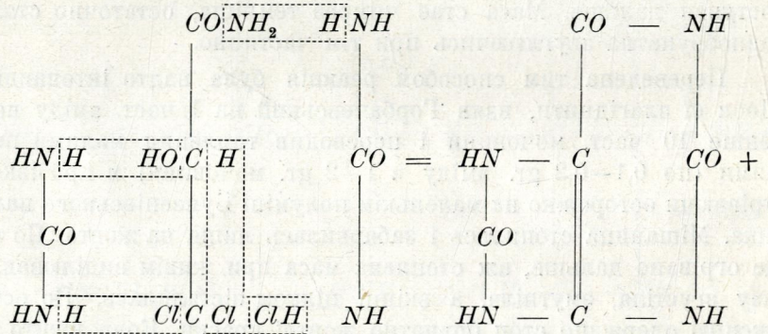
Реакція іде по взорам:

$$\underset{\text{амід трихльормолочної кислоти}}{C_3ClH_4O_2N} + \underset{\text{мочовина}}{2CON_2H_4} =$$

$$= \underset{\text{мочева кислота}}{C_5H_4N_4O_3} + H_2O + NH_4Cl + 2HCl$$

Слабий видаток дається пояснити тим, що з одної сторони, при високій температурі реакції вже утворена мочова кислота може знова розложитись, а з другої сторони, сам амід досить легко розкладається так, що часть його може при тій температурі розложитися, заки ввійде в реакцію.

Схема реакції:



$$+ H_2O + NH_4Cl + 2HCl.$$

На цій основі належить мочеву кислоту вважати як диуреід акрилевої кислоти.

В дальшій праці з цього обсягу „Weitere synthetische Versuche über die Constitution der Harnsäure und Bemerkungen über die Entstehung derselben im Thierkörper“ (Wiener Berichte J. 1887) слідують дальші реакції, переведені у зв'язи з синтезою мочевої кислоти в тій цілі, щоби остаточно насвітлити цю квестію і дійти до кінцевих висновків відносно її конституції.

Належало надіятися, що анальоґічно як з аміду трихльормолочної кислоти також і з самої трихльормолочної кислоти з мочовиною одержиться мочеву кислоту. І тут припущення виявилось правдиве.

Трихльормолочну кислоту[1]) стоплював Горбачевський з надміром мочовини, подібно як перед тим з амідом, і в цей спосіб одержав мочеву кислоту. Реакція перебігає загально, як при ужиттю аміду, лише ізольовання і чищення тяжче, бо стоп сильніше закрашений і видаток о много гірший.

Відгак одержав Горбачевський мочеву кислоту через стоплення кислоти монохльороцтової $CH_2Cl.COOH$ з великим надміром мочовини. Повставання мочевої кислоти у тій реакції можна пояснити тим, що або з монохльороцтової кислоти і амоніяку (який твориться в реакції з мочовини) твориться ґлікоколь, або хльор переймає ролю амінової групи ґлікоколю.

Через стоплення метильгідантоіну $C_4H_6O_2N_2$ з надміром мочовини одержав Горбачевський метильмочеву кислоту. При огріванню ґлікоколю з мочовиною повстає гідантоін, а при огріванню саркозину з мочовиною метильгідантоін. Горбачевський припускав, що ті сполуки творяться при синтезі мочевої кислоти з ґлікоколю згл. метильмочевої кислоти з саркозину як посередні продукти. Тому, що лекше є виробити метильгідантоін, робив він проби лише з ним. Огрівав його з надміром мочевої кислоти до вищої температури і одержав з того стопу метильмочеву кислоту. Видаток як при ужиттю саркозину.

Щоби дальше висвітлити повставання посередних продуктів при синтезі мочевої кислоти, стоплював Горбачевський метильгідантоін з біуретом. При огріванню мочовини до вищої температури твориться біурет, тож було можливим, що при творенню мочевої кислоти з ґлікоколю повстає як другий посередний продукт побіч гідантоіну — біурет. І тут оказалось, що повстала метильмочева кислота:

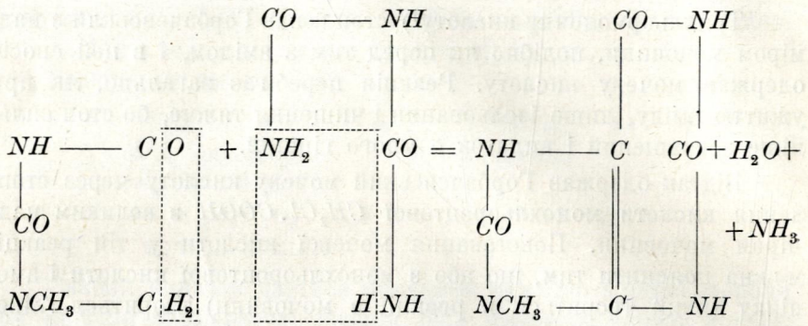
$$\underset{\text{метильгідантоін}}{C_4N_2H_6O_2} + \underset{\text{біурет}}{C_2H_5N_3O_2} =$$

$$= \underset{\text{метильмочева кислота}}{C_6H_6N_4O_3} + H_2O + NH_3$$

А схематично:

---

[1]) Одержану після Pinner'a діланням газового хльороводня на трихльорціянід.



метильгідантоін біурет метильмочева кислота

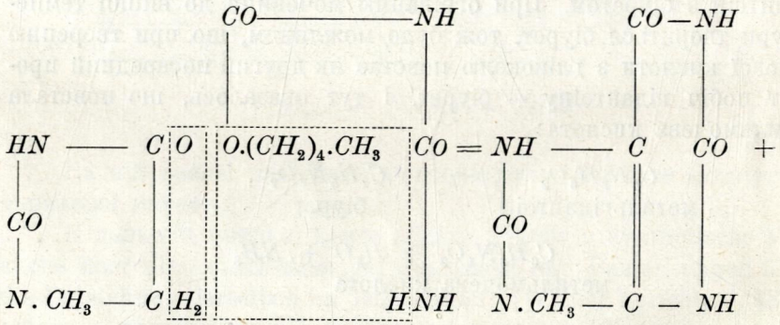
Через стоплення метильгідальтоіну і амилевого або етилевого естру аллофанової кислоти одержав Горбачевський також метильмочеву кислоту, але видаток був о много гірший як при реакції з біуретом.

$C_4N_2H_6O_2$ + $C_2H_3N_2O_3C_5H_{11}$ =

метильгідантоін амилевий естер аллофанової кислоти

= $C_6H_6N_4O_3$ + $C_5H_{11}OH$ + H_2O

метильмочева кислота амилевий алькоголь

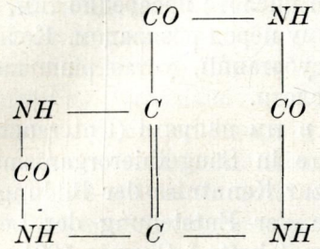


метильгідантоін амилевий естер аллофанової кислоти метильмочева кислота

$+ H_2O + CH_3(CH_2)_4OH.$

амилевий алькоголь

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 повставанням мочевої кислоти в організмах.

І так синтеза мочевої кислоти з аміду трихльормолочної кислоти і самої трихльормолочної кислоти вияснює заобсервовані факти повставання в організмах мочевої кислоти з молочної кислоти і ґліцерину. Minkowski найшов в печінці гусей великі скількости 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 ґліцерину. І тут можна приняти творення мочевої кислоти з ґліцерину і мочовини або амоніяку.

Аналогією до сннтези мочевої кислоти з ґлікоколю і мочовини є повставання її з ґлікоколю у птахів, що ствердив Knieriem. Те саме ствердив Горбачевський у чоловіка, з тою ріжницею, що тут більша часть ґлікоколю переміняється в мочовину, а лише мала частина в мочеву кислоту.

Про повставання мочевої кислоти в організмах опублікував Горбачевський цілий ряд праць з пребогатим досвідним матеріялом, щоби основно вияснити ці квестії.

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

вито не виказує жадного впливу на творення мочевої кислоти. Цукор тростиновий і невтральний 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 організмови 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 medizin. Ztg. 1892; Bemerkungen zum Vortrage des A. Kossel — Über Nucleinsäure. Du Bois Reymond's Archiv 1893) студіює Горбачевський вплив акриляну натрія на виділювання мочевої кислоти у чоловіка, умови повставання мочевої кислоти при ціррозі печінки, творення мочевої кислоти і ксантинових засад зі селезінної пульпи і крови, виділювання мочевої кислоти під впливом деяких отруй як: хініну, атропіну, антіпірину, антіфебрину і ін.; творення мочевої кислоти у ссавців в нормальних умовах, творення в патологічних случаях при лєвкемії, псевдолєвкемії, при острих горячкових недугах, пневмонії, недоживленню, кахексії, ціррозі печінки і і., при фосфоровім затроєнню і т. п.

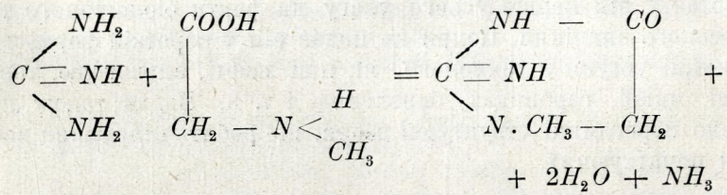
Ці праці дали між іншим можність висновків, що мочева кислота походить з нуклєіну клітинних ядер, та що так мочева кислота як і ксантинові тіла мають одну і ту саму материнну субстанцію — пізніші нуклєінові кислоти.

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

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

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 ціяніміду не була цілковито переглядна і не давала можливости певного висновку на конституцію. Поміж продуктами розкладу креатину згл. креатиніну одержано метильґуанідин та саркозин і продукти розкладу ґуанідину. Тому було імовірне, що креатин належить вважати за метильґуанідиноцтову кислоту, збудовану подібно як метильгідантоінова кислота а креатинін буде імовірно мати конституцію аналогічну як метильгідантоін.

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



В праці: „Notiz über die volumetrische Bestimmueg des Gesammtstickstoffes im Harne" (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 ґуаніну, 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 ґуаніну 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 ґуаніну в виді кристалів, підчас коли до

того часу одержувано їх лиш як аморфний порошок. Важне воно, бо дає можність докладного схарактеризування сполуки, та дає ґарантію її чистоти. Горбачевський одержав кристалічні сполуки так зі сполук ксантину зі сріблом як і з аморфного ксантицу при помочі розпущення в лугу і сильне розрідження горячою водою, закислення оцтовою кислотою і полишення до повільного викристалізовання. Такі кристали містять одну молекулу кристалічної води. В той сам спосіб одержав Горбачевський кристалічний ґуанін, лише кристалізував його з розрідженого алькоголічного розчину. Ґуанін кристалізує без кристалічної води.

Це найвизначніші праці Горбачевського загального значіння.

Для нас спеціяльно важний підручник орґанічної хемії — перший у нас університетський підручник в українській мові. Вислід багатого знання теорії і методи та довголітньої педагогічної діяльности 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 Methylharsäure. (Wiener Berichte J. 1885.)
   O umělé kyselině močove a methylmočové. (Chemické listy. 1885).
7. Über die durch Einwirkung von Salzsäre aus den Albuminoiden entstehenden Zersetzungsproducte. II Abh. (Wiener Berichte. J. 1885).
   O produktech rozkladu, které vznikaji působením kyseliný soln na albuminoidy. Odd. druhé. (Chemické Listy. 1886.)

8. Neue Synthese des Kreatins. (Mediz. Jahrb. Wien 1885.)
   Nová synthesa kreatinu. (Chem. Listy. 1886.)
9. Notiz über die volumetrische Bestimmung des Gesammtstickstoffes im Harne und anderen Objecten aus dem Thierkörper. (Medizinische Jahrbücher. Jhg. 1886.)
   O určování dusìku v moči a jiných objektech těla zvířeciho. (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 synthesa 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 konstitucí kyseliny močové a poznamky o jejim 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 medizin. Zeitung. XXXVII. J. 1892.)
    K známosti o učinku 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.)
    Analysa dvou vzácných kamenů močových. (Chem. Listy. 1894.)
19. Über die Trennung der Harnsäure von den Xanthinbasen. (Zeitschrift f. Physiolog. Chemie. Bd. XVIII. J. 1893.)
    Děleni kyseliny močové od zásad xanthinových. (Chem. Listy 1894.)
20. Über krystallisiertes Xanthin und Guanin. (Zeitschrift f. Physiolog. Cheme. Bd. XXIII. J. 1897).
    О кристалізованім ксантині і ґуаніні. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш. Львів, т. I, в. 1, 1897.)
21. Загальний метод добування нуклеінного квасу з органів. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш., Львів, т. III, в. 1, 1898.)

ЛЬВІВСЬКА БІБЛІОТЕКА
АН УРСР
№ И- 30347

22. Причинки до пізнання вижитя 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, lèkařů a přirodozpytců. Praha 1901.)
Про повстанє товщу в звіриннім орґанізмі. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш. Львів, т. VIII, в. 1, 1901)
24. O dokazováni krve v soudních případech. (Zprávy sjezdu čs. lékařů a přirodozpytců. 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 sloužicich. (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 přispěvky k poznání etiologie pellagry. I. (Časop. čs. lékařů. 1910.)
33. Otravy při pracích s lihem, denaturovaným methylalkoholem. (Čas. čs. lekařů. 1911.)
34. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis den Äthiologie der Pellagra. II. Mitteilung. (D. österr. Sanitätswesen. 1912.)
Experimentální přispěvky k poznáni 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 trubic. (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.

Проф. др.-інж. І. А. Фещенко-Чопівський.

Про деякі фізичні властивости рекристалізованого м'якого заліза та структуральні особливости рекристалізованої будови.

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

1) Пізнавання ліній та фігур плинности (ліній ділання сил). Ця метода розроблена Fry[2]). Коли знаємо зовнішне обтяження та кут, під яким закривлюються в данім місці лінії плинности поодиноких кристалів, можемо, як це довів F. Körber[3]), вичислити фактичне (дійсне) напруження, яке ділає в тім місці обтяженого зовні матеріялу. Найбільші напруження скупляються в середині пробки на розрив, здовш оси симетрії. Перші щілини повстають якраз в ціх місцях скуплення напружень, а присутні тут наслідком природньої ліквації неметалічні скуплення (жужлі) улекшують повставання 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 повставання щілин на тілі парового казана“. Наук.-Техн. Вістник № 9, стор. 305—314.
[2]) Stahl und Eisen, 1921, 1093.
[3]) а) „О хибах, що заходять в часі обрібки м'якого заліза, їх причинах та способах уліпшення.“ F. Körber. Stahl und Eisen, 1927, 1159—1166. б) „Досліди над рекристалізацією сталевих блях для трансформаторів“. P. Oberhoffer і W. Oertel. Stahl und Eisen, 1928, 393—403.

Errata

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	аькоголів	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 лояльно 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 витворилась би небажана анархія. Рівнож і аподиктичне жадання введення змін, милих поодиноким авторам та тон жадання не відповідають нормам, принятим загально в наукових дискусіях.

22. Причинки до пізнання вижитя 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, lèkařů a přirodozpytců. Praha 1901.)
Про повстанє товщу в звіриннім орґанізмі. (Збірник мат.-природ.-лік. секції Н. Т. Ш. Львів, т. VIII, в. 1, 1901)
24. O dokazováni krve v soudních případech. (Zprávy sjezdu čs. lékařů a přirodozpytců. 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 sloužicich. (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 přispěvky k poznání etiologie pellagry. I. (Časop. čs. lékařů. 1910.)
33. Otravy při pracích s lihem, denaturovaným methylalkoholem. (Čas. čs. lekařů. 1911.)
34. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis den Äthiologie der Pellagra. II. Mitteilung. (D. österr. Sanitätswesen. 1912.)
Experimentální přispěvky k poznáni 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 trubic. (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.

Проф. др.-інж. І. А. Фещенко-Чопівський.

Про деякі фізичні властивости рекристалізованого м'ягкого заліза та структуральні особливости рекристалізованої будови.

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

1) Пізнавання ліній та фігур плинности (ліній ділання сил). Ця метода розроблена Fry[2]). Коли знаємо зовнішне обтяження та кут, під яким закривлюються в данім місці лінії плинности поодиноких кристалів, можемо, як це довів F. Körber[3]), вичислити фактичне (дійсне) напруження, яке ділає в тім місці обтяженого зовні матеріялу. Найбільші напруження скупляються в середині пробки на розрив, здовш оси симетрії. Перші щілини повстають якраз в ціх місцях скуплення напружень, а присутні тут наслідком природньої ліквації неметалічні скуплення (жужлі) улекшують повставання 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 повставання щілин на тілі парового казана“. Наук.-Техн. Вістник № 9, стор. 305—314.
[2]) Stahl und Eisen, 1921, 1093.
[3]) а) „О хибах, що заходять в часі обрібки м'ягкого заліза, їх причинах та способах уліпшення.“ F. Körber. Stahl und Eisen, 1927, 1159—1166. б) „Досліди над рекристалізацією сталевих блях для трансформаторів“. P. Oberhoffer і W. Oertel. Stahl und Eisen, 1928, 393—403.

повідній мірі в певнім температурнім окруженню набирають спроможности до розростання, т. з. поглощають сусідні зерна не приноровлені, або меньше приноровлені до розростання, або — інакшими словами — накидають власну кристалографічну орієнтацію на сусідні зерна. Таким способом кристалічний многокристальний аґреґат стремить до перетворення в кількокристальний аґреґат або в ідеальному випадку — до однокристала. На іншому місці ми застановлювалися подрібно над природою та причинами процеса рекристалізації та подали зміст робочих теорій цеї цікавої біологічної прояви в здеформованих металях.[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).

		Матеріял I.	Матеріял 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/mm²		38,5	36,0	29,6
Видовження в %		23,5	16,5	5,5
Границя плинности kg/mm²		21,4	25,0	23,3
Звуження в %		41,3	57,4	
Твердість в скалі Brinell'a kg/mm²		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 матеріялів є майже нормальний. Правда. в матеріялі I. є троха забагато сірки, однак сірка до певної міри урівноважнена манганом; в матеріялі II. є троха забагато міди, тому що пересічно прийняті норми не рекомендують переступати складу $\geq 0{,}20\%$. Однак більш меньш точного предбачення про механічні властивости або про поведення цих матеріялів в часі

[1]) „Як металь реагує 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 властивости означені на пробі на розрив виказали сорозмірно мале видовження та мале звуження різу. Найвиразніші вказівки на те, що матеріял не є бездоганний, дістаємо з динамічних випробувань, а властиво з випробувань відпорности матеріялу на удари в температурах низших і висших від звичайних, так як то нами опрацьовано і запроповано три роки тому.[1]) Для досліджуваних матеріялів обсяг найбільшої крихкости лежить в температурах від близько +15° і в т-ах низших. Значить, що вже малі зміни в температурах звичайних і низших перепроваджують матеріял з обсягу великої в'язкости до обсягу найбільшої крихкости. Цілий комплекс подібних випробувань (т. з. означення хемічного складу, механічних властивостей в пробі на розтягування і дослідження над зміною крихкости в температурах від −15 до що найменше +100°) разом з металографічною аналізою дає в руки дослідника всі потрібні чинники до оцінки досліджуваного матеріялу. Саме металографічні випробування показали, що оба матеріяли мають рекристалізовану структуру, звідки й походить надзвичайна їх крихкість в температурах звичайних і низших та недостача видовження.

Однак повернемо до деталів.

Матеріял I є се кавалок водної рури з парового кітла проміром 102,5/94 mm, на якій в часі роботи повстала випуклина з щілиною. Стінки випуклини в місці около щілини не були грубші як 0,9—1,1 mm, а се значить, що страта в грубости стінок рури були в місці повстання щілини около 78%.

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

Випуклина повстала в нормальний спосіб; паровий котел працював твердою водою, з якої на внутрішних стінках водорурок осіли грубі верстви каміння, що й спричинило на початку льокальне перегріття, потім повстанє випуклини, а нарешті — по надмірнім зменьшенню перекрою — щілини. Матеріял 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 спріяла перебігови приспішеної рекристалізації, в часі якої зерна виросли 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 слабий опір проявам совгання, які легко відбувалися як в поодиноких зернах (кристалях) 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 посуненої 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 плинности на поверхню.

Місце це є відвуглено, а поодинокі кристали виповнені дрібними краплинами, як можна догадуватись, FeO а почасти 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. B. Pfeil ще в році 1923[1]) спостерігли, що відвугляння все получується з наглим розростом зерен; зрештою ще й Anstin згадує про такі факти. Очевидно враз зі зменьшенням в стали скількости вугля зрастає чулість того матеріялу до рекристалізації. Інакше кажучи, чим в більшім степени буде сталь відвуглена, тим в більшій мірі стає вона податна на прояви рекристалізації, а як наслідок тих двох майже одночасно пробігаючих процесів — стає матеріял меньш 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 елєктричним способом м'ягким залізом. В місці переходу від матеріялу стінок рури до матеріялу додаткового, т. з. в м'ягкім матеріялі занечищеним 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 (найпевніше — окисів заліза, а може частинно й сірчаків MnS мангану). Вугіль у виді брунатних включень (на фотографії — темнавих) 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.

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

В літературі часто можна зустрінути вказівки на те, що в часі рекристалізації слідує скріплений 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 році[1]), а низше маємо новий яркий доказ. На мікрофот. № 8, поб. 100 представлена верствова 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 Higgins[2]) 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 меньші. Очевидно, що це правило не є загальне. Нам видається, що тамті зерна ферриту, які наслідком своєї більшої чистоти могли приняти тимчасово в розтвір (як наслідок додатньої дифузії) вугіль — будуть конець кінцем розбиті на кілька меньших; навпаки — тамті зерна, які наслідком може збільшеної

[1]) Журнал Рус. Мат. Общ., 1911 р., № 3, Петербург.
[2]) Journ. Inst. of Metals, 1922, II, 175.

скількости чи то кисня, чи то фосфору викидають зі себе вугіль (т. з. заходить зворотна дифузія), посідають спроможність приспішеного розростання. Зрештою, всі ці процеси напевне улекшуються ще й тими фактами, що вугіль і кисень посідають обпижену розпущальність в „α"-залізі в звичайних і близьких до звичайних температурах та що починаючи від т-ри около 400° С й вище степень розпущальности вугля й кисня в „α"-залізі в міру підвищення температури щораз збільшується, а тим самим улекшуються атомові рухи та спроможність тих первнів до дифузії.

Тоді залежність між дифузією а ростом зерен буде представлятися слідуючим способом. В температурах повище 400° повстає тенденція до сеґрегації двох окремих твердих розтворів: 1) твердого розтвору кисня (фосфору) в „α"-залізі, з якого вугіль випихається на зовні та 2) твердого розтвору вугля в „α"-залізі, який містить в собі найменьші (а може й зерові) завартости кисня (фосфору). Звідти повстає верствова будова, яка стає більш виразна по вальцованню. Стремління до такої сеґрегації двох твердих розтворів „α"-заліза з відмінним хемічним складом зростає в міру підвищення температури окруження, а степень сеґрегації є тим більший, чим довший час відповідний матеріял перебуває в цих температурах. За сим, в період охолодження, о скільки воно було відповідно повільне, ці надмірно розпущені домішки (вугіль, кисень) наслідком зменьшеної розпущальнотси виділяються: кисень — в виді дрібненьких краплинок FeO, а вугіль — в формі округлих зеренок (ґлобуль) Fe_3C. Включення FeO розміщуються переважно в середині поодиноких кристалів ферриту, а вугіль — на границях кристалів. Наколи округлі кристалки FeO розміщуються в ферритових зернах асиметрично, а само зерно не тратить спроможности розростання, то ґлобульки Fe_3C розміщуються або безпосередно на границях зерен, або на площах спійности, т. з. на площах легких совгань, а звідти механічним способом повстає поділ матірного зерна на два або зглядно більше меньших.

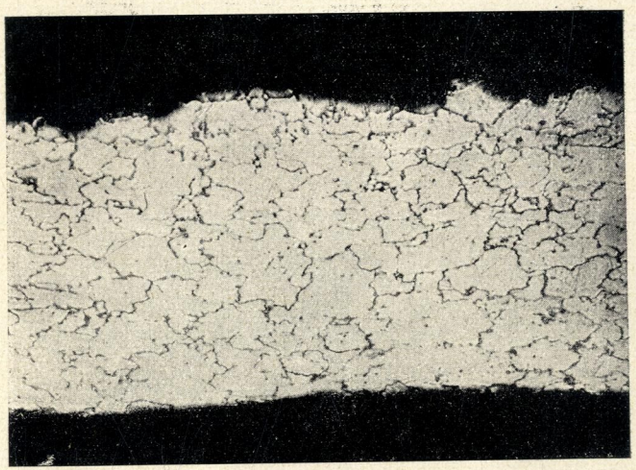
Мікрофот. № 9 представляє будову матеріялу II, поб. 100, а мікрофот. № 10 — будову невідвугленої части матеріялу I, поб. 300 подають докази для повищої гіпотези. Уважливий читач найде на них низку започаткованих утворів ґлобулярного цементиту (Fe_3C), які дали початок поділу рекристалізованих зерен ферриту на два, а часом й більше нових меньших зерен.

Не є виключене, що для твердого розтвору кисня в „α"-залізі, 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 скількости кисня (фосфору, арсену, крему) відбувається в щораз вищих температурах, а почавши з певної скількости є цілком унеможливлений.

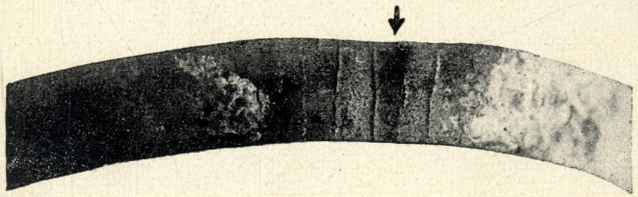
Помічання з практики над перебігом альотропової переміни $\gamma \rightleftarrows \alpha$ в температурах нормального вижарювання (мікрофот. 5, 6, 7 і 11) та на підставі аналогії з подвійними вичерками Fe—P, Fe—Si, Fe—Sn, дає нам основу виправити скомплікований вичерк C. Benedicks'a і H. Löfquist'a[1]) і представити його так, як то подано на вечерку № 12, де здовж лінії Solidus'a Fe—B 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 виносить около 1370°; евтектичний склад — коло 0,21—0,22% кисня. Інакше, що вичерк Fe—FeO є подібний до вичерків Ni—NiO і $Cu-Cu_2O$.[2])

[1]) V. D. J., 1927, № 45.
[2]) Journ. Iron and Steel Inst, 1924, II, 90.

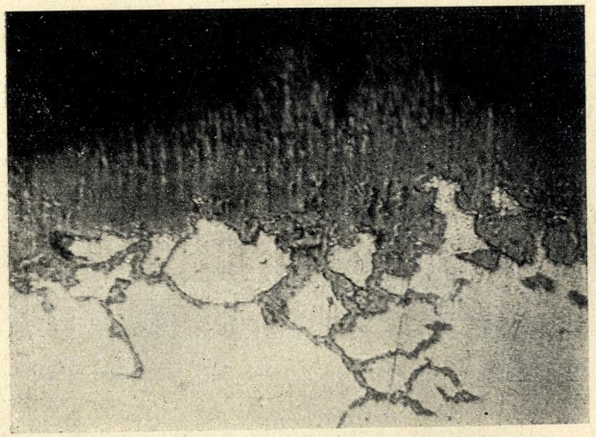
Ч. 1.



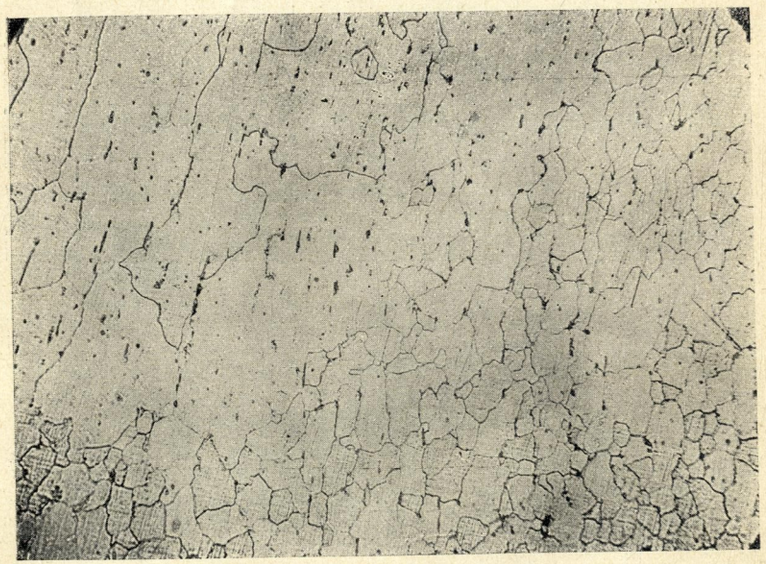
Ч. 2.



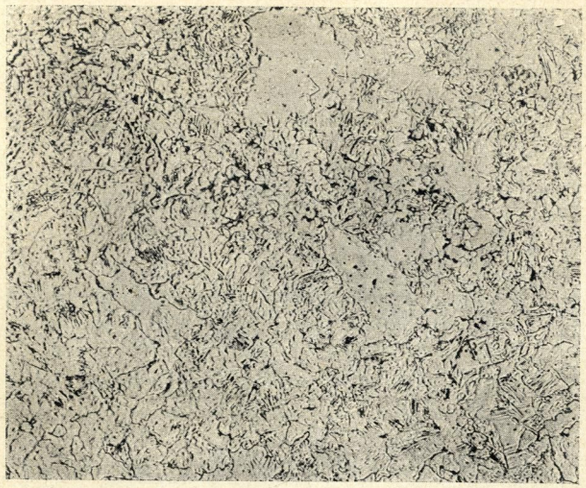
Ч. 3.



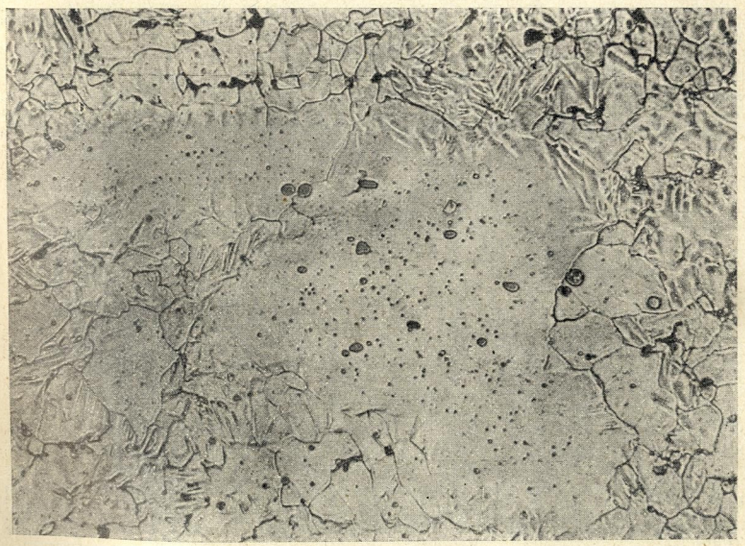
Ч. 4.



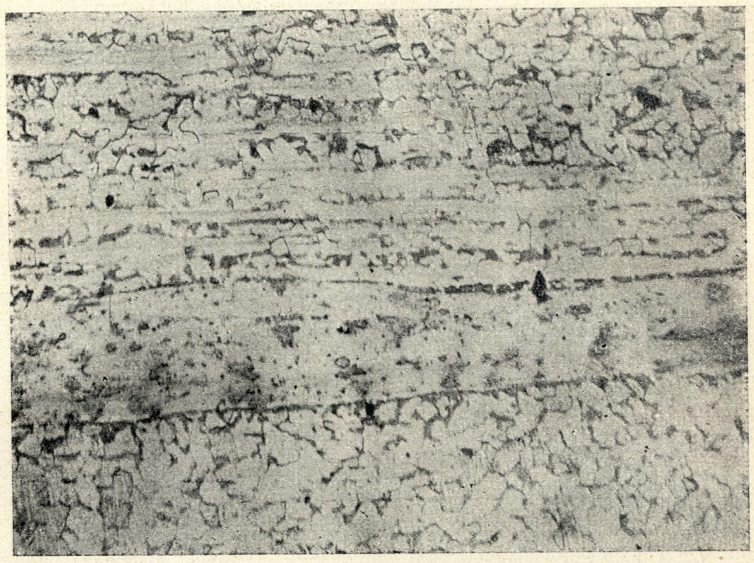
Ч. 5.



Ч. 6.

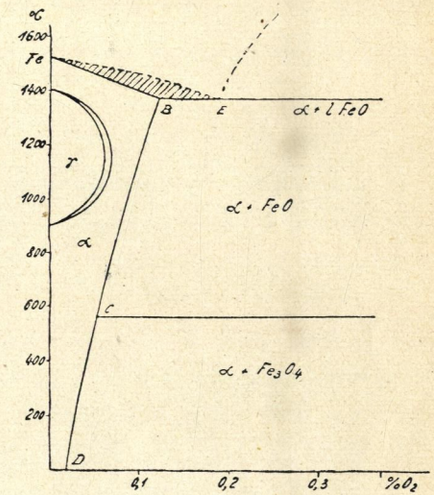


Ч. 7.



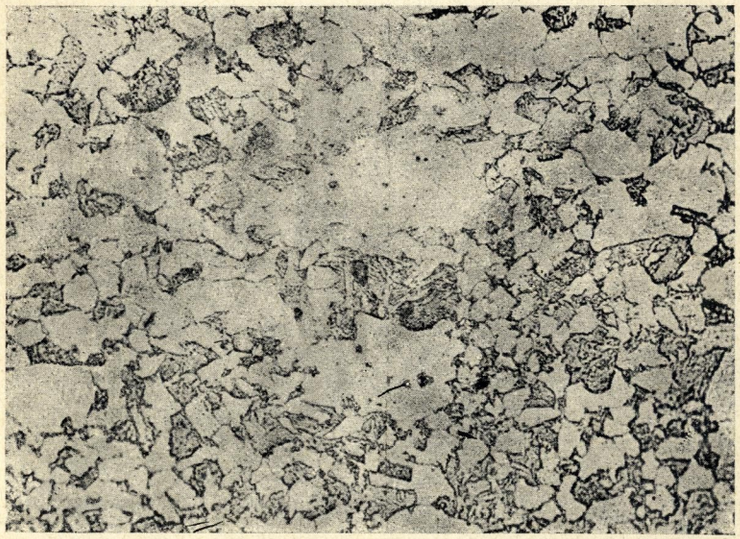
Ч. 8.

Ч. 10.



Ч. 12.

Ч. 9.



Ч. 11.

М. Кравчук.
(Київ.)

Уваги до Laguerre'ового способу наближеного розвязання рівнань.

1.

Візьмімо мероморфну функцію

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

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

Впровадьмо зазначення:

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

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_j

Нпр.

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

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

а коли

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

то

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

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 осібна

$$S_0(z) = n$$
$$S_1(z) = \frac{f'(z)}{f(z)}$$
$$S_2(z) = \frac{f(z)\,f''(z) - [f'(z)]^2}{[f(z)]^2}$$

Завважмо ще, що вирази

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

та

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

є цілі функції від сум $S_i(z)$.

2.

Коли дійсні числа α_i справджують умову

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

то, на підставі Hölder'ової нерівности, маємо:

$$|\alpha_1|^k \leqq (n-1)^{k-1}(|\alpha_2|^k + |\alpha_3|^k + \quad + |\alpha_n|^k) \qquad (k \geqq 1),$$

звідки

$$|\alpha_1|^k \leqq \frac{(n-1)^{k-1}}{(n-1)^{k-1}+1} \Big[|\alpha_1|^k + |\alpha_2|^k + \quad + |\alpha_n|^k\Big]$$

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

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

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

$$M(x) \geqq 0 \tag{6}$$

(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:

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

а тому число x_1 у рівності

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

справджує умови:

$$\begin{aligned} &\alpha \leqq x_2 \leqq x \\ &M(x_2) \geqq M(x) \end{aligned} \tag{9}$$

Так само число x_2 з рівности

$$\frac{1}{x_1-x_2} - M(x_1) = |M_{21_1}(x)| \tag{10}$$

справджує умови:

$$\begin{aligned} &\alpha \leqq x_2 \leqq x_1 \\ &M(x_2) \geqq M(x_1) \end{aligned} \tag{11}$$

І т. д. Нарешті для числа x_2 з рівности

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

маємо:

$$\begin{aligned} &\alpha \leqq x_r \leqq x_{r-1} \\ &M(x_r) \geqq M(x_{r-1}) \end{aligned} \tag{13}$$

З огляду на нерівності

$$x \geqq x_1 \geqq x_2 \geqq \quad \geqq \alpha$$

існує число

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

а граничний перехід у рівності (12) дає:

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

звідки

$$\beta = \alpha.$$

Отож числа $x_1, x_2, \ldots, x_r$ можна розглядати як ступневі наближення кореня α нашого многочлена, причім для досить великого r ріжниця $x_r - \alpha$ 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 нпр. у Newton'овім способі.

3.

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

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

де

$$0 \leqq k_0 \leqq 1.$$

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

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

або:

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

Так само

$$0 \leqq \frac{x_2-\alpha}{x_1-\alpha} = \frac{(1-k_1)|M_{2'_1}(x_1)|}{M(x_1)+|M_{2'_1}(x_1)|}, \tag{16}$$

де

$$k_0 \leqq k_1 \leqq 1$$

І т. д. Нарешті

$$0 \leqq \frac{x_r-\alpha}{x_{r-1}-\alpha} = \frac{(1-k_{r-1})|M_{2|_{r-1}}(x_{r-1})|}{M(x_{r-1})+|M_{2|_{r-1}}(x_{r-1})|} \tag{17}$$

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

$$(18) \qquad 0 \leqq x_2 - \alpha \leqq (x-\alpha) \prod_{i=0}^{r-1} \frac{1-k_i}{\left| + \left| \frac{M(x_i)}{M_{2i}(x_i)} \right| \right|}$$

де

$$\lim_{i=\infty} k_i = 1, \quad \lim_{i=\infty} \left| \frac{M(x_i)}{M_{2i}(x_i)} \right| = \frac{n}{n-1}$$

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

$$\frac{1}{x_i - \alpha_i} - M(x_i) = k_i \, |M_{2i}(x_i)|$$

добираючи числа α_i менші від x_i так, щоби справджувалися нерівності

$$M(\alpha_i) < 0$$

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

$$1 - k_i < (x_i - \alpha) P_{2i},$$

де P_{2i} є певне додатне число незалежне від i; а тоді з (15), (16),...,(17) дістаємо:

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

звідки

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

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, щоб звертатися до нерівности (18) або (19), доведеться просто спинитися на тому наближенні x_i, що в k перших цифрах не відріжняється від x_{r+1}.

4.

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

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

і функції

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

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

За умови

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

ступневі наближення $x_1, x_2, \ldots$ числа α, найбільшого з нулів не менших від x, визначаться з рівнань:

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

при тім

$$x \geqq x_1 \geqq x_2 \geqq$$

отже існує

$$\lim_{i=\infty} x_i = \beta \geqq \alpha$$

А що, як бачимо з (20),

$$\lim_{i=\infty} S_{2l_i}(x_i) = \infty$$

то

$$\beta = \alpha$$

Крім того маємо

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

де

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

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

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

то

$$k_i > \frac{1}{x_i - \alpha_i} \qquad \frac{1}{\left| \sqrt[21]{S_{21_i}(x)} \right|}$$

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 сходить на т. зв. спосіб Graeffe наближеного розвязання рівнань; при тім вимога, щоб многочлен $f(z)$ не мав недійсних нулів, стає непотрібна.

15. грудня 1928.

Інж. А. Топачевський
(Скаржиска)

Гідратація ацетілену.

Гідратацію ацетілену в присутности кислих гарячих розчинів ртутних солей, що дається представити схематично рівнанням:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CHO$$

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 $Hg(NO_3)_2 . 8aq$ (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., розсяжну студію про цей предмет подали Vogt та Nieuwland в Journ. Americ. Chem. Soc. (43 річ.).

Тому, що в дотеперішних дослідах не було постарано о стале усування витвореного продукту гідратації тай реаґуючі компоненти (вода і ацетілен) не завсіди були в домінуючих кількостях, так, щоби реакція могла приспішитися відповідно фізикальному рівнанню

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

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

де $C^{\text{ц}}$ — концентрація ацетілену, $C^{\text{в}}$ — концентрація води і $C^{\text{р}}$ — концентрація готового продукту, — повстав у мене намір простудіювати цю реакцію з дотриманням зазначених умов, тобто при сталім та хуткім відводженню альдегіду та в присутности домінуючих кількостей обидвох компонентів, що приймають участь в реакції.

Для тієї ціли 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 розчини[1]). 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.

Ґаз, відведений з реакційної посуди, я вимивав від альдегіду і чистий ацетілен повертав назад до ґазового збірника.

Вимивання я провадив або дестільованою водою, холодженою до 0°—1°, або водяними розчинами ріжних річевин, не реаґуючих 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, — предпокладаючи, відповідно теорії вимивання, що потрійне прополоскання вистарчить для повного захвачення річевини.

Рух ґазу робилося ротаційним компрессором від пражської фірми Dr Pleskot.

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

Замикаючою течею була вода, насичена кухонною солею і перед кождою 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 ґазу, спричинені або розпусканням відміряної його кількости у течі, або, навпаки, відлітанням його з течи до відміряної кількости (ґазу), 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 ґазу, яка тому саме у моїх дослідах вагалася межи 93% і 66% теорії.

Але розвязання питання, яке я вважав важніщим і котрому я віддав більше уваги, — тривалість каталізатору — цими помилками не є ушкоджена.

Визначування зисканого ацетальдегіду провадилося в початках праці кислим сульфітом натровим а пізніще зручніщим і скоріщим 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 Ullmannовій Encyklopädie der technischen Chemie (I Aufl. I, 96); він основується на властивости солей гідроксіламіну зв'язувати альдегід при одночасному увільнюванню еквівалентної кількости кислоти, напр. відповідно рівнанню:

$$NH_2OH.HCl + CH_3CHO \longrightarrow CH_3.CH:NOH + H_2O + HCl$$

Користуючися невтральним, приблизно $\frac{10}{n}$-им розчином хльоргідрату гідроксіламіну, я брав для кожної аналізи якусь його кількість завсіди з запасом, додавав певну кількість течи, що мав її аналізувати, і витворену кислоту відтітрував на метілоранж при свідках до невтральної реакції. Цим визначилося, одночасно з ацетальдегідом і формальдегід, присутній часом в малесеньких кількостях, котрі таким чином були прираховані до кількости 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 ціли, як рівнож визначування слідів нелетючого кротонового альдегіду та оцтової кислоти, присутність яких ані кваліятивно не завсіди 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 списах[1]) трапляються ріжні, але протилежні дані), я приготовляв каталітичні розчини з кислот ріжної концентрації,

[1]) Це твердження відноситься спеціяльно до чехословацьких патентів, де ця праця й була виконана в ріжних умовах в роках 1925—27.

саме, мав я дві групи цих розчинів: група A — з сульфатової кислоти, приблизно 10%-вої і група B — з сульфатової кислоти, приблизно 30%-вої; при тому кожна з цих кислот перед вживанням її як каталізатора діставала в послідовній черзі 0·24%, $0{\cdot}24 \times 5 = 1{\cdot}2\%$, $1{\cdot}2 \times 5 = 6\%$ оксіду ртути (HgO), розпусканого при докладному бовтанню (евентуально за осторожного огрівання) на безбарвний, слабесенько молочний розчин.

Цього каталітичного розчину вживалося кожний раз в такій кількости (яка в дійсности вагалася межи 25 ccm і 125 ccm), щоби для вичерпання його каталітичної здатности вистарчив підручний запас ацетілену, який не міг бути більшим, ніж 10 l, бо маніпульовання з більшими бальонами (приготовлення замикаючої течи) видавалося за тяжке.

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

Ґаз приготовлялося 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 ґаз 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 ґазі не провадилося, бо була би то праця за тяжка та — зрештою, при маніпульованню з великими кількостями ґазу — й проблематична; крім того я мав на увазі також і те, що при працях з ґазами, в деяких випадках (коли нема иншої можливости скоро пізнавати ґаз — 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 ґазовім збірнику тримано завсіди мале тиснення (приблизно 10—18 cm 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 ґумових. Час від часу пробовано апарат на герметичність тисненням 30—40 cm водяного стовпця.

Цілком виконано 56 спроб, але між ними тільки приблизно $^1/_3$ 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 течи), мале тиснення в ґазовім збірнику і тим спричинений великий відпір в ссучій частині апарату, що приводило до дуже повільного обігу ґазів і т. п.

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

ТАБЛИЦЯ I: ЕКСПЕРІМЕНТАЛЬНІ ДАНІ.

Число досліду	Ужитий каталізатор: Кількість каталіт. розчину в цм³	Ужитий каталізатор: Склад	Ужитий каталізатор: Кількість металевої ртути в каталізаторі g	Вимиваюча теч: Кількість вимиваючок	Вимиваюча теч: Кількість течи цілковита або відпов. групам вимиваючок cm3	Вимиваюча теч: Рід течи	Вимиваюча теч: % ацетальдегіду	Ціла кількість зисканого ацетальдегіду g	Відношення CH_3CHO/Hg (кількість ацетальдегіду зисканого 1g Hg)
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 $NH_2OH{\cdot}HCl$ 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	„ насич. розч. $NaNO_3$	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. $MgSO_4$	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

*) ґаз нечищений.

Ґаз	Каталізатор: Рід (ґрупа) каталізатора	Каталізатор: Процентовий обсяг HgO в каталізаторі	Здобич CH_3CHO віднесена на 1 g Hg: В кождім поединчім досліді	Середня всіх однакових поединчих дослід.	Середня групова
Чищений ацетілен	Група A: сульфатова кислота приблизно 10% обсягуюча:	0·24% HgO	15·45; 14·2; 14·18; 13·5; 12·67	14·00	
		1·20% HgO	10·0; 9·8; 7·08	8·96	
		6·00% HgO	8·94; 6·93; 6·42	7·43	
					10·13
Те саме	Група B: сульфатова кислота приблизно 30% обсягуюча:	0·24% HgO	25·2; 21·6; 18·68	21·83	
		1·20% HgO	17·7; 17·4	17·55	
		6·00% HgO	15·1; 14·1	14·60	
					17·99
Нечищений ацетілен	Група A: 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 квасовість 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).

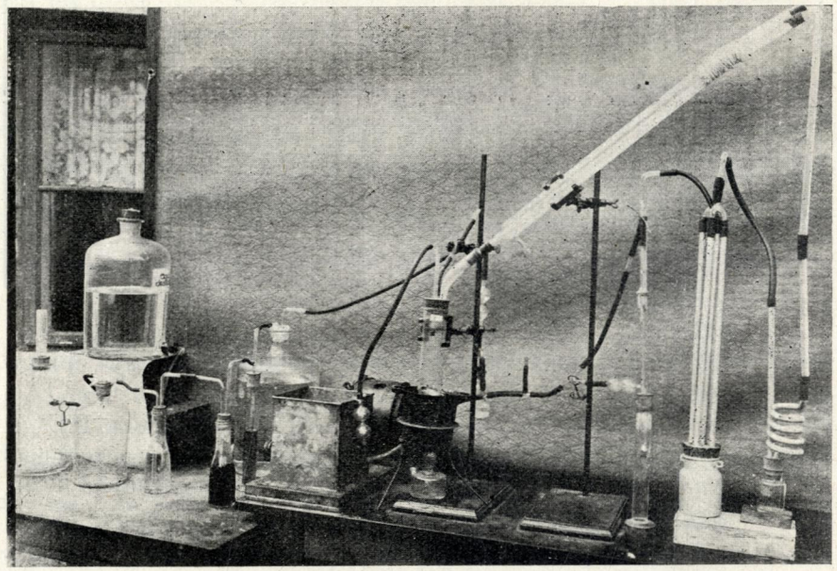
3. Одначе релятивний вчинок каталізатора зменшується зі збільшенням концентрації ртутних солей, а то тому, що сей agens[1]), що в дійсности каталітично ділає, тратить форму досконалої дрібненької суспензії чи емульзії і збивається як молоко у формі великих, тяжких а тому і мало чинних грудок; до того 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 повстає відразу в початках реакції, ближче нестудіована, для якої Vogt та Nieuwland по теоретичним міркуванням пропонують взірець $HgSO_4{\cdot}(CHCHO)_2Hg$.

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

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



течи мігби і в малій скількости було вжито для замикання чистого ацетілену, який через діфузію й занечистився.

6. Скоре 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. P. Pascal'ом (і трьома його співробітниками). Публікація о цих дослідах появилася, коли моя праця була вже закінчена. Докладний опис цих дослідів не подається його авторами, одначе можна припускати, що відводжування повстаючого альдегіду не було досить докладне (або і взагалі не робилося), бо досягнуті там результати 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 металевої ртути, тобто 2·7 до 3·3 рази менше ніж у мене.

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

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

Др Володимир Левицький

Ріжничкове рівнання модулової еліптичної функції $J(\tau)$.

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

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

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:

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

у виді:

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

при чому:

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

З теорії еліптичних модулових та автоморфних функцій відомо, що $J(\tau)$ є автоморфною функцією[2]) 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 свійство, що її шварціян 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 функцію[1]); а що кожна автоморфна функція є альґебраїчною функцією якоїнебудь другої автоморфної функції тої самої групи, тож для кожної автоморфної функції F(z) мусить істнувати альґебраїчна реляція:

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

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

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

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

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

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

а в виду сего дістанемо

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

Звідси постепенне ріжничкування дасть нам:

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

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

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

З рівнань 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: $\frac{J'''}{J'} - \frac{3}{2}\left(\frac{J''}{J'}\right)^2$:

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

---

[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:

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

т. 6.

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

то послідне рівнання дасть:

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

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

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

Коли отже вставимо в рівнання 10) за J z, дістанемо рівнання ріжничкове 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 інтеґралом є функція:

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

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

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

дає шукану альґебраїчну реляцію:

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

де z є модуловою еліптичною функцією J.

В жовтні 1929.

Володимир Кучер

Колибання в ґазах в світлі новітніх квантових статистик.

I.

Простір виповнений ґазом є частиною укладу з f степенями свободи. Він зложений є з фазових просторів елєментарних творів-молєкулів. 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 ґазу є означений, коли є знане число молєкулів n_i в кождій інфінітезімальній области енергії $\Delta\varepsilon$, т. зн. коли є знана скількість n_i елєментарних укладів для кождої комірки в стані статистично-термодинамічної рівноваги. Число W можливих реалізацій макроскопійного стану буде добутком чисел w_i можливих реалізацій комплєксіонів мікроскопійного стану, отже

$$W = \prod_i w_i. \tag{1}$$

Величина ентропії ґазу визначується теоремою Больцмана, а саме:

$$S = k \log W, \tag{2}$$

де k є больцманівська постійна.

Уявім собі, що в просторі виповненім одно-атомовим ґазом вибрали ми якийсь обєм V, який тим тільки виріжнюється від цілого простору, що в нім може відбуватися виміна енергії лише між молєкулами, які належать до інфінітезімальної области енергії $\Delta\varepsilon$; виміна енергії частинок іншої области енергії є виключена в обємі V. З тої причини зміняється в обємі V скількість мо-

лєкулів з области енергії $\Delta\varepsilon$; раз вони загущуються — то знова рідшуть. В наслідок цього повстають в обємі V колибання скількости молєкулів n_i, які належать до інфінітезімальної области енергії $\Delta\varepsilon$. Коли n_i є середньою вартістю молєкулів области $\Delta\varepsilon$, а Δ_i їх прибутком відносно убутком, тоді хвилева вартість частинок области $\Delta\varepsilon$ в обємі V буде $(n_i \pm \Delta_i)$. Число W правдоподібних можливих комплєксіонім інфінітезімальної области $\Delta\varepsilon$ отримаємо, коли замість n_i впровадимо вартість $(n_i \pm \Delta_i)$.

Ентропія ґазу в цілім просторі виносить:

$$S = s_1 + s_2, \tag{3}$$

де s_1 означає ентропію обєму V, а s_2 ентропію для простору з виїмком обєму V. Розвиваючи виражіння для ентропії s_1, з огляду на Δ_i аж до квадратових членів, отримаємо:

$$s_1 = \bar{s_1} + \frac{\partial \bar{s_1}}{\partial \Delta_i} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \bar{s_1}}{\partial \Delta_i^2}\Delta_i^2, \tag{4}$$

де риси над s_1 означають середні вартости. Простір по виняттю з нього V представляє обєм нескінчено великий в порівнанню до обєму V, отже Δ_i^2 є дуже мала величина у віднесенню до нескінчено великого обєму. Тому розвинення ентропії s_2 вистарчить урвати на Δ_i; отже буде:

$$s_2 = \bar{s}_2 + \frac{\partial \bar{s}_2}{\partial \Delta_i}\Delta_i. \tag{5}$$

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

$$\frac{\partial \bar{s}}{\partial \Delta_i} = 0, \tag{6}$$

а в послідовности також:

$$\frac{\partial \bar{s_1}}{\partial \Delta_i} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{\partial \bar{s}_2}{\partial \Delta_i} = 0. \tag{6a}$$

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

$$s_1 + s_2 = \bar{s}_2 + \bar{s_1} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \bar{s_1}}{\partial \Delta_i^2}\Delta_i^2. \tag{7}$$

На основі знов вище поданого заложення до порівнання нескінчено великого обєму простору з обраним обємом V, можна в послідовности написати, що:

$$s_2 = \bar{s_1} + \bar{s}_2. \tag{8}$$

Тоді для вартости ентропії в обємі V отримаємо:

$$s_1 = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \bar{s_1}}{\partial \Delta_i}\Delta_i^2. \tag{9}$$

На основі теореми Больцмана приріст статистичної правдоподібности dW для прибутку молєкулів Δ_i з области $\Delta\varepsilon$ є:

$$dW = C \cdot e^{\frac{s_1}{k}} \cdot d\Delta_i, \tag{10}$$

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

$$dW = C \cdot e^{\frac{1}{2k}\frac{\partial^2 \bar{s_1}}{\partial \Delta_i^2}\Delta_i^2} \cdot d\Delta_i. \tag{11}$$

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

$$2s_1 = \frac{\partial^2 \bar{s_1}}{\partial \Delta_i^2}\Delta_i^2,$$

або:

$$\Delta_i^2 = \frac{2log\ W}{\frac{\partial^2 \bar{s_1}}{\partial \Delta_i^2}}. \tag{12}$$

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

$$\bar{\Delta_i}^2 = \frac{k}{-\frac{\partial^2 \bar{s_1}}{\partial \Delta_i^2}}, \tag{13}$$

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

II.

По виводам клясичної статистики, яка вважає молєкули ґазу статистично незалежними між собою, мікроскопійний стан ґазу є означений, коли є знані комплєксіони елєментарної области, т. зн. коли є знане, в якій комірці енергії кождий молєкул сидить. Коли отже в i — тій елєментарній области є n_i молєкулів, а z_i її скількість комірок, тоді можна розложити молєкули по коміркам

на $z_i^{n_i}$ ріжних способів. Можливих отже способів розкладу n_i молєкулів на всі комірки цілости буде: $\Pi_i z_i^{n_i}$. Скількість знов можливих вимін, які можуть виступати між n молєкулами цілости без достерігальної ріжниці комплєксіонів виносить $\frac{n!}{\Pi_i n_i}$ (де n означає скількість молєкулів цілости стану). Тоді повне число всіх комплєксіонів цілости виносить:

$$W = n! \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!} . \tag{14}$$

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

$$W = \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!} . \tag{15}$$

На основі теореми Больцмана (при застосуванні формули Штірлінґа) ентропія цілости укладу є:

$$S = k \sum_i n_i (log\ z_i - log\ n_i). \tag{16}$$

Заступім в останнім рівнанню n_i хвилевою вартістю частинок $(n_i + \Delta_i)$ в обємі 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 обємі V, тоді отримаємо:

$$\bar{\Delta}_i^2 = n_i. \tag{17}$$

Ділянням останньої рівности на n_i^2, отримаємо квадрат середнього релятивного колибання в обємі V:

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

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

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

т. зн. заперечення постулятові теореми Нернста.

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

III.

Айнштайн оснував свою теорію на квантовій статистиці Бозого[1]); він переніс статистичні заложення Бозого для світляних квантів на матеріяльний ґаз. По думці сеї теорії не є рівнодушне при розкладі молєкулів по коміркам енерґії в мікроскопійнім стані, чи комірка є ще порожна, чи може вже обсаджена одним або більше молєкулами, що допускала клясична теорія. Правдоподібність мікроскопійного стану $w_i^{n_i}$ в фазовім просторі $\Delta\varphi_i$ тратить свою важність, т. зн. що теорія Айнштайна зриває із взаїмною незалежністю статистичною молєкулів.

Комбінаторійний проблєм Айнштайна є ось такий: в інфінітезімальній области розложити n_i молєкулів на z_i комірок, не виріжнюючи n_i молєкулів між собою. Є се знане завдання: „найти число комбінацій z_i елєментів для n_i — тої кляси“. Висловом сего є:

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

як правдоподібна скількість комплєксіонів i — тої інфінітезімальної области. А що находиться в $\Delta\varphi_1$ молєкулів n_1, в $\Delta\varphi_2$ молєкулів n_2, . . . , в $\Delta\varphi_i$ молєкулів n_i і т. д., тому як правдоподібну скількість комплєксіонів для розкладу цілости стану отримаємо:

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

Пермутації n молєкулів між собою є недопустимі, бо по бозівському численню не дадуть вони вже ніяких нових случаїв. Ентропію ґазу визначимо тоді через:

[1]) A. 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 порівнянню до 1.

Пристосуймо останній взір до визначення колибань молєкулів в обємі V. Заступаючи n_i хвилевою вартістю $n_i + \Delta_i$ і обчислюючи $\frac{\partial^2 s_1}{\partial \Delta_i^{\,2}}$, отримаємо як вартість середнього квадрату колибань:

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

або вартість середнього релятивного колибання:

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

По словам останнього рівняння колибання в ґазі складаються з двох частей. Якби молєкули були від себе незалежні, тоді колибання визначувавби перший складник правої сторони (22). В послідовності зірвання розкладу з незалежністю молєкулів є другий складник, який зовсім не залежить від густоти частинок ґазу, а який визначують тільки елєментарна область енерґії $\Delta\varepsilon$ і обєм V. Сей складник є анальоґією до відповідного члена в колибаннях густоти енерґії чорного промінювання. Сю анальоґію можна відразу предвидіти, бо теорія Айнштайна, се — перенесення теорії світляних квантів у світ матеріяльного ґазу.

IV.

До зовсім іншого висліду для колибань ґазів веде статистична теорія Фермія[2]). Вона не тільки відкидає незалежність молєкулів ґазу в їх розкладі по коміркам енерґії, але вона ограничує скількість мікроскопійних станів ще дальше. Фермі вводить прінціп Павлія до теорії ґазу і жадає, щоби в комірці i — того фазового простору був що найвище один молєкул; таким робом допускає він як числа обсади тільки 0 або 1.

Приймаючи сю основу розкладу ґазу отримаємо як правдоподібне число комплєксіонів в i — тім фазовім просторі:

[1]) Сей взір випровадив Айнштайн в теорії одноатомового ґазу 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 молєкулів, а z_i числом комірок того простору. Отже термодинамічна правдоподібність макроскопійного стану є:

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

Визначуючи ентропію ґазу 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 виражінню (25) заступимо n_i через $(n_i + \Delta_i)$ і визначимо з нього $\frac{\partial^2 s_1}{\partial \Delta_i^{\,2}}$ для обєму V, отримаємо з рівняння (13) як середній квадрат колибання:

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

а дальше 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 ґазі отримані статистикою Фермія є менші від колибань клясичної статистики. Такого висліду можна було надіятися з порівняння рівнань для ґазу, отриманих обома статистичними теоріями[1]).

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 молєкули ґазу находяться в першім квантовім стані, отже:

[1]) Рівняння ґазу Айнштайна є: $n_i = (B\, e^{\frac{\varepsilon}{\kappa T}} - 1)^{-1}$, де B є функцією температури T. Рівняння знов ґазу Фермія має вид: $n_i = (A\, e^{\frac{\varepsilon}{\kappa T}} + 1)^{-1}$, де B є також функцією температури; а ε в обох рівняннях означає енерґію.

$$n^1 = n,$$

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

$$z^1 = 1.$$

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

$$\overline{\delta^2} = \frac{n+1}{n} \tag{22a}$$

Виходить отже з теорії Айнштайна, що колибання в границях безоглядного зера є все таки більші від колибань клясичної статистики в нормальних обставинах. Інакше представляється справа колибань в границях безоглядного зера в теорії Фермія. По її виводам енергія укладу є все скінчена навіть при безоглядним зері (енергія зерової точки). В границях сеї температури молекули змагають обсадити всі комірки, т. зн. $\lim_{T \to 0} n_i \longrightarrow z_i$, а при безоглядним зері $n_i = z_i$. Коли застосуємо повищі висновки до рівнання (26), тоді дістаємо:

$$\overline{\delta_i^2} = \overline{\delta^2} = 0. \tag{26a}$$

То значить, що при безоглядним зері колибання в ґазі зовсім зникають при незникаючій густоті та істнуючій пружливості ґазу.

Останній висновок з теорії Фермія стоїть в разячім противенстві до висновку з теорії Айнштайна. Ця справа вимагає ще вияснення, а се мабуть буде рішаючим мотивом в користь одної з теорій. Можливе, що филяста теорія ґазу, 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.

Істнує ще одна статистична теорія, яку подав французький фізик Брілюен [1]), а яка є немов злукою всіх трьох вже згаданих статистик. Брілюен основує свої розумування на заложенні, що присутність молекула в комірці зменшує правдоподібність a priori іншого молекула у тій самій комірці, у відношенні β. Коли отже і в тій елементарній области 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 є $(z_i - \beta n_i)$. Правдоподібне число можливих уложень частинок n_i по коміркам z_i, що підлягають сим умовинам буде:

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

або:

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

Тоді термодинамічна правдоподібність макроскопійного стану цілости має вид:

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

З вартости W визначуємо ентропію як:

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

коли n_i і z_i є великі у відношенню до 1.

Заступім тепер у вартости для ентропії інфінітезімальної области ентропії n_i через $(n_i + \Delta_i)$, та визначім вартість $\frac{\partial^2 \overline{s_1}}{\partial \Delta_i^{\,2}}$ для обєму V, тоді на основі рівнання (13) маємо як середній квадрат колибань в ґазі:

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

а відтак як середній квадрат релятивних колибань:

$$\overline{\delta_i^{\,2}} = \frac{1}{n_i} - \frac{\beta}{z_i}. \tag{31}$$

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

Статистична теорія Брюлюена не вносить до справи теорії ґазів нічо нового; лучить вона тільки в цілість всі три статистичні теорії, тому належить її уважати як метод до відріжнення між трома статистичними випадками.

Др Олександер Орлов
(Прага).

Нові дані та спостереження про базичні фосфати.

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

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

Оминаючи тут оптичні та кристалоґрафічні властивости черновицького вавелліту (пригадаю лишень, що він виявляє значний плеохроізм та має коефіціенти заломання світла більші — $\gamma = 1{\cdot}5630$ — ніж всі до сьогодня описані вавелліти) привожу нижче середній результат аналізи, яку я перевів кількома ріжними способами. Для означення деяких елементів *(Cr, Cu, Fe, V, Ni)* я користався теж при допомозі колеґи доц. П. Герасименка і електролітичною методою проф. Heyrovský-ого (поляроґраф).

Хемічний склад черновицького азурового вавелліту є такий:

	Вагові %	Молєкул. коефіцієнти	
CuO	0·06	7	
MgO	0·32	79	
CaO	0·68	121	R″O . . 572
FeO	2·63	365	
Fe_2O_3	3·18	199	
Cr_2O_3	0·52	34	
Al_2O_3	31·01	3042	$R_2'''O_3$ . . 3275
P_2O_5	32·72	2298	P_2O_5 . . 2298
H_2O до 105° C	1·59	883	— —
H_2O над 105° C	26·33	14628	14943
F	0 60	315	
SiO_2	0·96		
	100·60		
— 2F = O	0·25		
	100 35		

Перше, що звертає на себе увагу в цій аналізі, це є (крім до сьогодня ще не констатованих у вавелліті хрому та міди) значна кількість двохвалентних елементів. В зв'язку з цим виникає питання про їх ролю 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 дегидратації 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 дегидратації є такий:

t°	Вагові %	Кільк. молекул	Барва	Оптичні властивости
105° C	1·59%	1·54	сіра назеленала	Ніякі оптичні властивости не міняються.
150°	19·08 (17·40)[1]	19·98	чиста сіра	Коефіцієнт заломання знижується на γ = са 1·480. Подвійне заломання троха зменшується. Плеохроізм значно ослаблюється.
200°	22·17 (3·09)		„	γ = са 1·480. Інтерференційна барва сіра. Плеохроізм зовсім зникає.

[1]) В дужках зазначена кількість вагових % H_2O, що відходить саме при даній температурі.

t°	Вагові %	Кільк. молекул	Барва	Оптичні властивости
250°	23·51 (1·34)	6·16	„	γ = са 1·480. Сильне розтріскання. Подвійне заломання дуже низьке. Місцями стає непроглядне.
400°	26·80 (3·29)		„	Денеде 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 інгомоґенний. Коефіц. заломання n = ca 1·480 і n = ca 1·505. Вигляд землистих агрегатів.

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

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

З досліду дегидратації випливає, 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 ряда 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 кількости гігроскопійної води[1]).

[1]) E. V. Shannon для баррандіту з Manhattony в Неваді приймає

Вода, що відходить при температурі вищій за 250° С, після спостережень зміни оптичних властивостей, вже є дуже тісно зв'язана зі структурою молекули вавелліту, бо її віддалення спричинює початок дезаґреґації мінералу. Цікаво зауважити, що кількість цієї води (біля 6 молекул) дуже добре відповідає тому уявленні про конституцію вавелліту, котре подає формула вавелліта введена Groth'ом — $(AlOH)_3 . (PO_4)_2 . 5\ H_2O$ —.

Коли тепер на підставі аналізи 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 занечищення, яке не належить до хемічної конституції мінералу, ці двохвалентні елементи разом з кількістю P_2O_5 потрібного для утворення молекули $R^{II}\ (PO_4)_3$ просто відкидаються. Але, мимо того, що і взагалі проти такого поступування можна зробити багацько закидів, в нашому випадку вважаю його неможливим в першу чергу вже через те, що кількість $R^{II}\ O$ є дуже значна і при цьому мікроскопічний дослід вказує, що тут не можна констатувати жадного іншого занечищення крім незначної кількости дуже добре індівідуалізованого кременя. 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 перестає бути нагідною. Між цілим рядом комплексних фосфатів, себто фосфатів кальцієво-алюмінових, є декілька, що мають досить близьке відношення по своїму хемічному складу до вавелліта на приклад „Kalkwawellit" Kosmann'a (хоч і дуже неясної хемічної природи), псевдовавелліт з Amberg-Auerbachu, ба навіть і каллаіт; при чому псевдовавелліт (хемічний склад котрого можна приблизно визначити такою формулою $3\ CaO . 3\ Al_2O_3 . 2\ P_2O_5 . 10\ H_2O$) після опису Laubmann'a (Z. f. K. 62. 1925 p. 594) параґенетично є тісно зв'язаний з вавеллітом; вавелліт є ґенетично старший за псевдовавелліт.

По ціх увагах перераховую аналізу черновицького вавелліту

за гігроскопійну воду (1·88% H_2O), що відходить при 110° С. 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:

$$R^{II}O : R^{III}_2O_3 : P_2O_5 : H_2O = 1 : 5{\cdot}5 : 4 : 26$$

або в цілих числах — 2 : 11 : 8 : 52.

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

$$12R^{III}_2O_3 . 8P_2O_5 . 52H_2O \text{ або } 3R^{III}_2O_3 . 2P_2O_5 . 13H_2O.$$

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 цім же питанням зустрічаємось і при вивчанню параґенези черновицького вавелліту.

Як я вже зазначив вище, черновицький вавелліт супроводжують землисті фосфати жовтого чи гнідо-жовтого кольору. Під мікроскопом вони уявляють зі себе чи то аґреґати дуже дрібних зерняток чи мікросферітів. Рідко можна надибати і сферіти троха більших розмірів. Оптичні властивости ціх аґреґатів від місця до місця дуже ріжняться: 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 неґативний. 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 землистих фосфатів, яку я дуже докладно переглянув, лишень в кількох місцях можна було найти досить добре індівідуалізовані утворення (дрібні сферіти), що їх можна було ідентіфікувати 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 землисті фосфати поділити на стисліїші катеґорії (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 переконуємося лишень в тому, що маємо перед собою чи то суміш богатьох ріжних (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 аналізи, оскільки це було можливо, я вибрав лишень світло-жовті фосфати. Результат аналізи є слідуючий:

CaO	4·04
MgO	3·39
Cr_2O_3	0·40
Fe_2O_3	5·12[1])
Al_2O_3	36·31
P_2O_5	21·54
H_2O до 105° C	1·56
H_2O над 105° C	14·80
SiO_2	12·81
Σ	99·97

Дегидратація цих фосфатів перебігає так: при 103° C — 1·56% H_2O; при 150° C — 2·83% (1·27) H_2O; при 200° C — 4·35% (1·52) H_2O та при 1100° C 16·36% (12·01) H_2O.

Значна кількість SiO_2 в аналізі пояснюється присутністю каолініту, який був констатований мікроскопічно. Ідентіфікація каолініту є цілком безсумнівна, бо він виступає на цьому місторищі і самостійно та був мною квантитативно аналізований. Якщо відрахуємо від аналізи відповідно до кількости SiO_2 стільки Al_2O_3 та H_2O, скільки є треба на утворення молекули каолініту ($Al_2O_3 . 2\,SiO_2 . 2\,H_2O$) — залишок буде результувати таке відношення поодиноких оксидів:

$$R^{II}O : R^{III}{}_2O_3 : P_2O_5 : H_2O = 1 : 2 : 1 : 5.$$

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

[1]) З огляду на обмежену кількість матеріялу FeO окремо не означувано.

(церулеолактіту), вашегліту, конінкіту, піціту, дельвоксіту, фушеріту та какоксену.

Але я не маю на думці переводити жадної ідентіфікації. Навпаки цілий характер землистих фосфатів є саме тім 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 індівідуалізованого. Якщо тут маємо в дійсности суміш цілого ряда поодиноких фосфатів, то вони мусять бути дуже лабільні що до своєї хемічної природи і що до своїх оптичних властивостей, наслідком чого переходи закривають їх індівідуальність. Коли тут маємо оден фосфат (в такому разі комплексний), то і він мусить 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 параґенезі, я студіював богатий матеріял колекцій карлового університету в Празі, в більшій части зібраний Božický-им та Zepharovich-ом.

Не зупиняючись тут на деталях всіх переведених дослідів, які я подам на іншому місці[1]), зверну увагу на деякі моменти, що випливають як з моїх власних дослідів, так і з літературних даних і що можуть пояснити цікаві відношення та властивости фосфатів з черновицької параґенези.

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 аналізи, коли елементи „занечищуючі" звичайно відкидаються, її вистарчить для того, щоби хемічна аналіза певного фосфату дала можливість інтерпретувати його кількома ріжними способами. Наприклад аналіза сферіту ($5\,Al_2O_3 . 2\,P_2O_5 . 16\,H_2O$) з Velk-ого Tresného дає можливість інтерпретувати його хемічний склад як сферіт, як пеґаніт ($2\,Al_2O_3 . P^3O_5 . 6\,H_2O$) і як фішеріт ($2\,Al_2O_3 . P_2O_5 . 8\,H_2O$)[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 варісциту 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 властивости простих бувають часто дуже аналогічні з властивостями комплексних. Так наприклад деякі автори вважають піціт ($5Fe_2O_3 . 3P_2O_5 . 27H_2O$) за ідентичний з фушерітом ($2CaO . 2P_2O_5 . 5Fe_2O_3 . 16H_2O$), хоча самостійність обох була доказана хемічними аналізами; скорійше всього тут розходиться о переходові форми одного до другого.

В природі фосфати прості і комплексні находяться 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 Bořický [1]) в своїх дуже докладних студіях чеських фосфатів підкреслює той факт, що при перетворенні одного фосфата в другий (наприклад дуфреніта в бероуніт) витворюються землисті фосфати дуже неясного хемічного складу, але завсіди з примішкою елементів двохвалентних (піціт або скорше фушеріт). При чому ці землисті 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 істнування переходових форм між фосфатами простими та комплексними.

Оптичні властивости базичних фосфатів, як це я міг сам переконатися при дослідженні цілого ряда ріжних екземплярів, надзвичайно несталі. Порівнюючи дані Larsen'a [2]), Slavík'a [3]), Ulrich'a [4]) з моїми, можна констатувати у однних і тих же фосфатів осціляцію в дуже широких границях як коефіціента 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 ґелів і часто зустрічаються в дуже ріжних 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 індівідуалізованій, а лишень чи у формі аморфній чи криптокристалічній.

[1]) E. Bořický. Sitzber. d. k. Wiener Akad. 56 (1867).
[2]) Larsen. The Microscop. Determin... Washington 1921.
[3]) Slavík. Rozpravy čes. Akademie. 1918. č. 60.
[4]) Ulrich. „ „ „ 1922. č. 10.

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 землисті фосфати уявляють з себе гарний приклад коеґзистенції цілого ряда ріжних фосфатів, з яких жадний не здобував добре індівідуалізованої форми та переваги над останніми.

Лабільність та невиразність всіх властивостей у цілого ряда фосфатів, хоч і випливає цілком ясно з описання поодиноких мінералів цієї групи, здається до сьогодняшнього моменту не знернула 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 номенклятурної ідентифікації. При цьому часто розходиться о фосфати дуже неясного хемічного складу та несталих фізичних властивостей (і ще до того найдені лишень на одному містовищі 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 властивости у цих мінералів сильно осцілюють і в жадному випадку не можуть служити за діаґностичну 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 характеристичною її властивостю.

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 колоідальному в результаті реакції фосфатової кислоти з колоідальним розчином алюмінія. Перша форма новоутвореного фосфату є ґель, який доперва пізніше досягає форми кристалоіду. При таких умовах ґенези хемічна конституція нових утворених мінеральних може бути взагалі дуже ріжноманітна. Спеціяльна хемічна природа алюмінія робить можливість такої ріжноманітно-

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 ролю) та на кількістному відношенні фосфорової кислоти і алюмінія, але найбільше на тій формі хемічного в'язання, в якій алюміній може бути присутний як: $Al^{\cdots}$, $Al(OH)^{\cdot\cdot}$, $Al(OH)_2^{\cdot}$, $AlO^{\cdot}$ і т. д. Крім того в кожному природньому колоїді бувають адсорбовані і абсорбовані інші субстанції, які після їх кількости та хемічного характеру також можуть прийняти участь в твореннi 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'a. При припущенні такої структури молекули фосфату майже зникає ріжниця між побічним ядром а „абсорбованою", особливо коли на абсорбцію дивитися з точки погляду Bemmelen'a.

В своїх послідніх працях P. Niggli пише формулу вавелліту так $2Al(PO_4).Al(OH)_3.5H_2O$. Чи така формула відповідає дійсній конституції вавелліту, це є питання само про себе. Але таку формулу можемо прийняти як схему для пояснення констітуції 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 зеолітів, з тою ріжницею, що природа побічних ядер у фосфатів може бути ще більш ріжноманітна 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 ріжних радикалів. В цілій структурі молекула відограє важну ролю теж і вода, що допомагає удержанню рівноваги цілої системи. Таку ж ролю приписує K. Schenmann (Verh. d. Sächsischen Akad. d. Wiss. 1921) воді в цеолітах; він називає її Bauelement'ом в структурі цеолітової молекули. Зміна кількости 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 візмемо в увагу непостійність обсягу води в ґелях та часто слабий 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 ріжниця між поодинокими формами залежить лишень на кількости води. Більш компліковане відношення поодиноких складників, дає і більшу ріжноманітність угруповань; це відноситься в першу чергу до інтермедіярних 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 криптокристалічній. 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 блище 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 церулеолактіт (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 — каллаіту.

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

$$R''O : R_2^{III}O_3 : P_2O_5 : H_2O = 2 : 11 : 8 : 52$$

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

$$12 : 8 : 52 \text{ or } 3R_2^{III}O_3 . 2P_2O_5 . 13H_2O.$$

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 possen 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:

$$R''O : R_2^{III}O_3 : P_2O_5 : H_2O = 1 : 2 : 1 : 5.$$

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 physical 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 nucleï. 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 Gasspektra, die bei Verwendung einer Hohlkathode erscheinen.[1]

I. EINLEITUNG.

Schon Kost[2]) 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 Wattebausch 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 Reismann[3]) bei der Untersuchung der Unterschiede der Polspektra 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 vermischte. 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 Paschen[1]) 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 Paschen[1]) ergaben, dass das Fowlersche Spektrum vom Glimmlicht am Orte des Beginnes der Glimmschicht einer stationären Entladung im Helium stamt. 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 Schüler[2]) 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 Crookesschen Dunkelraum und dieser von der noch schmäleren 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 Paschen[3]), in welcher er, diesmal mit Hilfe der zylindrischen Hohlkatode, die Spektra des einfach und zweifach ionisierten Aluminiumatons untersuchte. Bei Anwendung des Flaschenfunkens 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 Deckelflächen hatte, erzielte er nach Anlegung einer Gleichstromspannung bei entsprechend gewähltem Druck ein intensives Leuchten[1]).

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 x 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 ausstrahlend[2]).

Gleichzeitig wurden im Physikalischen Laboratorium der Einstein-Stiftung in Postdam die Forschungen über das Hohlkathodenphänomen von Schüler[3]) 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 begründet[3]). 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. Schmidt[1]) 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 Abhandlungen[2]) ist es ersichtlich, dass das Hohlkathodenphänomen sehr viele nützliche Möglichkeiten für die Spektralanalyse darstellt. Es lag deshalb nahe, eine systematische Untersuchung zunächst der verschiedenen Gasspektra 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 Hilger schen Quarzspekrographen 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 vollausexponiertes 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 Siegellack aufgekittetes 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 einen 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 Gaede[1]) verwandt. Das Vakuum, das mit Hilfe dieser Pumpe erreicht wurde, betrug 2 mm Hg.

Als eigentliche Pumpe wurde von mir Gaedes Stufenpumpe aus Stahl[2]) 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 Oeffnen 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 verschieden 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 Phosphorpentoxyd 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 Runge[1]) 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-Bande[2]) (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-Bande[1]) 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, betrugen 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, violette Cyanbanden und sog. Kohlenoxydspektrum (Ångström sche Banden oder II. positive Gruppe von Deslandres) sowie ein neues Bandensystem von Baldet-Johnson[1]). Im CO_2-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 Linienspektrum des Kohlenstoffs sowie H- und K-Banden[2]) des Kohlenstoffs.

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

ZUSAMMENFASSUNG.

Aus der vorliegenden Arbeit ergibt sich folgendes:

1. Die von mir benutzte Anordnung eignet sich gut für Aufnahmen der Linienspektra im allgemeinen, insbesondere aber der Funkenspektra 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 Funkenspektra des Kathodenmaterials.

2. Meine Anordnung eignet sich aber noch besser für Aufnahmen der Bandenspektra 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.

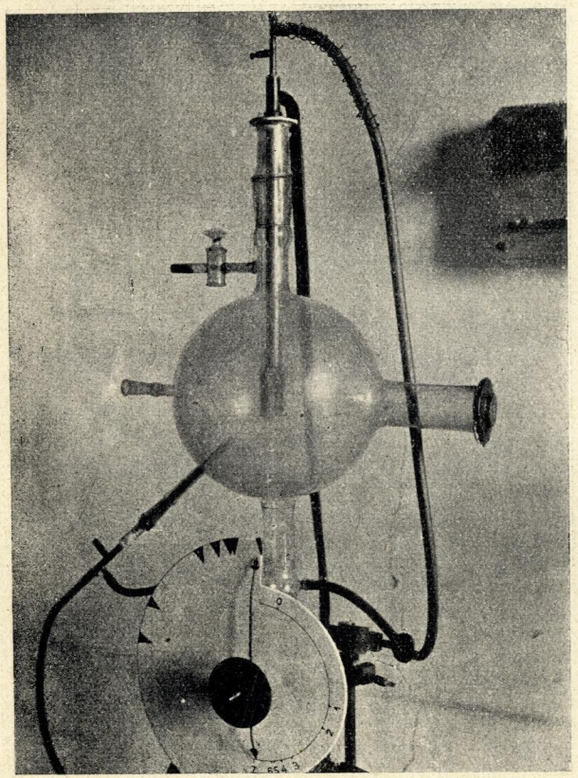


Abb. 1.

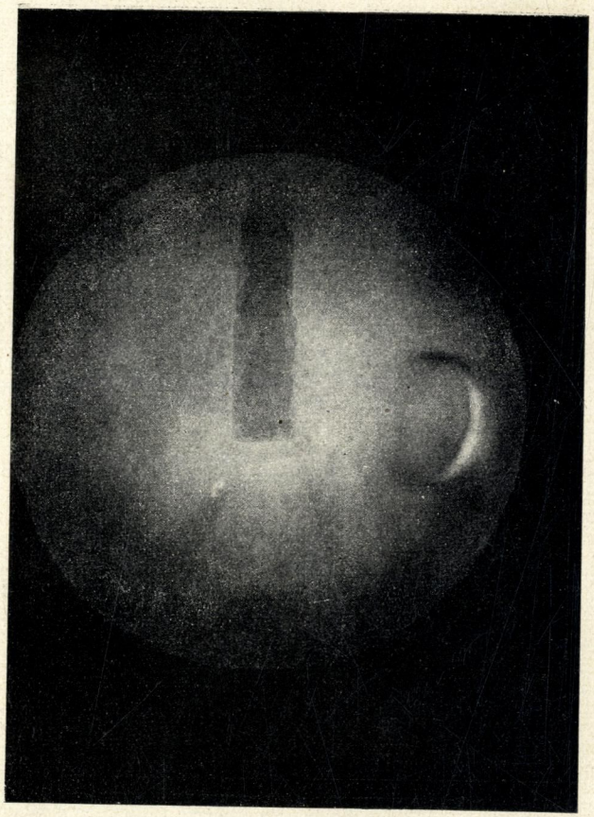


Abb. 2.

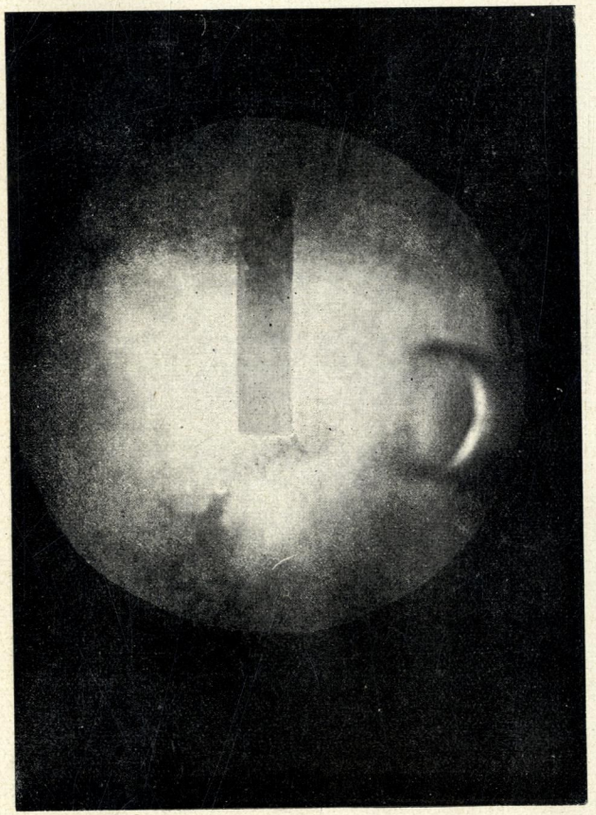


Abb. 3.

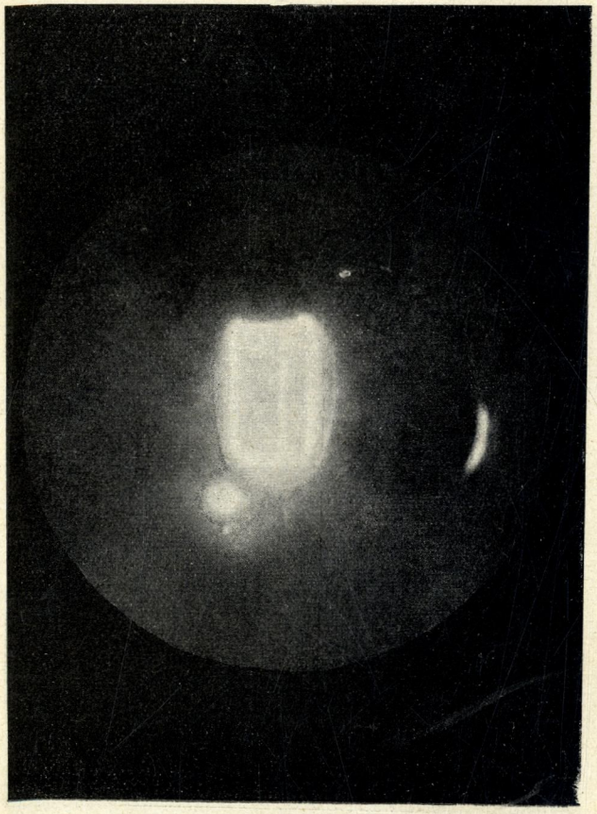


Abb. 4.

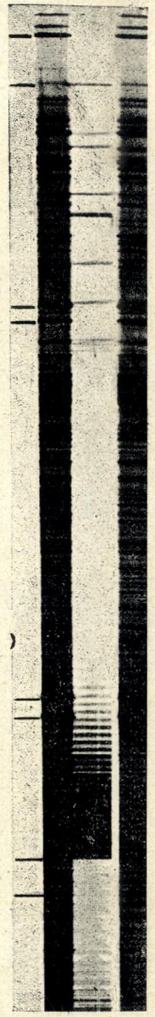


Abb. 5. Wasserdampfspektrum zw. 3000 Å.E. und 5200 Å.E./mittl.Streifen/ mit Kupferbogenspektrum als Vergleichsspektrum /d.ob. und unt.Streifen/.

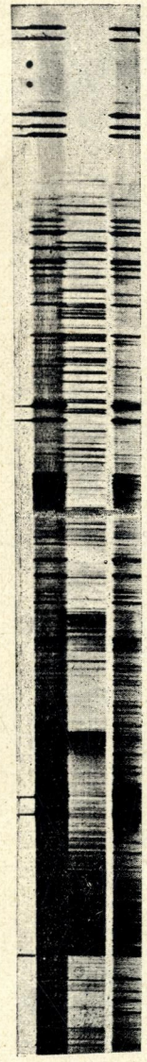


Abb. 6. Argonspektrum zwischen 3000 Å.E. und 5700 Å.E./mittl.Streifen/.

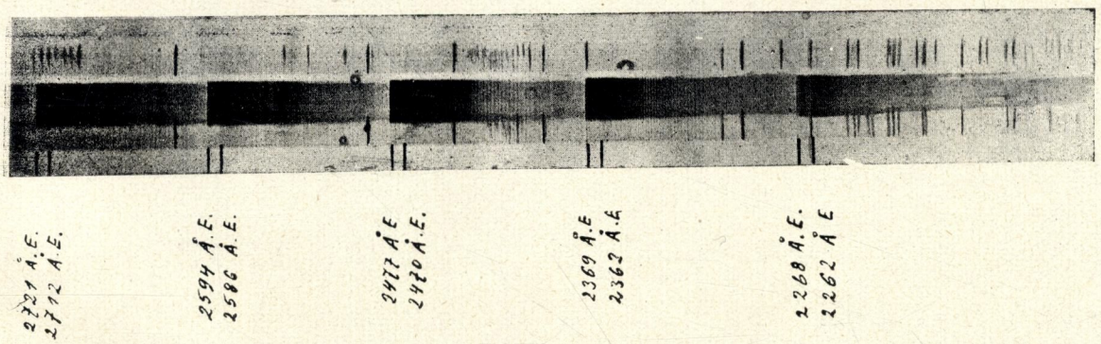


Abb. 9. Ultraviolette NO-Banden im Luftspektrum /mittl.Streifen/.

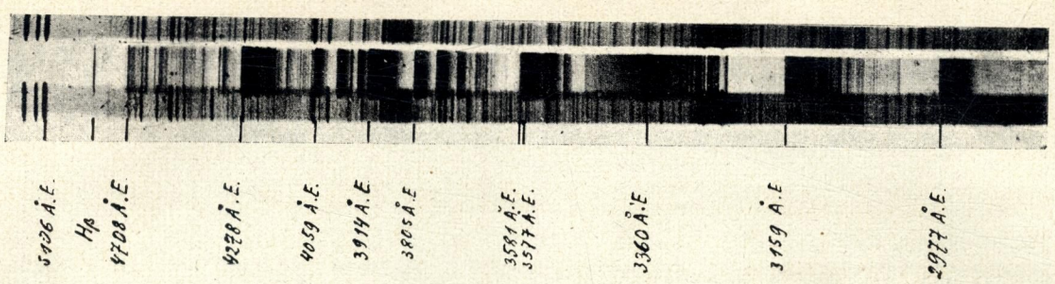


Abb. 7. Ammoniakspektrum zw.2900 Å.E.und 5100 Å.E./mittl.Streifen/.

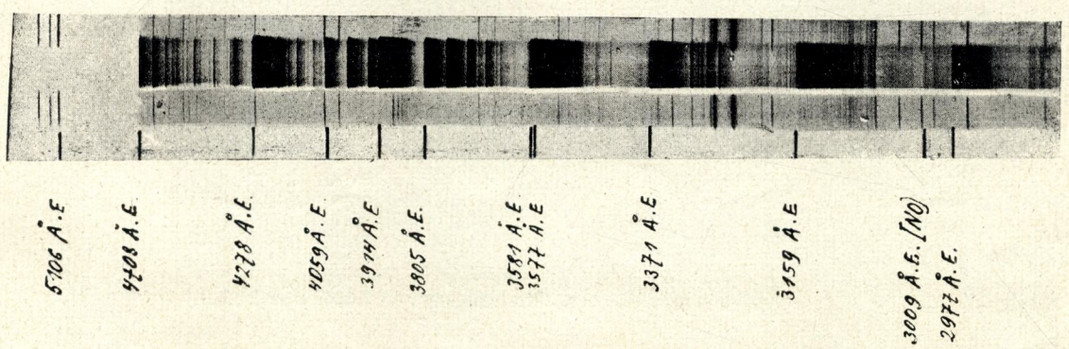


Abb. 8. Luftspektrum zw.2900 Å.E.und 5100 Å.E./mittl.Streifen/.

Мирон Зарицький
(Львів)

Особливі функції дійсного аргументу.

ВСТУП.

Наука про функції, це наука давна, так давна як давна є історія математичної думки. А примітивна і інтуітивна ідея функційної залежности зродилася в свідомости організмів ще раньше. Коли будемо в розвитку органічної свідомости шукати того моменту, коли органічна істота не могла вже в боротьбі за існування обійтися без інтуітивного пізнання залежности одної величини від другої, то мусимо сягнути думкою далеко взад, у часи, коли ще не було людини на нашім ґльобі. Коли звіря напружало мязи, щоби перескочити перешкоду в утечі, то мусіло вже на дні його свідомости лежати здобуте досвідом представлення залежности 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 звязь межи величинами.

В історії нової математики розвивалося поняття функції постепенно 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 помочі степенного ряду), а Fourier звернув знову увагу на геометричне означення Euler'a.

Dirichlet означує поняття функцій в такий спосіб: у називаємо функцією змінної величини x, коли подане є правило, що кожній вартости 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 спеціяльні властивости, 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 інтуіція вказує на деякі прості висновки відносно їх властивостей. Аж суцільна функція Weierstrass'a, що не має в ніякій точці похідної, показала нам, що інтуіція не дає математиці ніяких висновків із точних логічних означень, та що логічна аналіза наукових понять веде нераз до висновків інтуітивно 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 дивовижніми прикметами і такі „анормальні“ функції стали предметом спеціяльного зацікавлення і глибоких дослідів.

Моєю задачею буде зібрати такі особливі функції, описати їх властивости 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 інтуіція може бути в математиці необхідним геврестичним чинником, але теореми доказувати можна тільки при помочі логічної дедукції з принятих 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 досліди філософічних основ математики, але й у всіх майже спеціяльних математичних науках дала вона нові поняття і методи, нові проблєми й теореми. І саме теорія функцій дійсного аргументу стала головною доменою приложення вислідів теорії множин. Теорія множин збогатила нечувано зміст цеї науки і вистане порівнати підручники другої половини XIX-го віку (напр. Dini) з найновішими підручниками (Carathèodory, Hahn), щоби побачити ту непроглядну кількість нових проблєм, що їх уможливила теорія множин застосована до дослідів над властивостями поняття функції. Нова теорія функцій дійсного аргументу дала нам приклади спеціяльних функцій з такими особливими і давними прикметами, що про їх можливість не могли навіть подумати математики XIX-го століття.

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

I.

МІРА Й ІНТЕГРАЛИ LEBESGUE'A.

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

2. Множину чисел x, що справджують нерівности $a < x < b$, 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 $a \leqq x \leqq b$, називаємо замкненим інтервалом і зазначуємо знаком $< a\, b >$. Числа a і b є кінцями того замкненого інтервалу.

При помочі формули $a \in A$ зазначується, що елємент a належить до множини A.

Пишемо $a \frown \varepsilon\ A$, 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 $A < B$.

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:

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

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

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:

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

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

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

Коли $A < B$, 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 $x \varepsilon A$, 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 кожнім 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 $A^d < A$,
в собі густа, „ $A < A^d$,
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 околишньою точкою множини A, коли вона є середовою точкою доповнення множини A.

Кожна точка, що не є ані середовою, ані околишньою точкою множини A, називається межовою точкою тої множини. Множину всіх межових точок множини A називаємо обмеженням множини A. Обмеження зазначуємо 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 $B < A^r$. Остання реляція каже, що в кожнім інтервалі, що обіймає якунебудь точку множини B, міститься щонайменше одна точка множини A. Коли крім того є ще $A < B$, 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 якімсь інтервалі $I = (a, b)$. Поділім інтервал I на скінчену кількість

інтервалів $\{i_n\}$ так, щоби maximum 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 $M'\mu$ 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 $M'\mu$ наближуються до точно означених границь.

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

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. Накриймо 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 ріжними системами інтервалів, то сума довжин $\triangle$ усіх інтервалів даної системи буде мати в загальнім випадку для ріжних систем ріжні вартости. Долішну границю чисел $\triangle$ називаємо околишньою мірою Lebesgue'a множини A і зазначуємо 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 кількости мірних множин A_n, таких, що не мають спільних точок, то міра множини A є сумою мір усіх множин A_n.

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

і $A_m \cdot A_n = 0$ для $m \neq n$,

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

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

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

чисел x, що для них вартости функції $f(x)$ лежать межи 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. II.) Коли $f_n(x)$ є поступом мірних функцій і існує $f(x) = \lim_{n \to \infty} f_n(x)$, то функція $f(x)$ є також мірна.

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

$$g = \inf f(x), \qquad G = \sup f(x), \qquad a \leqq x \leqq b.$$

На інтервалі $< a, b >$ положім точки $l_0, l_1, \ldots l_n$ так, щоби:

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

Напишім тепер такі суми:

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

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

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

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

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

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

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

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

Напишім тепер суми:

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

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

Коли суми σ і Σ є для $\varepsilon \to 0$ збіжні, то мають спільну границю, що її називаємо інтегралом Lebesgue'a функції $f(x)$ і зазначуємо 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 інтегрувальна в розумінні Lebesgue'a.

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'a рівну нулеві, то можна поширити нашу дефініцію і на такі функції, що є в тих точках нескінчені. Кажемо тоді, що коли $L\,E[f(x) = \pm\infty] = 0$, то обчислюємо суми σ і Σ так, начеби в точках множини $E[f(x) = \pm\infty]$ було $f(x) = 0$.

Коли одначе $L\,E[f(x) = \pm\infty] > 0$, то функція $f(x)$ не є інтегрувальна в розумінні Lebesgue'a.

Т. III.) Коли дві функції $f_1(x)$ і $f_2(x)$ є інтегрувальні [1]) в інтервалі $<a, b>$ і коли міра множини точок, що в них є $f_1(x) \leqq f_2(x)$, 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 інтегрувальна в інтервалі $<a, b>$, а функція $f(x)$ є в тім інтервалі обмежена і мірна, і коли в тій самій точці не є ніколи $\varphi(x) = \pm\infty$ і $f(x) = 0$, то добуток $\varphi(x) \, . \, f(x)$ є інтегрувальний в $<a, b>$.

Т. V.) Коли функції $f_1(x)$, $f_2(x)$, $f_3(x)$, ... є інтегрувальні в інтервалі $<a, b>$ і коли для кожного натурального числа n є

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

де $\varphi(x)$ є функція інтегрувальна в $<a, b>$, то маємо:

[1]) Будемо казати коротко „інтегрувальний“ замість „інлегрувальний в розумінні Lebesgue'a“. Замість „інтегрувальний в розумінні Riemann'a“, будемо казати „інтегрувальний R.“

$$\int_a^b \overline{\lim_{n\to\infty}} f_n(x)\,dx \leq \overline{\lim_{n\to\infty}} \int_a^b f_n(x)\,dx \leq \overline{\lim_{n\to\infty}} \int_a^b f_n(x)\,dx \leq$$

$$\leq \int_a^b \overline{\lim_{n\to\infty}} f_n(x)\,dx.$$

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

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

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

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

Т. VII.) Коли функція $f(x)$ є в інтервалі $<a, b>$ 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 фунції 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. Cantor [1]). Збудуємо таку завершену (зн. у собі густу і замкнену) і негусту (зн. в кожнім довільно малім інтервалі можна найти такий інтервал, що на нім не лежить жадна точка тої множини) множину на інтервалі $<0, 1>$. Буде це один із найважніших

[1]) G. Cantor: Math. Annalen 21, (1883), ст. 590; Acta mathem. 2 (1883), p. 407. Ще раньше 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.

Елєментом 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 $<0,1>$, розгляньмо її геометричну будову.

На замкненім відтинку $<0,1>$ зазначім 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 $<0,1>$. 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 $d_2 = <0, \frac{1}{3}>$ і $d_3 = <\frac{2}{3}, 1>$.

На замкненім інтервалі d_2 зазначім 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_3 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:

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

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

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

Абсциса кожної точки інтервалів δ_4, δ_5, δ_6, δ_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, ... d_{15}, що остануть по викиненню з відтинка $d_1 = <0, 1>$ розімкнених інтервалів δ_1, δ_2, ... δ_7. Ми зазначували все на замкненім інтервалі d_n концентричний з ним розімкнений інтервал δ_n так, що довжина інтервалу δ_n була третою частиною довжини інтервалу d_n. Коли будемо таку операцію продовжувати in infinitum, то дістанемо на відтинку $d_1 = <0, 1>$:

1 інтервал δ_1, що його довжина є . . . . . $\frac{1}{3}$,

2 інтервали δ_2, δ_3, ... довжина кожного з них є $\frac{1}{3^2}$,

2^2 інтервалів δ_4, ... δ_7, „ „ „ „ „ $\frac{1}{3^3}$,

2^3 „ δ_8, ... δ_{15} „ „ „ „ „ $\frac{1}{3^4}$,

. . . . . .

2^i „ δ_{2^i}, ... $\delta_{2^{i+1}-1}$ „ „ „ „ „ $\frac{1}{3^{i+1}}$,

. . . . . .

Абсциса кожної точки, що лежить на розімкнених інтервалах δ_{2^i}, $\delta_{2^{i+1}}$, ... $\delta_{2^{i+1}-1}$ 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 $d_1 = <0, 1>$ викинемо всі розімкнені інтервали δ_n, то остане множина Z, отже маємо:

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

Елєментами 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 счисленої кількости розімкнених інтервалів, отже є сама розімкнена. Отже множина Z є замкнена, бо вона є доповненням розімкненої множини $\triangle = \sum_{n=1}^{\infty} \delta_n$ до замкненого інтервалу d_1.

Бачимо отже, що множина Z є завершена.

Розімкнені інтервали δ_n накривають густо відтинок $d_1 = <0,1>$ так, що межи 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 $\triangle$ є:

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

отже міра множини Z є:

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

Покажемо тепер, як Cantor[1]) доказав, що множина Z має міць continuum.

Число x, що лежить в інтервалі $<0,1>$, 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 двояко, або з цифрою 1 або без неї (н. пр. $\frac{1}{3} = \frac{2}{3^2} + \frac{2}{3^3} + \ldots$). Ми бачили, що елєменти множини Z творять лише таку частину множини всіх точок інтервалу $<0,1>$, 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 $<0,1>$ в двійковій системі числення, то та нова множина A містить у собі всі дійсні числа інтервалу $<0,1>$. Кожному елєментови множини Z є припорядкований один елємент множини A, а кожному елєментови множини A є припорядкований один або два

[1]) Acta math. 4 (1884), ст. 386.

елєменти множини Z. Множини Z і A мають однакову міць, отже множина Z має міць continuum і є несчислена[1]).

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

З відтинка $<0,1>$ 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 межи 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 викинених 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 викинених розімкнених інтервалів буде:

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

Міра завершеної негустої множини Z_ε, що її елєментами є всі невикинені точки відтинка $<0,1>$ буде отже мати міру:

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

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

Маємо перед собою знова факт для геометричної інтуіції 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'A.

1. Нехай (x) буде знаком функції означеної на цілій простій в наступний спосіб[2]):

[1]) Множина A називається счислена, коли її елєменти можна припорядкувати взаємно однозначно елєментам множини натуральних чисел.

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

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

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

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

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

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

Функцію (nx) можна при помочі рядів Fourier'a представити формулою [1]):

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

Вартости функцій (nx) можна означити наступними умовами:

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

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

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

Докажемо, що функція (nx) є суцільна в точках $x \gtrless \frac{2k-1}{2n}$, 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 $|x_1 - x_2| < \frac{\varepsilon}{n}$, де $\varepsilon > 0$ є довільно мале число.

Дістанемо тоді:

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

Колиж $x_1 = \frac{2k-1}{2n}$, а $x_2 = \frac{2k-1}{2n} + \varepsilon$, де $\varepsilon < 0$ 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 ріжниця $(nx_2) - (nx_1)$ наближується до вартости $-\frac{1}{2}$, отже функція (nx) є в точках $x = \frac{2k-1}{2n}$ несуцільна 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 $\varepsilon \to 0$, то $(nx_1) - (nx_2) \to \frac{1}{2}$ і бачимо, що функція (nx) є в точці $x_2 = \frac{2k+1}{2n}$ несуцільна 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 $x \gtrless \frac{2k+1}{2n}$ 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 $x \lessgtr \frac{2k+1}{2p}$, для $k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots.$

$p = 1, 2, 3, \ldots.$

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 несуцільна з обох сторін і обчислимо її скоки [1]).

Напишім ріжницю:

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

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

Передовсім треба памятати, 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:

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

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

для $k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ $\quad p = 1, 2, 3, \ldots$.

Розложім тепер ряд

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

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

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

Коли $n = mp$, то маємо:

$$\sum_{n=1}^{\infty}{}'' \frac{\left(n\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right\}\right)}{n^2} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(mp\left\{\frac{2k+1}{2p} = \varepsilon\right\}\right)}{m^2p^2} =$$

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

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

Тоді дістанемо:

$$\sum_{n=1}^{\infty}{}'' \frac{\left(n\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right)\right\}}{n^2} = \frac{1}{p^2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{\left(2rp\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right\}\right)}{2^2r^2} +$$

$$+ \frac{1}{p^2} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\left((2r+1)p\left\{\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right\}\right)}{(2r+1)^2} = \frac{1}{4p^2} \sum_{r=1}^{\infty} \left(\frac{r(2k+1) + 2rp\varepsilon}{r^2}\right) +$$

$$+ \frac{1}{p^2} \sum_{r=0}^{\infty} \left((2r+1)\left(\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right)\right).$$

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

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

Дістанемо отже:

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

$$+ \frac{1}{p^2} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\left((2r+1)\left(\frac{2k+1}{2p} + \varepsilon\right)p\right)}{(2r+1)^2}.$$

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

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

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

Ми бачили вже, що:

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

Отже буде:

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

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

Однак вже Euler найшов формулу:

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

Маємо отже:

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

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

З дефініції функції (x) виходить, що:

$$\mathrm{G}\left(\frac{2k+1}{2p}\right)=0, \text{ для } k=0\pm1,\pm2,\ldots\ p=1,2,3,\ldots$$

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 $+\frac{\pi^2}{16p^2}$.

3. Ми вже згадували, що функцію $(n\,x)$ можна означити при помочі формули:

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

отже функцію $\mathrm{G}(x)$ можна означити формулою:

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

Вимірні точки $x=\frac{2k+1}{k}$, що в них функція $\mathrm{G}(x)$ є несуцільна, лежать густо на простій, отже функція Riemann'a це функція, що її можна представити при помочі аналітичної формули (а саме при помочі нескінчених рядів) і що має в кожнім довільно малім інтервалі точки несуцільности.

Множина точок несуцільности функції $\mathrm{G}(x)$ є очевидно счислена (бо множина всіх вимірних точок є счислена), але вона є незводна [1]) і тому вона не є інтегрувальна в розумінні теорії Cauchy-Dirichlet-a, бо Cauchy і Dirichlet означили поняття інтеграла так, що несуцільна функція є інтегрувальна тоді і тільки тоді, коли множина точок її несуцільности є зводна.

Riemann подав таку дефініцію інтеграла, що її можна прикладати і до деяких таких несуцільних 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 інтегрувальна в розумінні Riemann'a тоді і тільки тоді, коли множина точок її несуцільности має міру (Lebesgue'a) рівну нулеві. Тому, що функція $\mathrm{G}(x)$ — як ми бачили — відповідає умовам тої теореми, є вона інтегрувальна в розумінні Riemann'a.

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

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

Коли функція $\mathrm{f}(x)$ є обмежена і інтегрувальна в розумінні Riemann'a, то її неозначений інтеграл

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

має такі властивости [2]):

1) $F(x)$ є функція суцільна і обмежено змінлива [3]),

2) Коли в точці x функція $\mathrm{f}(x)$ є суцільна, то в тій точці існує похідна функції $\mathrm{F}(x)$ 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 $(\omega, \omega+1, \ldots\ \eta<\Omega)$ кількість разів. Коли кожна похідна має елементи, то множина називається незводна. Колиж є таке трансфінітне число η другої кляси, що $A^{d\cdots d}_{\eta}=0$, то множина A називається зводна (réductible).

[2]) Можна їх легко доказати при помочі теореми про середню вартість.

[3]) Функція $F(x)$ називається обмежено змінлива в інтервалі $<a,b>$, коли при кожнім поділі інтервалу $<a,b>$ точками:

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

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

$$\frac{d\,F}{d\,x} = f(x).$$

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 відношення[1]) функції $F(x) = \int G dx$ в точках $x = \frac{2k+1}{2p}$.

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

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

а коли $\alpha < x$, то маємо:

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

Отже функція $F(x)$ має в точках $x = \frac{2k+1}{2p}$ означену праву і ліву похідну, але вони є ріжні 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 найти в кожнім навіть найменшім інтервалі безліч таких точок, що в них та функція не має похідної. Hankel і Cantor подали метод („загущування особливостей"), при помочі 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 $x' \gtrless x$.

Коли $x' < x$ і $x' \to x$, то множина E вартостей, до котрих може наближуватися похідне відношення, має якусь (скінчену або нескінчену) горішну і долішну границю. Число $f^-(x) = \sup E$ називається горішна ліва похідна, а $f_-(x) = \inf E$ долішна ліва похідна функції $f(x)$ в точці x. Коли $x' > x$ і $x' \to x$, 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 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots$ є поступом, що його елементами є всі вимірні числа.

Приклад Riemann'a показав нам, що при помочі 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 помочі 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:

α) $0 < b < 1$,

β) a є непарне натуральне число

γ) $a \cdot b > 1 + \frac{3\pi}{2}$.

Такими двома числами, що справджують умови α), β) і γ) 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 означує, є рівномірно збіжний.

Можемо написати:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{m-1} b^n \cos a^n \pi x + b^m \cos a^m \pi x + b^{m+1} \cos a^{m+1} \pi x + \ldots. =$$

$$= \sum_{n=0}^{m-1} b^n \cos a^n \pi x + R'_m.$$

Тому, що $|\cos a^m \pi x| \leqq 1$, будемо мати:

$$|R'_m| \leqq b^m + b^{+1m} + \ldots. = \frac{b^m}{1-b}$$

Тому що $|b| < 1$, буде $\lim_{m \to \infty} |R'_m| = 0$, 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:

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

і $$\left| \int_x^{x+h} \sin a^n \pi\, d z \right| \leqq |h|,$$

дістанемо:

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

Обчислимо тепер долішню границю абсолютної вартости останка R_m, надаючи приростови аргументу h означені спеціяльні 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 є ціле число, $\alpha - \frac{1}{2} < \xi_n < + \frac{1}{2}$, 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: $|h| \leqq \frac{3}{2a^m}$ і $\lim_{m \to \infty} h = 0$.

Тепер дістанемо:

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

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

Маємо далі:

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

бо число $a^{n-m} \alpha_m$ є парне тоді і тільки тоді, коли є 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 є непарне, маємо $\cos (a^{n-m} \xi_m \pi) > 0$.

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

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

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

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

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

$$= \frac{2}{3} (a\,b)^m \frac{a\,b - 1 - \frac{3\pi}{2}}{a\,b - 1}$$

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

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

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 умовилися 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 α_1, α_2, α_3, ... 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 відємне, а то відношення абсолютно росте до безконечности, коли $m \to \infty$, отже буде:

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

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

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

Коли знова буде $e_m = -1$, то $h < 0$ і для $h \to 0$ 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 додатнє, отже буде:

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

Колиж буде безконечно богато 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 скінченої ані безконечної.

Функція Weierstrass'a має таку властивість, що в кожній точці якась одна її екстремальна похідна [1]) 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:

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

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

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

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 $h \to 0$, то буде [1]):

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

Коли знова $h < 0$, $h \to 0$, 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 $<l, L>$ буде якийнебудь замкнений інтервал. Нехай $\frac{p}{a^m}, \frac{p+1}{a^m}, \frac{p+2}{a^m}, \ldots\ldots \frac{p+n}{a^m}$ будуть всі такі дроби, що їх знаменник є a^m і що містяться в інтервалі $<l, L>$. Положім ті дроби на інтервал $<l, L>$ і обчислім повну змінливість функції $f(x)$ для того поділу інтервалу.

Повну змінливість [3]) зазначимо літерою T.

[1]) Знаком $f'_+(x)$ зазначуємо 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 $l < l_1 < l_2 < \ldots < b_{n-1} < L$ є це число $T = |f(l_1) - f(l)| + |f(l_2) - f(l_1)| + |f(l_3) - f(l_2)| + \ldots\ldots + |f(L) - f(l_{n-1})|$.

Дістанемо:

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

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: $T \leqq n r$.

З наших умов виходить, що:

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

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

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:

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

Коли приймемо:

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

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

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

Отже тепер буде:

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

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

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

Ту властивість функції Weierstrass'a можна було виснувати зі знаної теореми, що каже, що кожна обмежено змінлива функція має похідну майже [1]) 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 властивости, 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 ріжниться істотно від тої функції, що ми її подали в попереднім уступі. Вона інтересна тим, що означимо її без помочі гоніометричних функцій.

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

$$\varphi(x) = \tfrac{1}{2} - x, \text{ коли } 0 \leqq x \leqq 1$$
$$\varphi(x+1) = x - \tfrac{1}{2}.$$

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

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

Функція $\varphi(x)$ є періодична, її періодом є число 2. Вона є очевидно суцільна, а її образ складається з відтинків, що є нахилені до оси 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 вартости добутка $\alpha . \beta$.

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 $|\varphi(x)| \leqq \frac{1}{2}$, буде:

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

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

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

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

$$|\overset{+}{S}_m(x)| \leqq 1 + a\,b + a^2\,b^2 + \ldots + a^{m-1}\,b^{m-1} = \frac{(a\,b)^m - 1}{a\,b - 1}$$

Такі самі нерівности дістанемо для кожної іншої екстремальної похідної.

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

Для кожного натурального числа n є тільки одно таке ціле число s_n, що справджує останні нерівности. З тих нерівностей виходить нерівність:

$$|a^n\,\xi - s_n| \leqq \tfrac{1}{2},\ \text{отже}\ \varphi(a\ \xi - s_n) \geqq 0.$$

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:

$$x_n'' = \frac{s_n + 1}{a^n},\ x'_n = \frac{s_n - 1}{a^n},$$

отже:

$$s_n = a^n\,x_n'' - 1,\ s_n = a_n\,x_n' + 1$$

$$0 < x_n'' - \xi < \frac{3}{2\,a^n},\ 0 < \xi - x_n' \leqq \frac{3}{2\,a^n}.$$

Маємо далі:

$$R_n(x_n'') = b^n\,\varphi(s_n + 1) + b^{n+1}\,\varphi(a\,(s_n + 1)) + b^{n+2}\,(a^2\,(s_n + 1)) + \ldots$$

Тому, що:

$$\varphi(s_n + 1) = \tfrac{1}{2}\cdot(-1)^{s_n+1}$$

дістанемо:

$$R_n(x_n'') = (-1)^{s_n+1}\,\frac{b^n}{2}\,(1 + b + b^2 + \ldots).$$

Тому, що:

$$(-1)^{s_n}\,\varphi(a^n\,\xi) = |\varphi(a^n\,\xi)|,$$

дістанемо:

$$R_n(\xi) = (-1)^{s_n+1}\cdot\frac{b^n}{2}\left[-2\,|\varphi(a^n\,\xi)| + (-1)^{s_n+1}\,2\,b\,\varphi(a^{n+1}\,\xi) + \right.$$

$$\left. + (-1)^{s_n+1}\,2\,b^2\,\varphi(a^{n+2}\,\xi) + \ldots\right]$$

Коли віднімемо дві останні формули на R_n, дістанемо:

$$R_n(x_n'') - R_n(\xi) = (-1)^{s_n+1}\cdot\frac{b_n}{2}\,(1 + \alpha),\ \text{де}\ \alpha \geqq 0,$$

бо: $1 + 2\,|\varphi(a^n\,\xi)| \geqq 1$, $b^r - (-1)^{s_n+1}\,2\,b^r\,\varphi(a^{n+r}\,\xi) \geqq 0$, для r (—1) 1, 2, 3,....

Числа $R^n(x^{n\prime})$ і $R_n(x_n'')$ є межи собою рівні, бо функція $\varphi(x)$ є періодична.

Можемо очевидно написати:

$$R_n(x_n') = b^n\,\varphi(s_n - 1)\,(1 + b + b^2 + \ldots).$$

Отже дістанемо:

$$R_n(\xi) - R_n(x_n') = (-1)^{s_n}\,\frac{b^n}{2}\,(1 + \alpha).$$

З доказаних давніше нерівностей:

$$0 < x_n'' - \xi < \frac{3}{2\,a^n},$$

$$0 < \xi - x_n' \leqq \frac{3}{2\,a^n}$$

виходить тепер:

$$(\alpha)\ \frac{R_n(x_n'') - R_n(\xi)}{x_n'' - \xi} = (-1)^{s_n+1}\cdot\frac{(a\,b)^n}{3}\cdot A_n'',$$

$$(\beta)\ \frac{R_n(\xi) - R_n(x_n')}{\xi - x_n'} = (-1)^{s_n}\cdot\frac{(a\,b)^n}{3}\,A_n',$$

де A_n'' і A_n' є якісь числа, що справджують умови:

$$A_n'' > 1,\quad A_n' \geqq 1.$$

Коли тепер напишемо:

$$(\gamma)\ \frac{S_n(x_n'') - S_n(\xi)}{x_n'' - \xi} = (-1)^{s_n+1}\,\frac{(a\,b)^n - 1}{a\,b - 1}\cdot\vartheta_n'',$$

то мусить бути $|\vartheta_n''| \leqq 1$.

Додаймо (γ) і (α), то дістанемо:

$$\frac{f(x_n'') - f(\xi)}{x_n'' - \xi} = (-1)^{s_n+1}\,\frac{(a\,b)^n}{3}\left\{A_n'' + 3\,\vartheta_n''\,\frac{(a\,b)_n - 1}{(a\,b - 1)\,(a\,b)^n}\right\}.$$

На основі умов відносно чисел a і b можна тепер написати:

$$(\mathrm{I})\ \frac{f(x_n'') - f(\xi)}{x_n'' - \xi} = (-1)^{s_n+1}\,\frac{(a\,b)^n}{6}\,(1 + \beta_n''),\ \text{де}\ \beta_n'' > 0.$$

Коли додамо (γ) і (β) дістанемо аналогічно:

$$(\mathrm{II})\ \frac{f(\xi) - f(x_n')}{\xi - x_n'} = (-1)^{s_n}\,\frac{(a\,b)^n}{6}\,(1 + \beta_n'),\ \text{де}\ \beta_n' > 0.$$

Межи числами s_n є певно безконечно богато парних або безконечно богато непарних.

Тому, що $x_n'' > \xi$, а $\xi > x_n'$ дістанемо з формул (I) і (II):

$$f_+(x) = -\infty, \quad f^-(x) = +\infty,$$

коли є безліч парних чисел s_n,

$$f^+(x) = +\infty, \quad f_-(x) = -\infty,$$

коли є 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 межи собою рівні [1]).

V.

ФУНКЦІЯ DIRICHLET'A.

1. Означити словами функцію Dirichlet'a 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 помочі подвійної границі поступу суцільних функцій. Крім того є вона клясичним прикладом функції інтегрувальної в розумінні Lebesgue'a, але неінтегрувальної в розумінні Riemann'a і прикладом функції другої кляси Baire'a [2]).

Cantor доказав, що множина вимірних чисел є счислена, зн. що можна найти такий поступ, що кожне вимірне число є його елєментом.

Нехай $a_1, a_2, a_3, \ldots$ буде такий поступ, що в нім множина всіх вимірних чисел $\{a_n\}$ є понумерована (натуральними індексами).

Напишім тепер:

$$\varphi(x) = \lim_{i \to \infty} \frac{1}{1 + i\,x^2}.$$

Функція $\varphi(x) = 1$ коли $x = 0$,
$= 0$ „ $x \neq 0$.

Функція $\varphi(x - a_n) = 1$ коли $x = a_n$, (a_n = вимірне число),
$= 0$ „ $x \neq a_n$.

Напишім далі:

$$\Phi_n(x) = \varphi(x - a_1) + \varphi(x - a_2) + \ldots\ldots + \varphi(x - a^n).$$

Маємо тепер:

[1]) C. Carathéodory: Vorl. über reelle Funktionen, 1918, §§ 519-22.

[2]) Функція $f(x)$ є функцією першої кляси Baire'a, коли вона є границею поступу суцільних функцій. Функція $f(x)$ є функцією n-тої кляси Baire'a, коли вона є границею поступу функцій $(n-1)$-ої кляси Baire'a.

$$\Phi_n(x) = 1, \quad \text{коли} \quad x = a_i,\ i = 1, 2, \ldots n,$$
$$= 0 \quad „ \quad x \neq a_i,\ i = 1, 2, \ldots n.$$

Функцію Dirichlet'a можна тепер означити формулою:

$$f(x) = \lim_{n \to \infty} \Phi_n(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \varphi(x - a_n).$$

Напишім:

$$\Psi i_n(x) = \frac{1}{1 + i(x - a_1)^2} + \frac{1}{1 + i(x - a_2)^2} + \ldots\ldots + \frac{1}{1 + i(x - a_n)^2}$$

Дістанемо отже:

$$\Phi_n(x) = \lim_{i \to \infty} \Psi i_n(x),$$

а далі:

$$f(x) = \lim_{n \to \infty} \lim_{i \to \infty} \Psi i_n(x).$$

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

$$\Phi_n(x) = \lim_{i \to \infty} \Psi i_n(x)$$

є функціями першої кляси Baire'a, а функція $f(x)$ як границя поступу функцій першої кляси є щонайвисше функція другої кляси. Функція $f(x)$ є очевидно несуцільна в кожній точці простої, отже (на основі відомої теореми Baire'a) не може вона бути границею поступу суцільних функцій, зн. не є функцією першої кляси Baire'a [1]).

2. Функція Dirichlet'a є інтегрувальна 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: $0 \leqq \alpha < 1$, то множина точок x, для котрих $f(x) > \alpha$ є множиною всіх вимірних чисел, а коли: $1 \leqq \alpha$, то множина точок x, для котрих $f(x) > \alpha$, не має елєментів. Отже для кожної вартости числа α множина $E(f(x) > \alpha)$ є мірна.

Функція є інтегрувальна в розумінні Riemann'a тоді і тільки тоді, коли множина точок її несуцільности має міру (Lebesgue'a) рівну нулеві. Функція Dirichlet'a не є суцільна в жадній точці простої, отже вона не є інтегрувальна в розумінні Riemann'a.

На функції Dirichlet'a можна бачити, що в виразах, що в них виступає два рази знак lim, не можна зміняти 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 богато вимірних чисел a_n, отже є безконечно богато таких індексів n, що:

$$\frac{1}{1+i\,(x-a_n)^2} > \frac{1}{1+i}$$

Отже буде:

$$\lim_{n\to\infty} \Psi i_n = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1+i\,(x-a_n)^2} = +\infty.$$

Очевидно буде також:

$$\lim_{i\to\infty} \lim_{n\to\infty} \Psi i_n = +\infty.$$

Звернемо ще увагу на це, що функцію Dirichlet'a можна представити ще в інший спосіб, а саме при помочі формули:

$$f(x) = \lim_{n\to\infty} \left\{ \lim_{m\to\infty} (\cos n!\ \pi x)^{2m} \right\}.$$

3. M. Fréchet означує в теорії абстрактних множин поняття границі (limes) поступу в наступний спосіб:

1. Поступ, що складається з однакових елєментів $(a_n = a)$ є збіжний і $\lim_{n\to\infty} a_n = a$,

2) Коли поступ $\{a_n\} = \{a_1, a_2, \ldots\}$ є збіжний і $\lim_{n\to\infty} a_n = a$, то поступ: $a_{n_1}, a_{n_2}, a_{n_3}, \ldots$, (де $n_2 > n_1, n_3 > n_2, \ldots$) що складається з деяких тільки (але з безконечної кількости) елєментів поступу $\{a_n\}$ є також збіжний і має ту саму границю.

В теорії Fréchet'a не означується докладніше поняття границі поступу. Кажеться тільки, що деяким поступам є однозначно припорядковані числа, що називається 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 елєментів множинн A і має безконечно богато ріжних елементів. Похідна це множина всіх точок скупчення, а замкнення (fermèture, 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 помочі двох умов Fréchet'a, то замкнення множини A не мусить бути замкненою множиною, зн. границя кожного збіжного поступу зложеного з елєментів множини A не мусить бути елєментом тої множини.

Замкнення множини A можна ту також означити як множину таких елєментів, що є границями збіжних поступів, зложених з елєментів (не конче ріжних) множини A. Замкнення множини A будемо зазначувати знаком A^r.

Нехай тепер A буде множиною, що її елєментами 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: $y = \lim_{n\to\infty} y_n(x)$, 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 кляси Baire'a. Множина A^{rr}, зн. замкнення множини A^r, є множиною функцій що найвище другої кляси Baire'a. Ми бачили, що функція Dirichlet'a є функцією другої кляси, але не є функцією першої кляси, 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:

$$f(x) - f(x_0) < \varepsilon.$$

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:

$$f(x_0) - f(x) < \varepsilon.$$

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'a.

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 додатнє число і n є парне,

$f(x) = \frac{1}{n} - 1$, коли $x = \frac{m}{n}$ є неспростимий дріб, m є додатнє 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 якенебудь ціле число. В інтервалі δ лежить безконечно богато точок з вимірними абсцисами $\frac{m}{n}$, де m є додатнє, n є парне і числа m і n не мають спільного дільника. Але межи 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 суцільности з гори і ту не справджується.

З другої сторони можна в кожнім інтервалі найти 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 $x_0 \varepsilon \delta$ 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 літерою 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: $\sigma = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \ldots . \delta_n$..

Міра множини σ є очевидно сумою довжин інтервалів δ_1, $\delta_2 \dots \delta_n$. Коли будемо інтервали δ_p добирати на ріжні способи, але так, щоби они 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 якости вибраних інтервалів δ_p) приймати ріжні 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 $\tau(0) = \lim_{\lambda \to 0} \tau(\lambda)$.

Число $\tau(0)$ будемо називати нулевою змінливістю функції $\varphi(x)$. Коли $\tau(0) = 0$, то функція $\varphi(x)$ називається абсолютно суцільна (totalstetig, absolument continue) в інтервалі (a, b). Очевидно кожна абсолютно суцільна функція є суцільна, але побачимо пізріше 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 кожнім 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:

$$1)\ 0 < \beta_p - \alpha_p < \frac{\lambda}{n},$$

$$2)\ f(\alpha_p) \leq -\frac{1}{2},$$

$$3)\ f(\beta_p) \geq \frac{1}{2}.$$

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 $n \to \infty$, 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 кожнім інтервалі безконечно велику λ-ову змінливість, бо в кожнім інтервалі є такі точки, що в них $f(x) = +1$ і такі, що 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 помочі 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: $\varphi(x_{2i-1}) = \frac{b-a}{i+1}$,

$$\varphi(x_{2i}) = 0;$$

3) в кожнім 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 горішна похідна функції $\varphi(x)$ безконечно велика, бо:

$$\varphi^+(a) = \lim_{n \to \infty} \frac{\frac{b-a}{n}}{\frac{b-a}{2^n}} = \lim_{n \to} \frac{2^n}{n} = +\infty,$$

а всі інші екстремальні похідні тої функції є в точці $x = a$ рівні нулеві.

Означім тепер поступ суцільних функцій $\{f_n(x)\}$ при помочі наступних умов:

Напишім $f_1(x) = \varphi(x; 0, 1)$.

Образ функції $f_1(x)$ складається зі счисленої кількости 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:

$$f_3(x) = f_2(x) + \varphi(x; \tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{2}) + \varphi(x; \tfrac{3}{4}, 1).$$

Функція $f_3(x)$ має чотири такі найбільші інтервали, в котрих вона є лінійна:

$$(\tfrac{1}{8}, \tfrac{1}{4}),\ (\tfrac{3}{8}, \tfrac{1}{2}),\ (\tfrac{5}{8}, \tfrac{3}{4})\ (\tfrac{7}{8}, 1).$$

Означім тепер:

$$f_4(x) = f_3(x) + \varphi(x; \tfrac{1}{8}, \tfrac{1}{4}) + \varphi(x; \tfrac{3}{8}, \tfrac{1}{2}) + \varphi(x; \tfrac{5}{8}, \tfrac{3}{4}) + \varphi(x; \tfrac{7}{8}, 1)$$

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:

$$f(x) = \lim_{n \to \infty} f_n(x)$$

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:

$$\frac{m}{2^{n-1}} < x < \frac{m+1}{2^{n-1}},\ m = 0, 1, 2, \ldots \left(2^{n-1}-1\right)$$

В кожнім 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 кожнім інтервалі (α, β) зачинаючи від якогось $n < N$ всі функції $f_n(x)$ будуть мати безконечно велику повну змінливість.

З того виходить, що функція $f(x) = \lim_{n \to \infty} f_n(x)$ 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 $a \leqq x \leqq b$ 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 $<0, 1>$ на оси 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 $<0, 1>$ нехай будуть:

$$\delta_1 = (\tfrac{1}{3}, \tfrac{2}{3}),\ \delta_2 = (\tfrac{1}{9}, \tfrac{2}{9}),\ \delta_3 = (\tfrac{7}{9}, \tfrac{8}{9}),\ \delta_4 = (\tfrac{1}{27}, \tfrac{2}{27}), \ldots\ldots$$

Кінці інтервалу δ_n зазначім літерами α_n і β_n.

На відтинку $<0, 1>$ на оси ординат збудуймо таку негусту завершену множину, щоби її міра була $= \frac{1}{2}$. Зазначім на відтинка $<0, 1>$ розімкнений концентричний з ним інтервал $\triangle_1$ довгий на $\frac{1}{4}$. Ріжниця $<0, 1> - \triangle_1$ складається з двох замкнених інтервалів, на кожнім 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:

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

Отже ріжниця $<0, 1> - \sum_{n=1}^{\infty} \triangle_n = B$ буде мати міру (Lebesgue'a):

$$L(B) = \tfrac{1}{2}.$$

Кінці інтервалу Δ_n нехай будуть a_n і b_n.

Означім тепер на відтинку $0 \leqq x \leqq 1$ функцію $f(x)$ при помочі наступних умов:

1) Коли $x \in \delta_n$, то:

$$f(x) = \frac{b_n - a_n}{\beta_n - \alpha_n} x + \frac{a_n \beta_n - \alpha_n b_n}{\beta_n - \alpha_n}.$$

Очевидно кінцям інтервалу δ_n будуть відповідати взаїмно однозначно кінці інтервалу Δ_n, коли умовимося, 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 $x \varepsilon A$, 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 $< 0, 1 >$.

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 однозначне і суцільне припорядкування межи точками інтервалу: $0 \leqq x \leqq 1$ і точками інтервалу: $0 \leqq f(x) \leqq 1$.

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:

$$\lim_{\lambda \to 0} \tau(\lambda) \neq 0,$$

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 $L(A) = \frac{1}{2}$.

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.

Др П. Герасименко і др Ів. Шлендик

Адсорпція йонів і перенапруження водня.

При дослідах електролізи кислот виявилося, що виділення водня на катодах з ріжного матеріялу настає при ріжних катодних потенціялах. Теоретично потенціял виділення водня мав би бути незалежним від матеріялу катоди. Ріжниця між потенціялом, при котрому водень виділюється на даній електроді та потенціялом зворотньої 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:

$$H^{\cdot} + \text{електрон} \longrightarrow H$$

Атоми водня (H), що творяться при цій реакції, мають сполучуватись між собою й творити молекулярний водень (H_2). На деяких металях безпосередне сполучування атомів на молекули дуже гальмується, а тому, в наслідок скупчування атомів водня, електрода поляризується. Значніше творення молекулярного водня настає тоді, коли концентрація атомарного водня, а тому й потенціял катоди, зросте остільки, що реакція: $2H \longrightarrow H_2$ досягне значної скорости. Це пояснення перенапруження водня є загально приняте. Ріжниці перенапруження на ріжних металях висвітлюються тим, що деякі металі каталізують перебіг останньої реакції, тобто збільшують скорість творення молекул водня; інші ж мають цей каталітичний вчинок менший. Це припущення згоджується з новішими дослідами Bonhoeffer'a [1]). Цей фізик одержував атомовий водень по способу Wood'a (електричним розрядом в стані ґазовому). Коли струя газового атомового водня проходила коло поверхні металів, то було найдено, що плятинові

Очевидно кінцям інтервалу δ_n будуть відповідати взаїмно однозначно кінці інтервалу Δ_n, коли умовимося, 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 $x \varepsilon A$, 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 $< 0, 1 >$.

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 однозначне і суцільне припорядкування межи точками інтервалу: $0 \leqq x \leqq 1$ і точками інтервалу: $0 \leqq f(x) \leqq 1$.

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:

$$\lim_{\lambda \to 0} \tau(\lambda) \neq 0,$$

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 $L(A) = \frac{1}{2}$.

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.

Др П. Герасименко і др Ів. Шлендик

Адсорпція йонів і перенапруження водня.

При дослідах електролізи кислот виявилося, що виділення водня на катодах з ріжного матеріялу настає при ріжних катодних потенціялах. Теоретично потенціял виділення водня мав би бути незалежним від матеріялу катоди. Ріжниця між потенціялом, при котрому водень виділюється на даній електроді та потенціялом зворотньої 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:

$$H^{\cdot} + \text{електрон} \longrightarrow H$$

Атоми водня (H), що творяться при цій реакції, мають сполучуватись між собою й творити молекулярний водень (H_2). На деяких металях безпосередне сполучування атомів на молекули дуже гальмується, а тому, в наслідок скупчування атомів водня, електрода поляризується. Значніше творення молекулярного водня настає тоді, коли концентрація атомарного водня, а тому й потенціял катоди, зросте остільки, що реакція: $2H \longrightarrow H_2$ досягне значної скорости. Це пояснення перенапруження водня є загально приняте. Ріжниці перенапруження на ріжних металях висвітлюються тим, що деякі металі каталізують перебіг останньої реакції, тобто збільшують скорість творення молекул водня; інші ж мають цей каталітичний вчинок менший. Це припущення згоджується з новішими дослідами Bonhoeffer'a [1]). Цей фізик одержував атомовий водень по способу Wood'a (електричним розрядом в стані ґазовому). Коли струя газового атомового водня проходила коло поверхні металів, то було найдено, що плятинові

металі значно прискорюють творення молекулярного водня, тоді як цинк або ртуть мають дуже незначний вплив. Анальоґічно перенапруження водня на плятинових металях 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 потенціял катоди π є даний рівнанням:

$$\pi = -\frac{RT}{F}\ ln\ \frac{H}{C} + K \qquad (1)$$

де H є концентрація атомового водня в електроді, а C концентрація водневих йонів в розчині. Скорість творення молекулярного водня на основі реакції:

$$2H \longrightarrow H_2$$

в стаціонарному стані, — коли ток i поповнює страту атомарного водня на катоді, що настає при цій реакції, — є дана:

$$-\frac{\partial H}{\partial t} = O = K_1 i - K_2 H^2$$

або: $$i = k_3 H^2 \qquad (2)$$

Сполучення рівнань (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,

$$\pi = -\frac{RT}{2F}\ lni + \frac{RT}{F} ln\ C + K_4 \qquad (3)$$

Остання формула дає залежність між концентрацією водневих йонів, током та потенціялом катоди. Так при сталій концентрації й по заведенню нумеричних величин для констат R, T і F, одержимо:

$$\pi = a + 0{\cdot}029\ lg_{10}\ i$$

Експериментальнож для константи перед $lg_{10} i$ знаходжувано завжди більші величини, а саме: між 0·080 до 0·110.

II. Дрýгим фактом, що його не може пояснити ця теорія, є залежність потенціялу катоди від концентрації C. Як що міряти потенціяли катоди завжди при однакових токах i, то з (3) слідує, що ріжниця потенціялів при виділюванні водня з розчинів ріжної концентрації водневих йонів має бути:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{\cdot}058\ lg_{10}\ \frac{C_1}{C_2}$$

Heyrovský [2]) та Герасименко [3]) найшли, що ця формула не дійсна для виділення водня на ртуті.

Більш задовольняючу теорію виділення водня запропонував I. Heyrovský [4]). По його думці зміна потенціялу катоди спричинюється також нагромаджуванням атомарного водня, і рівнання (1) остається в силі. Але він припускає, що атомарний водень в електроді є в рівновазі з електронами по рівнанню:

$$H + \varepsilon \rightleftarrows H'. \qquad (4)$$

Тому $[H] = K\,[\varepsilon]\,[H']$. Припускаючи, що концентрація електронів є в металі стала, одержимо:

$$[H'] = K\,[H] \qquad (4a)$$

Творення молекул водня настає в наслідок сполучування між неґативними атомами водня й водневими йонами в розчині; скорість цієї реакції в стаціонарному станові є пропорційна токові (i):

$$i = K\,[H'] \,.\, C = k \,.\, [H]\ C \qquad (5)$$

Сполученням рівнань (1) і (5) Heyrovský одержує:

$$\pi = -\frac{RT}{F}\ lni + \frac{2RT}{F}\ ln\ C + K \qquad (6)$$

Отже при $C =$ конст. має бути:

$$\pi = a + 0{\cdot}058\ lg\ i,$$

а при $i =$ конст.:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{\cdot}116\ lg\ \frac{C_1}{C_2} \qquad (7)$$

Досліди Герасименка виявили, що остання формула досить вірно подає спостережені посуви катодних потенціялів при зміні концентрації водневих йонів при електролізі на ртутовій капковій катоді. Треба тут зазначити, що в тій своїй праці Герасименко приготовлював розчини кислот в 0·1 n KCl. Тому ним не було помічено впливу невтральних солей на потенціял виділення водня, який (вплив) буде описаний в цій праці. Досліди Герасименка знову повторив і потвердив Bowden [5]) при електролізі кислот в присутности KCl на ртутовій капковій катоді.

Дальші досліди, переведені нами, виявили ще нові явища, що їх треба приймати на ввагу при розгляді механізму виділення водня, і тому формули Heyrovsk-ого треба змодіфікувати узгляднивши адсорпцію йонів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Досліди були переведені знов із ртутовою капковою катодою, заведеною Heyrovský-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 катоди. Остання обставина дозволяє одержувати повторні вислідки, яких дуже тяжко осягнути зі стаціонарними електродовими поверхнями.

Електроліза провадилася завжди в атмосфері водня.

Характеристична крива виділення водня представлена на діяграмі рис. 1, де на оси абсцис нанесено поляризуючий вольтаж, а на оси ординат відповідні токи.

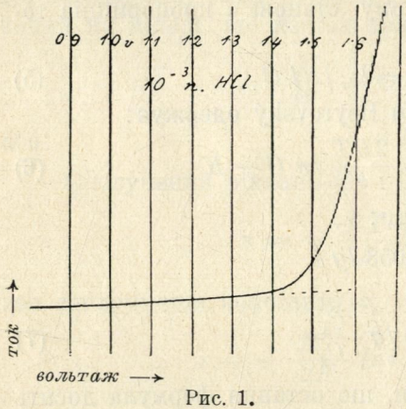


Рис. 1.

Герасименко, аналізуючи форму цих кривих, вказав[7]), що лінійний зріст току, що його спостерігаємо від початку кривої, не є звязаний з виділенням водня. Цей лінійний зріст току є незалежний від природи розчину, який електролізуємо, а залежить тільки від скорости, з якою твориться свіжа поверхня катоди. Герасименко доводить, що цей лінійний зріст ток не підлягає законови Faraday-я (тобто цей ток не викликає осадження йонів), а є спричинений наладовуванням молекулярного конденсатора, який існує на поверхні катоди у формі подвійної верстви. Пояснення подібних явищ у цей спосіб знаходимо вже у Helmholtz-a.

(Ближче про це диви працю Герасименка і Шлендика[7]) Zeit. phys. Chem. 149A, 123, 1930).

Якщо відняти цей ток, що йде на набиття подвійної верстви на поверхні катоди, від цілковито стостереженого току, одержимо з кривої залежність між током, що йде на творення водня, й потенціялом. Практично це провадимо ґрафічною екстраполяцією лінійного зросту току на експериментальній кривій ток-вольтаж. Залежність між током, що йде на виділення водня

й потенціялом катоди є експоненціяльна та є дана емпіричним рівнанням:

$$\pi = a + 0{\cdot}087\ lg\ i \qquad (8)$$

При зміні концентрації водневих йонів крива ток-вольтаж зберігає ту саму форму (тобто коефіцієнт 0·087 перед lgi не залежить від концентрації водневих йонів); міняється тільки величина a (див. діягр. 2). Тому, якщо міряти потенціяли при якійсь однаковій, довільно вибраній інтензивности току, то посуви так дефінованих потенціялів будуть характеризувати переміщення кривих токів-потенціял при зміні складу розчину. Таке релятивне значіння мають величини потенціялів, поданих в наступних таблицях. (Потенціяли ці міряно супроти нормальної каломелевої електроди.)

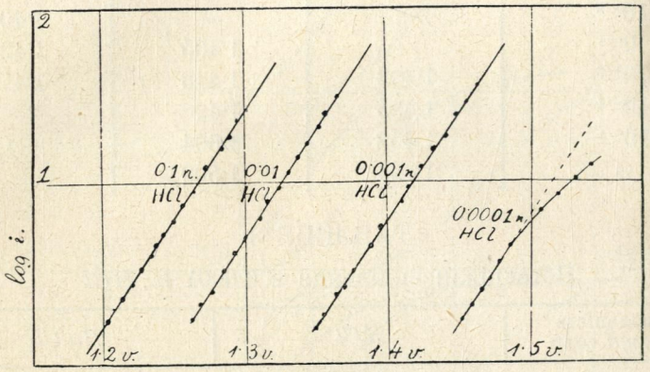


Рис. 2.
Залежність між катодним потенціялом і логаритмом току в розчинах сільної кислоти. У кислоти 10^{-4} n відхилка від простої лінії при більших токах спричинена вичерпуванням водневих йонів коло поверхні катоди внаслідок електролізи.

ТАБЛИЦЯ 1.

Потенціяли виділення в 0·01 n. HCl

Нормальність приданої соли	KCl	$BaCl_2$	$LaCl_3$	$ThCl_4$
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	—	—
n	—	1·393	—	—

ТАБЛИЦЯ 2.

Потенціяли виділення в 0·001 *n* . *HCl*

Нормальність приданої соли	*KCl*	*Ba Cl₂*	*La Cl₂*
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	—
n	1·494	1·509	—

ТАБЛИЦЯ 3.

Потенціяли виділення в 0·0001 *n* . *HCl*

Нормальність приданої соли	*KCl*	*Ba Cl₂*
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.

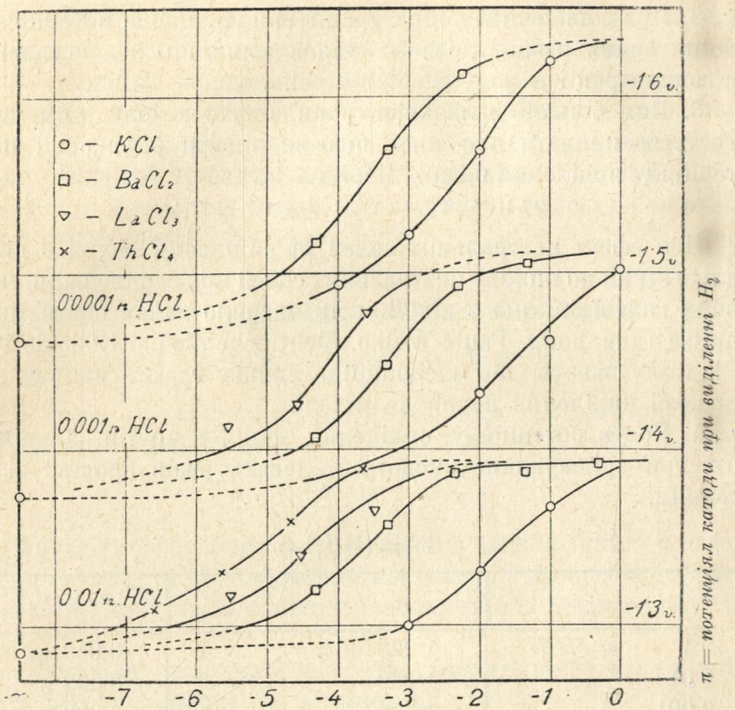
Потенціяли виділення в 0·1 *n* . *HCl*

Нормальність приданої соли	*KCl*	*Ba Cl₂*
0	1·228 *v.*	
10^{-4}	—	1·236 *v.*
10^{-3}	1·230 *v.*	1·260
10^{-2}	1·241	1·276
10^{-1}	1·266	1·285
n	—	1·287

На діяґрамі рис. 3 наочно представлено посуви потенціялів при зміні складу розчину.

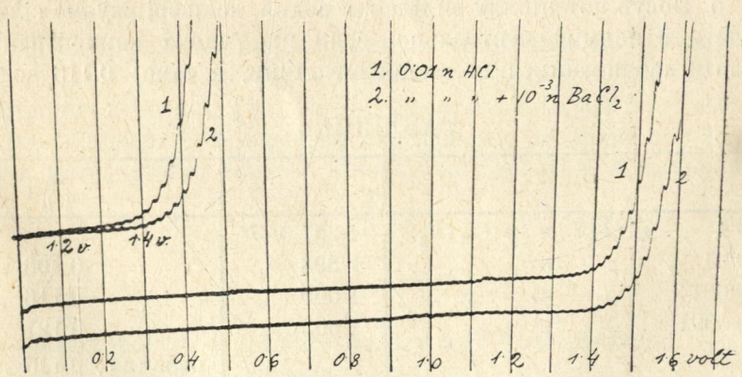
З дослідів можна зробити такий підсумок:

1. При сталій концентрації водневих йонів придавання нейтральних солей викликає посув потенціялу виділення водня до більш неґативних величин.



$log_{10} c$ — *логаритм мол. концентрації* Рис. 3.

Полярограм рис. 4 є ілюстрацією цього ефекту невтральної соли.



→ *прикладена Б. М. С.* Рис. 4.

В лівому боці полярограму обидві криві повторено від 1·1 вольта так, щоби криві сходились при малих токах.

2. При збільшенні концентрації приданої соли потенціял виділення водня врешті досягає сталої величини, що не залежить від концентрації й роду приданої соли.

3. Чим більша валєнтність приданого катіону, тим менше його треба придати для того, щоб викликати однаковий посун потенціялу виділення водня. Порядок чинности катіонів є такий:

$$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot} > La^{\cdot\cdot\cdot} > Ba^{\cdot\cdot} > K^{\cdot}$$

Цей ефект невтральних солей на виділення водня є цілком анальоґічний до впливу невтральних солей при осаджуванні неґативних кальоїдів, що є відомий як правило валєнтности Hardy-Schultze (див. напр. Paule-Walko, Elektrochemie der Kolloide 1929). Це відразу вказує, що адсорпційні явища грають значну ролю в процесі виділення водня на катоді.

4. Посув потенціялу виділення водня в чистій сільній кислоті при зріджуванні кислоти в десять разів зростає зі зрідженням.

ТАБЛИЦЯ 5.

		π	$\triangle\pi$
0·1	$n\,HCl$	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 потенціялу виділення водня, коли зріджуємо сільну кислоту в надмірі невтральної соли при малих концентраціях кислоти наближається до сталої величини, а саме: 0·116 вольт.

ТАБЛИЦЯ 6.

				π	$\triangle\pi$
0·1	$n\,HCl$	в	$n\,BaCl_2$	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 „
					середня: 0·115 *v.*

Останні числа для $\triangle\pi$ є практично однакові, бо помилки міряння можуть досягати 5 мілівольтів.

Вислідки цієї праці вказують на важну ролю, яку відограє адсорпція йонів водня та інших катйонів при виділюванню водня.

Ці вислідки ми вияснюємо так: Механізм виділення водня мусить бути той самий, що його подав J. Heyrovský. 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 рівнання (5) матимемо вираз:

$$i = k \,.\, [H] \,.\, n \tag{9}$$

Сполучивши це з формулами (1) і (4a) одержимо:

$$\pi = -\frac{RT}{F}\, ln\, \frac{i}{c \,.\, n} + k.$$

А через те, що ми міряли потенціяли завжди при однаковому току ($i = \text{const.}$), то:

$$\pi = \frac{RT}{F}\, ln\, c \,.\, n + k \tag{10}$$

Число адсорбованих водневих йонів можна знайти з адсорпційної ізотерми. Цю залежність між числом адсорбованих молєкул і концентрацією в глибині розчину вивів теоретично Langmuir [9]).

Для нашої мети найліпше буде служити ця ізотерма у формі, яку їй надав E. Hückel [19]), а саме:

$$n = \frac{z\,c\,v \,.\, e^{\frac{\varphi}{RT}}}{1 + c \,.\, v \,.\, e^{\frac{\varphi}{RT}}} \tag{11}$$

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 ґрам-йон, адсорбований на поверхні; e — основа натуральних лоґаритмів; φ адсорбційна потенціяльна енерґія. При сталій теплоті можна покласти:

$$v \,.\, e^{\frac{\varphi}{RT}} = \omega \tag{12}$$

Тоді:

$$n = \frac{z \,.\, \omega \,.\, c}{1 + \omega c} \tag{13}$$

Підставивши n з цього виразу в (10) одержимо:

$$\pi = \frac{RT}{F}\, ln\, \frac{z\,\omega\,c^2}{1 + \omega c} + k \tag{14}$$

Розгляньмо два крайні випадки.

1. При дуже малих концентраціях вираз ωc можна відкинути супроти одиниці ($\omega c << 1$). Це значить, що при дуже малих концентраціях кількість адсорбованих водневих йонів буде пропорційна до концентрації, отже матимемо (вважаючи, що $z\omega$ є константа)

$$\pi = \frac{2RT}{F} ln\, c + k. \qquad (14\,a)$$

цебто при дуже малих концентраціях водневих йонів посув потенціялів при зрідженні кислоти в десять разів буде:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{\cdot}116 \text{ вольта}.$$

Дійсно з таблиці ч. 5 бачимо, що в дуже зріджених розчинах кислоти цей посун наближається до цієї величини.

2. При великих концентраціях водневих йонів, де $\omega c >> 1$, матимемо:

$$\pi = \frac{RT}{F} ln\, c + k. \qquad (14\,b)$$

Отже посун потенціялів при зрідженні в десять разів має наближатися до

$$\pi_1 = \pi_2 = 0{\cdot}058 \text{ вольта}.$$

Це дійсно й було стверджено (див. таблиця ч. 5).

Перейдемо тепер до випадку, коли маємо розчин кислоти й невтральної соли. Кількість адсорбованих йонів водня в цьому випадку є за формулою Langmuir-Hückel'a дана виразом:

$$n = \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k. \qquad (15)$$

Тут c_s означає молярну концентрацію невтральної соли, а ω_s відповідну функцію, що характеризує адсорптивність катйонів цієї соли. Присутність інших катйонів зменшує число адсорбованих водневих йонів. Підставивши це рівнання в (10) найдемо, що потенціял виділення водня з розчинів кислоти й невтральної соли є даний виразом:

$$\pi = \frac{RT}{F} ln \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k. \qquad (16)$$

Розгляньмо знову граничні випадки:

При сталій концентрації водневих йонів потенціял виділення водня буде мінятися в залежности від концентрації соли.

1. При дуже малій концентрації соли, коли $\omega_s c_s << 1 + \omega c$, потенціял виділення водня буде майже той самий, як в чистій кислоті, що згоджується зі спостереженими (див. діяґр. 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 катоди має бути стала. Дійсно при великій концентрації соли потенціял виділення водня наближається до сталої величини.

Коли розчин містить сталий надмір невтральної соли, то можно сподіватися, що при зменшуванні концентрації водневих йонів у десять разів, посув потенціялів 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 $1 + \omega_s c_s$, посуви потенціялів 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 вияснити, чому катйони ріжної валєнтности викликають ріжний ефект на потенціял виділення водня. В тому випадку, коли поверхня катоди ще не насичена адсорбованими катйонами соли, треба придати ріжні концентрації ріжновалєнтних катйонів, щоб викликати однаковий посув потенціялу в порівнанню з потенціялом виділення в чистій кислоті. З діяграму ч. 3 було вираховано, що посув потенціялу на 62 мілівольта в розчині 0·01 n сільної кислоти був викликаний такими молярними концентраціями соли:

$0{\cdot}00001\ m\ .\ ThCl_4$, $0{\cdot}000056\ m\ .\ LaCl_3$, $0{\cdot}000360\ m\ .\ BaCl_2$ та $0{\cdot}0320\ m\ KCl$.

При однаковому потенціялі виділення водня, кількість адсорбованих водневих йонів, що ще не витиснена іншими катіонами, є:

$$n = \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_1 c_1} = \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_2 c_2} = \ldots$$

Індекси 1, 2, 3 тут означають валєнтність приданого катйону. З цього рівнання слідує:

$$\omega_1 c_1 = \omega_2 c_2 = \omega_3 c_3 = \omega_4 c_4 \qquad (17)$$

Через те, що величина ω для ріжних йонів є ріжна, то з останнього рівнання є зрозуміла ріжниця впливу ріжних катйонів. Тут можна зробити ще дальший крок. Дуже ймовірно, що сили адсорпції є в своїй суті елєктричної природи: йони притягаються до міжповерхневої верстви тому, що там є елєк-

тростатичне поле, яке має потенціял ψ. Адсорпційна потенціяльна енергія φ рівна тоді праці, котру виконає йон, що має v нарядів, при переході з глибини розчину (де електр. потенціял $\psi = 0$) до міжповерхні, де панує потенціял ψ. Ця праця є:

$$\varphi = k \,.\, v\,\psi \tag{18}$$

Покладім у першому наближенню, що об'єм адсорбованих ріжних йонів є однаковий. Тоді:

$$\omega_1 = v \,.\, e^{\frac{\varphi_2}{RT}} = v \,.\, e^{\frac{k v \psi}{RT}}$$

$$\omega_2 = v \,.\, e^{\frac{\varphi_2}{RT}} = v \,.\, e^{\frac{2 k v \psi}{RT}}$$

Після малого перетворення формулу (17) можна написати так:

$$c_1 : c_2 : c_3 : c_4 = x : x^2 : x^3 : x^4. \tag{19}$$

де

$$x = e^{\frac{k v \psi}{RT}}$$

Отже концентрації йонів ріжної валентности, що викликають однаковий посув потенціялу виділення водня, мають творити геометричний ряд. Справді дослідно це підтверджується для дво- три- та чотиро- валентних катйонів. Відхилку вказує одновалентний калієвий йон. Цю відхилку 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 потенціяльну енергію, специфічну для кожного йону. Ця аддитивна енергія також врешті-решт може бути енергією електричною: напр. може бути викликана деформацією електронових орбіт катйону в електричному полі на міжповерхні; така деформація (поляризація йону) витворює в йоні електричний момент (електричний діполь).

Досліду цих специфічних властивостей катйонів буде присвячена спеціяльна праця. З попередніх дослідів слідує, що серед одновалентних йонів вплив їх на виділення водня йде в порядку: $K^{\cdot} > Na > Li$.

Перенапруження водня ми означили як ріжницю між потенціялом катоди, на котрій виділюється водень, та потенціялом зворотньої водневої електроди. Цей останній є даний виразом:

$$\pi_{\text{н}} = \frac{RT}{F}\, ln\, c + k$$

На основі нашої теорії потенціял катоди, на котрій виділюється водень є в загальному випадку даний рівнанням (16).

Тому перенапруження η є:

$$\eta = \pi - \pi_{\text{н}} = \frac{RT}{F} ln \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_s c_s} \tag{20}$$

Ця формула дає загальний вираз для залежности перенапруження від складу розчину. Окрім того, через те що в цьому виразі маємо величину ω, яка характеризує адсорптивність йонів, а ω може бути для ріжних металів ріжне, то слідує, що перенапруження буде на ріжних металях ріжне. Отже, можна вважати, що механізм виділення водня, а саме реакція: $H^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow H_2$, є однакова на ріжних металях, але внаслідок ріжної адсорпції водневих йонів на ріжних металях перенапруження може значно ріжнитися. Одначе 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-потенціял при виділенні водня на деяких металях має два зрости току. Перший при малих потенціялах катоди, котрий при збільшенні вольтажу досягає сталої величини і потім переходить у другий зріст току при більших потенціялах катоди. Цей перебіг кривої можна висвітлити так. При вищій теплоті скорість реакції $2H \rightarrow H_2$ зростає, тому цей процес відбувається при меншому потенціялі. При збільшенні току ця реакція досягає свого граничного значіння, а при більшому потенціялі процес виділення водня проходить по реакції: $H^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow H_2$.

На кінці подамо декілька уваг що до абсолютної кількости водневих йонів, адсорбованих на поверхні ртуті. Потенціял виділення водня з чистої 0·001 сільної кислоти є 1·318 вольта, а з тоїж кислоти в присутности надміру баріумхлориду є 1·509 вольта. 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 цм² приходиться приблизно

$$\left(\frac{6 \times 10^{23} \times 0{\cdot}001}{1000}\right)^{2/3} = 7 \times 10^{11} \text{ йонів водня.}$$

З ріжниці потенціялів на основі рівнання (10) найдемо, що концентрація на поверхні є приблизно 182 рази більша, ніж кон-

центрація в глибині розчину, тобто число адсорбованих йонів на 1 цм² поверхні катоди є:

$$7 \times 10^{11} \times 182 = 1{\cdot}3 \times 10^{14} \text{ йонів водня.}$$

Приймім, що поверхня одного йону водня (розглядаємо йон як куб) є приблизно 4×10^{-16} цм². На 1 цм² катоди може максимально вміститися $2{\cdot}5 \times 10^{17}$ йонів водня. Тому з розчину 0·001 *n HCl* на 1 цм² катоди є адсорбовано менше ніж 0·1% максимально можливого числа водневих йонів.

Автори висловлюють свою щиру подяку професорові д-р I. 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. Šlendyk.

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 Wasserstoffatomen [1]). 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 beobachtet [2]) 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. Heyrovský [4]) vorgeschlagen. Diese Theorie erklärte in grossen Zügen die von Heyrovský [2]) und Herasymenko [3]) 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. $H^+ + \varepsilon \rightleftarrows H$ (Die Abscheidung des atomaren Wasserstoffes).

II. $H + \varepsilon \rightleftarrows H'$ (Die Bildung der negativen H'—Ionen auf der Oberfläche der Elektrode).

III. $H^+ + H' \longrightarrow H_2$ (Die Bildung des molekularen Wasserstoffes). Das Kathodenpotential (die Polarisation), das das Gleichgewicht $H' + \varepsilon \longrightarrow H$ bestimmt, ist durch die Nernst'sche Formel gegeben:

$$\pi = -\frac{RT}{F} ln \frac{P_H}{C} \qquad (1)$$

Die elektrolytische Lösungstension P_H des atomaren Wasserstoffes ist der Konzentration der Atome in der Elektrode proportional. Die weitere Reaktion, $H + \varepsilon \longrightarrow H'$, ist als reversibel angenommen. Sie spielt sich in der Elektrodenoberfläche ab. Nach der Massenwirkungsgesetz haben wir

$$[H'] = k \,.\, [H]\,[\varepsilon]. \qquad (2)$$

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:

$$i = k.[H'].C = k[H].C \tag{3}$$

Die Gleichungen (1), (3) ergeben:

$$\pi = -\frac{RT}{F} ln\, i + \frac{2RT}{F} ln\, C + K. \tag{4}$$

Diese Formel stimmte überein mit der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der $H\cdot$ – Konzentration in einem speziellen Falle der Elektrolyse an einer tropfenden Quecksilberkathode. Bei diesen Experimenten benutzte aber Herasymenko[3]) (später auch Bowden[5])) 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 $H\cdot$—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 $H\cdot + H\cdot \longrightarrow H_2$ ist aber der Zahl n der adsorbierten $H\cdot$ Ionen proportional. Anstatt von Gl. (3) haben wir dann

$$i = k[H].n \tag{5}$$

Diese Gleichung in Verbindung mit (1) gibt

$$\pi = -\frac{RT}{F} ln\, i + \frac{RT}{F} ln\, c.n. + k \tag{6}$$

2. die Zahl der adsorbierten $H\cdot$ — Ionen ist durch die Langmuir'sche Isotherme[9]) gegeben (siehe die Ableitung dieser Isotherme bei E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig, 1928 s. 217).

$$n = \frac{z.v.e.^{\frac{\varphi}{RT}} c}{1 + v.e^{\frac{\varphi}{RT}} c} \tag{7}$$

wo z die Maximalzahl der Stellen, an denen die Adsorption stattfinden kann, v — das specifische Adsorptionsvolumen der Ionen, φ — die potentielle Adsorptionsenergie und c die $H\cdot$ — Ionenkonzentration in der Lösung bedeuten.

Setzen wir $\omega = v.e^{\frac{\varphi}{RT}}$, so ergibt sich aus den Gleichungen (7) und (6)

$$\pi = -\frac{RT}{F} ln\, i + \frac{RT}{F} ln \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c} + konst \tag{8}$$

oder, da die Kathodenpotentiale bei konstanter Stromstärke und bei Zimmertemperatur gemessen waren,

$$\pi = 0{\cdot}058\, lg \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c} + k. \tag{9}$$

Bei kleinen $H\cdot$—Ionenkonzentrationen, wo $\omega c << 1$, erhalten wir

$$\pi = 0{\cdot}058\, lg\, c^2 + k = 0{\cdot}116\, lg\, c + k$$

was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Bei grosser Konzentration von $H\cdot$—Ionen, wenn $1 << \omega c$, erhalten wir $\pi = 0{\cdot}058\, lg\, C + k$. Tatsächlich verschiebt sich bei zehnfacher

Verdünnung von Salzsäure bei grösserer absoluter Konzentration der $H^{\cdot}$—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 $H^{\cdot}$—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

$$n = \frac{z \cdot \omega \cdot c}{1 + \omega \cdot c + \omega_s c_s} \tag{10}$$

wo c_s — die Neutralsalzkonzentration und ω_s — das Adsorptionsvermögen von zugesetzten Kationen bedeuten und c_1 ω_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:

$$\pi = \frac{RT}{F} ln \frac{z \cdot \omega \cdot c^2}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k \tag{11}$$

Betrachten wir zunächst die Grenzfälle.

1. Bei sehr kleiner Konzentration des Neutralsalzes, wenn $\omega_s c_s << 1 + \omega c$, soll das Kathodenpotential bei derselben $H^{\cdot}$ — 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 $H^{\cdot}$ — 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 $H^{\cdot}$ — 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 $H^{\cdot}$ — 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 diegleiche 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

$$n = \frac{z \cdot \omega \cdot c}{1 + \omega c + \omega_1 c_1} = \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_2 c_2} = u.s.w \tag{12}$$

oder

$$\omega_1 c_1 = \omega_2 c_2 = \omega_3 c_3 = \omega_4 c_4. \tag{13}$$

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 v aus dem Innern der Lösung nach der Oberfläche, wo das elektrische Potential ψ herrscht, herangezogen wird.

$$\varphi = k \cdot v \cdot \psi$$

Substituieren wir diesen Ausdruck für φ in (13) und nehmen wir in erster Annäherung an, dass die Adsoptionsvolumina verschiedener Kationen einander gleich sind, so erhalten wir nach kleinen Transformationen:

$$c_1 : c_2 : c_3 : c_4 = x : x^2 : x^3 : x^4 \tag{14}$$

wo $x = e^{\frac{k\psi}{RT}}$ 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 $0{\cdot}01\,n$. Salzsäure durch die folgende molare Konzentrationen von zugesetzten Salzen hervorgerufen wurde:

$$0{\cdot}00001\,m\,.\,ThCl_4\,;\ 0{\cdot}000056\,m\,.\,LaCl_3\,;\ 0{\cdot}000320\,m\,.\,BaCl_2\,;$$
$$0{\cdot}00320\,m\,.\,KCl.$$

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 specifischen Volumens der adsorbierten Kationen sowie der specifischen Adsorptionsenergie gleichwertiger Kationen sind im Gang. Vorläufig können wir mitteilen, dass die mehr hydratisierten Kationen einen schwächeren Einfluss auf das Abscheibungspotential 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 Pedagogisches Institut.
Phys.-chemisches Laboratorium.
Februar 1930.

Др Володимир Кучер

Головні напрямні квантових статистичних теорій.

I.

ВСТУП.

Теорема Нернста та справа деґенерації газів при дуже низьких температурах викликали неожиданий зворот в статистичній теорії. Виявилося, що причини деґенерації газів треба шукати в квантуванню молєкулярних рухів. У всіх теоріях деґенерації ставлено менше або більше довільні заложення так про квантування молєкулярних станів, як також про статистичний стан самих молєкулів. З тої причини повстали відміни статистичних теорій, які ріжняться між собою основними заложеннями. Сей зворот зачинається проголошенням Бозе'м[1]) в 1924 р. нової методи визначення взору промінювання Плянка. Значіння цьої розправи не залежить так від осягнених 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 a priori. 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 найімовірнійші 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 визначують 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 означалоби повну розвязку усіх динамічних рівнань руху цілого збору рівночасно; іншими словами було би це домагання від статистичної теорії, щоби вона подавала в кождій хвилі всі положення як також імпульси усіх точок з осібна, нпр. усіх молєкулів 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 Ліювія[1]) 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 зміняється по якімсь відступі часу, в якім кожна з них посунулась о свій шлях. Додати треба, що об'єм міг по тім інтервалі часу здеформуватися, одначе не стратити своєї величини. Ся теорема є дуже важна, бо вона виказує, що точки збору не змагають до загущення в деяких спеціяльних областях простору. З того виходить, що збір з прикметою g полишений самому собі матиме також по довільнім відступі часу сю прикмету g. Ся теорема позваляє 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 Ліювія доповнює закон Мексуеля[1]) розкладу скоростей елєментів збору. Істнування розкладу скоростей вказує на істнування 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 відповіди на питання поставлене вище на вступі, а саме: „що треба уважати одиницею імовірности". Теорема Ліювія та закон Мексуеля у своїх послідовностях відповідають на це питання, а саме: „Всі точки простору треба уважати однаково імовірними."

III.

КЛЯСИЧНА ТЕОРІЯ.

1. Значіння вище згаданих теорем є сейчас видне в пристосуванню в статистичній теорії до аналізи спеціяльного питання, а саме: найти найімовірніщий розклад енергії між n тотожними молєкулами одноатомового газу, з яких кождий є вивінуваний в трансляційну енергію, коли вартість усьої 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. Молєкул газу в такім просторі представляє тоді тільки співрядні положення та складові імпульси одного члена збору, а n молєкулів дають опис цілости системи; вони визначують макроскопійний стан цілости збору. В дійсности ряд молєкулів перебігом своїх проявів дає ряди мікроскопійних станів у фазовім просторі, що разом реалізують макроскопійний стан цілости. Мікроскопійні стани є немов знимками макроскопійного стану цілости. Кождий з таких рядів має одну свою репрезентаційну точку, визначену співрядними положення та імпульсами в $2nf$-розмірнім просторі. Між рядом n елєментів 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.

Клясична[1]) статистична теорія ділить фазовий простір газу на велике число комірок однакового розміру ω. Розклад n тотожних, статистично незалежних молєкулів по коміркам можна тоді означити знаками скількости молєкулів в кождій комірці; отже n_1 в комірці 1, n_2 в комірці 2, і т. д. Скількість можливих вимін, що можуть заходити в розкладі n молєкулів по коміркам, а які не спричиняють ріжниці для комплєксіонів, виражується числом термодинамічиої імовірности:

$$W = \frac{n!}{\prod_i n_i!}, \tag{1}$$

де $i = 1, 2, 3, \ldots$. Число W подає також скількість репрезентаційних точок цілости в $2nf$-розмірнім просторі. Найімовірніший або нормальний розклад цілости 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 найдемо з теореми Больцмана:

$$S = k \log W, \tag{2}$$

де k є постійна Больцмана. З огляду на (1) дістанемо дальше:

$$S = k\left[\log n! - \sum_i \log n_i!\right]. \tag{3}$$

По застосуванню теореми Штірлінґа:

$$\underset{\lim n = \infty}{n!} = \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n} \tag{4}$$

слідує дальше:

$$S = k \sum_i \left[-(n_i + \tfrac{1}{2}) \log n_i\right] + const, \tag{5}$$

або з огляду, що n_i є велике в порівнанню з $\frac{1}{2}$, маємо:

$$S = -k \sum n_i \log n_i + const. \tag{6}$$

Тепер запитаємо про умови стану термодинамічної рівноваги при поданих вже з гори умовах, а саме, що вся енерґія збору:

[1]) Спосіб числення комплєксіонів змінено в квантових статистичних теоріях, тому хочу представити подрібно методу, уживану в клясичній статистичній теорії.

I. $$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

(де ε_i є енерґія i-тої комірки) і скількість молєкулів цілости:

II. $$n = \sum_i n_i$$

є постійні. Визначім отже з (6) варіяцію:

$$\delta S = -k \sum_i (1 + \log n_i)\, \delta n_i, \tag{7}$$

тоді для стану рівноваги мусить бути:

$$\sum_i (1 + \log n_i)\, \delta n_i = 0 \tag{8}$$

разом з умовами:

$$\sum_i \delta n_i = 0 \tag{9}$$

і

$$\sum_i \varepsilon_i\, \delta n_i = 0 \tag{10}$$

Останні три рівнання сповняються рівночасно, коли напишемо:

$$\sum_i \left[1 + \log n_i + \lambda + \mu\varepsilon\right] \delta n_i = 0, \tag{11}$$

де λ і μ є неозначені співчинники Ляґранжа. Скоро рівнання (11) є правдиве для всіх варіяцій δn_i, тоді:

$$1 + \log n_i + \lambda + \mu\varepsilon_i = 0, \tag{12}$$

а відси:

$$n_i = e^{-1-\lambda-\mu\varepsilon_i} \tag{13}$$

або:

$$n_i = A \cdot e^{-\mu\varepsilon_i}, \tag{13 a}$$

де $A = e^{-1-\lambda}$ є досі неозначена постійна.

Для визначення μ ужиємо зв'язи між ентропією, енерґією і температурою, знаної з термодинаміки, а саме:

$$\delta S = \frac{\delta E}{T}. \tag{14}$$

На підставі (2), (7) і (13) дістанемо з (14):

$$\frac{\delta E}{T} = -k \sum (-\lambda - \mu\varepsilon_i)\, \delta n_i,$$

або:

$$\frac{\delta E}{T} = k\mu\, \delta E, \tag{15}$$

а з того:

$$\mu = \frac{1}{kT} \tag{16}$$

Постійну A визначуємо з основної умови (II) та з (13 а) і (16), а саме:

$$n = A \Sigma e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \tag{17}$$

з зазначенням, що знак сумування розтягається на всі комірки фазового простору.

Для виконання назначеної сумації надамо справі дещо простійший вид. Замісць 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 енерґію ε. Фазовий об'єм Φ области, якої вартість енерґії є менша від ε, є даний інтеґралом:

$$\Phi = \int dx\, dy\, dz\, p_x\, p_y\, p_z, \tag{18}$$

розтягненим над областю, якої енерґія:

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \leqq \varepsilon. \tag{19}$$

Інтеґрування з огляду на x, y, z відбувається над цілою областю їх змінности, т. зн. над об'ємом V, який стоїть до розпорядимости молєкула; знов же інтеґрал з огляду на p_x, p_y, p_z розтягається над сферою імпульсів молєкула зачеркненого промінєм $(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}$. По інтеґруванні отримаємо фазовий об'єм як:

$$\Phi = V \cdot \tfrac{4}{3}\pi (2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \tag{20}$$

З того найдемо фазовий простір інфінітезімальної области для вартости енерґії ε між границями ε_i а $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$:

$$d\Phi = 4\pi V(2m\varepsilon_i)\, d(m\varepsilon_i)^{\frac{1}{2}} = 2\pi V(2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i. \tag{21}$$

Вартість відношення $\frac{d\Phi}{\omega}$ є числом комірок z інфінітезімальної области енерґії між ε_i а $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$; отже:

$$z_i = 2\pi \frac{V}{\omega}(2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i. \tag{22}$$

В сей спосіб вираженням (22) збираємо всі просторо-часові терміни однакової енерґії в границях між ε_i а $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$. Тепер вже можемо перевести сумування назначене в (17); тоді дістаємо:

$$n = \left[A \sum 2\pi \frac{V}{\omega}(2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i\right] e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \tag{23}$$

або:

$$n = \left[A' \sum 2\pi V(2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i\right] e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \tag{24}$$

де $A' = \frac{A}{\omega}$.

Коли вибрані комірки є дуже малі, тоді назначену суму можемо заступити інтеґралом; отримаємо отже:

$$n = 2\pi A' V(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \varepsilon_i\, d\varepsilon_i = 2\pi A' V(2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}},$$

$$A' = \frac{n}{V(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}, \tag{25}$$

Знаючи постійну A', можемо на основі (24) і (13 а) подати число молєкулів газу n_ε вивінуваних в енерґію, якої вартість міститься між ε а $\varepsilon + d\varepsilon$, а саме:

$$n_\varepsilon = 2n\pi^{-\frac{1}{2}} (kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \tag{26}$$

Коли визначимо ε через скорість молєкулів c^2, дістанемо скількість молєкулів n_c, які мають вислідну скорість в границях між c а $c + dc$ (без огляду на напрям):

$$n_c = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2\, dc, \tag{27}$$

а це є дослівно правом розкладу скоростий Мексуеля.

2. Творець теорії квантів енерґії 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 енерґії. Приймім, що в i-тій інфінітезімальній области енерґії $\Delta\varepsilon$ є n_i таких самих молєкулів і z_i комірок енерґії. Мікроскопійний стан є означений розкладом числа молєкулів n_i по коміркам z_i при статистичній незалежности молєкулів. В такім разі n_i молєкулів можна розмістити в z_i комірках на $z_i^{n_i}$ ріжних способів. Коли приймемо такий розклад в інфінітезімальній области, тоді взагалі можливих способів розкладу молєкулів на комірки в цілости буде: $\Pi_i z_i^{n_i}$. Останнє вираження треба помножити скількістю $\frac{n!}{\Pi_i n_i!}$ можливих приділів

всіх молєкулів на елєментарні области при даних n_i, щоби отримати число всіх комплєксіонів цілости укладу; тоді дістанемо як число імовірности можливого розкладу цілости:

$$W = n! \prod_i \frac{{z_i}^{n_i}}{n_i!}. \qquad (28)$$

Комплєксіонів, що повстають тільки через виміну тотожних молєкулів, не можна уважати ріжними, а як такі можуть вони бути тільки раз зачислені. З тої причини замість (28) напишемо:

$$W = \prod_i \frac{{z_i}^{n_i}}{n_i!}. \qquad (29)$$

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 виносить:

$$S = k \Sigma n_i (log\, z_i - log\, n_i). \qquad (30)$$

В границі безоглядного зера істнує тільки найнижча енерґія — енерґія зерової точки, істнує отже тільки одна комірка енерґії, т. зн. $z_i = z = 1$. Знов усі молєкули 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 $T = 0^0\ abs$:

$$S = -\, n\, log\, n, \qquad (31)$$

т. зн. ентропія ґазу мала б приняти вартість від'ємної постійної, що стоїть в суперечності 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 високих температур, однак заводить при деґенерації газів в границях безоглядного зера. В стосуванню статистичної механіки до квантово-теоретичних випадків справа визначування комплєксіонів мусить бути змінена.

Недомагання клясичної статистики для вияснення проявів деґенерації газів спонукали Плянка[1]) розвязати 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 елєментарних областей імовірности. Таким робом фазовий простір фізикального укладу виповнюють усюди тягло фазові точки, а тільки густота простірного розкладу перестає бути тягла при переході з одної фазової комірки до сусідної.

Сим способом започаткував Плянк квантову статистику розвиненням теорії одно-атомового газу[1]), яка для низьких температур і великих густот вела до вияснень явищ деґенерації ґазу. Одначе квантової статистичної теорії в повнім значінню він не розвинув. Характеристична в теорії Плянка є справа розкладу молєкулів по коміркам фазового простору. Найімовірніщий розклад великої скількости однакових молєкулів на велику скількість рівнородних фазових комірок не є рівномірний, но такий, що найбільше заступлені є у розкладі комірки з найменшим числом молєкулів, подібно як при найімовірніщім розкладі енерґії на уклад лінійних осціляторів, — виступають саме осцілятори з меншою енерґією частіше чим осцілятори з більшою енерґією. А такий розклад вказує на те, що в питанню квантування одно-атомового газу треба зірвати із статистичною незалежностю молєкулів в їх розкладі по фазовим коміркаи. Приступлення молєкула до комірки залежить від скількости молєкулів, які вже у ній сидять.

IV.

ТЕОРІЯ БОЗЕ-АЙНШТАЙНА.

1. Статистичну теорію, основану на квантовій теорії, розвинув щойно гіндуський фізик С. Н. Бозе[2]). Бажанням його було построїти статистичною методою теорію промінювання. Для цеї цілі можна вважати порожний простір, вільний від усякої матерії, а виповнений тільки світляними квантами, за простір виповнений немов газом, якого молєкулами є саме світляні кванти. Визначення комплєксіонів цілости такого укладу мусить ріжнитися від методи клясичної статистичної теорії.

Світляний квант представляє скількість енерґії $\varepsilon = h\nu$ (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.

$$p^2_x + p^2_y + p^2_z = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2. \qquad (32)$$

Фазовий 6-розмірний простір має таку саму будову, як передше, а саме: 3 співрядні положення і 3 імпульси світляних квантів. Фазовий простір інфінітезімальної области для промінювання енерґії між ν_i а $\nu_i + d\nu_i$ є даний на основі рівнання (21), а саме:

$$d\Phi_i = 4\pi V \frac{h^3 \nu_i^2 \, d\nu_i}{c^3}. \qquad (33)$$

Бозе поділив фазовий простір на однакові комірки величини h^3 мабуть тому, що скількістеві умови

$$(\int) p \, dq = n \, . \, h \qquad (34)$$

ділять фазовий простір на комірки величини h^3.

З поділення (33) на h^3 дісталиб ми $4 V \frac{\nu_i \, d\nu_i}{c^3}$ як число комірок z_i інфінітезімальної спектральної области. Однак при світляних квантах розріжнюємо два до себе прямові поляризаційні стани, тому дістаємо:

$$z_i = 8\pi V \frac{\nu_i^2 \, d\nu_i}{c^2} \qquad (35)$$

як число комірок інфінітезімальної спектральної области між ν_i а $\nu_i + d\nu_i$.

При численні комплєксіонів Бозе відкидає статистичну незалежність світляних квантів, а дальше в противенстві до клясичної 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 імовірностю. Коли отже в якійсь i-тій інфінітезімальній области $\Delta\Phi_i$, якої енерґія 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 кляси. Висловом цього є:

$$w_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! \, (z_i - 1)!} \qquad (36)$$

як імовірне число комплєксіонів i-тої інфінітезімальної области. А як загальне імовірне число способів уложення цілости збору дістаємо:

$$W = \prod_i \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! \, (z_i - 1)!}. \qquad (37)$$

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 енерґії мусить бути поставлена умова як звичайно, т. зн.

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \qquad (38)$$

де n_i є скількостю квантів фреквенції ν_i.

Ентропію укладу визначує з (37) теорема Больцмана при помочи формули Штірлінґа:

$$S = k \sum_i \{(z_i + n) \log (z_i + n_i) - n_i \log n_i - z_i \log z_i\}, \qquad (39)$$

коли z_i і n_i є великими числами у відношенню до 1. Для стану рівноваги системи мусить заходити $\delta S = 0$, т. зн.

$$\sum_i \{\log (z_i + n_i) - \log n_i\} \delta n_i = 0 \qquad (40)$$

і:

$$\sum_i \varepsilon_i \, \delta n_i = 0, \qquad (41)$$

в послідовности для (38).

Замість останніх двох рівнань можна написати:

$$-\log (z_i + n_i) + \log n_i + \mu\varepsilon_i = 0, \qquad (42)$$

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):

$$n_i = \frac{8\pi V \nu_i^2 \, d\nu_i}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \qquad (43)$$

Густота промінювання для фреквенції ν_i виносить:

$$\varrho_{\nu_i} \, d\nu_i = \frac{n_i h \nu_i}{V},$$

або з огляду на (43):

$$\varrho_{\nu_i} = \frac{8\pi h \nu_i^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \tag{44}$$

а се представляє рівнання Плянка.

Таким робом дійшов Бозе до рівнання для промінювання стосуючи обдуману ним статистичну теорію до збору зложеного з самих тільки світляних квантів.

2. Теорію Бозе пристосував по її оголошенню Айнштайн[1]) до построєння квантової теорії одноатомового газу. Ролю світляних квантів обняли тепер молєкули газу, а імовірність можливих способів обсади комірок молєкулами остала така сама, як у Бозого з сею ріжницею, що вартість W має вартість постійну при даних n і z. Стан газу макроскопійно визначує число можливостий реалізацій комплєксіонів W, подане в (37) з додатковою умовою:

$$\sum_i n_i = n. \tag{45}$$

Тоді замість рівнання (42) дістаємо:

$$-\log(z_i + n_i) + \log n_i + \lambda + \mu\varepsilon_i = 0 \tag{46}$$

так, що:

$$\log\left(\frac{z_i}{n_i} + 1\right) = \lambda + \mu\varepsilon_i,$$

з чого:

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\lambda+\mu\varepsilon_i} - 1} \tag{47}$$

Постійну μ визначуємо подібно як в (16), а саме

$$\mu = \frac{1}{kT},$$

а λ визначимо низше. Вартість для z_i дістанемо з рівнання (22), де ω заступимо через h^3, отже:

$$z_i = 2\pi \frac{V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i. \tag{48}$$

Підставляючи одержані вартости для μ і z_i в (47), маємо:

$$n_i = 2\pi \frac{V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i}{e^{\lambda+\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1}, \tag{49}$$

[1]) Sitzungsb. d. Preuss. Ak. d. Wiss. 1924, pp. 261; 1925, pp. 18; 1925, pp. 3.

а дальше:

$$n = 2\pi \frac{V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\lambda+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \tag{50}$$

Розклад енерґії укладу отримаємо безпосередно з (38), а саме:

$$E = 2\pi \frac{V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\lambda+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \tag{51}$$

Введім тепер до (50) і (51) $\frac{\varepsilon}{kT} = x$ як змінну інтеґрування, тоді дістанемо:

$$n = \frac{V}{h^3}(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} f(\lambda) \tag{52}$$

і:

$$E = \frac{3}{2}\frac{V}{h^3}(2\pi m)^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}} g(\lambda), \tag{53}$$

де:

$$f(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{\lambda+x} - 1}, \tag{54}$$

а:

$$g(\lambda) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{\lambda+x} - 1}. \tag{55}$$

Для газів під звичайним атмосферичним тисненням λ є дуже велике число, тому можна $f(\lambda)$ і $g(\lambda)$ розвинути на такі збіжні ряди:

$$f(\lambda) = e^{-\lambda} - \frac{e^{-2\lambda}}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{e^{-3\lambda}}{3^{\frac{3}{2}}} - \ldots. \tag{56}$$

$$g(\lambda) = e^{-\lambda} - \frac{e^{-2\lambda}}{2^{\frac{5}{2}}} + \frac{e^{-3\lambda}}{3^{\frac{5}{2}}} - \ldots. \tag{57}$$

З (52) і (56) в першім приближенню отримаємо клясичне рівнання газу (27), а дальше:

$$e^{\lambda} = \frac{V}{h^3 n}(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}, \tag{58}$$

або:

$$\lambda = log\left[\frac{V}{h^3 n}(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}\right]. \tag{59}$$

Наглядні відступства в газах, яких клясична теорія не в силі вияснити, виступають або при зрості його густоти, або при обнижуванню його температури чимраз до границь безоглядного зера. Газ входить тоді в стан деґенерації, якої мірилом є $e^{-\lambda}$, т. зв. співчинник деґенерації ґазу, залежний від V, T.

З комбінацій рівнань (53), (52) і (58) виходить:

$$E = \tfrac{3}{2} k T n\left[1 - \frac{n h^3}{2^{\frac{5}{2}}(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} + \ldots.\right], \tag{60}$$

як енерґія укладу. Показується з того дальше, що для границі безоглядного зера температури

$$\lim_{T \to 0} E \to 0, \tag{61}$$

отже по теорії Айнштайна в стані скрайної деґенерації газ не має енерґії безоглядного зера. Одначе взір (60) дає в першім приближенню вартість середної енерґії молекула:

$$\frac{E}{n} = \tfrac{3}{2} k T, \tag{62}$$

як сього вимагає клясична теорія.

З огляду на вислід (61) теорії Айнштайна не можна як слід стосувати до всіх проявів деґенерації, вона вияснює тільки прояви „слабої“ деґенерації, т. зн. вона вияснює відступства газу в низьких температурах далеких ще до безоглядного зера.

3. Квантова теорія одноатомового газу Айнштайна сповняє що правда постулят 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 енерґії безоглядного зера, що не годиться з термодинамічними теоріями деґенерації Нернста,[1]) Тетроде,[2]) Сакура[3]) та з теорією газу Планка,[4]) в яких зерова енерґія виступає як конечність. З тої причини справа зерової енерґії є може найслабшим місцем квантової теорії газу Айнштайна. Істнування в матеріяльних укладах зерової енерґії виріжнює їх від промінювання. Тому переведення повної аналогії між статистичним станом матеріяльного газу а квантового світляного газу не дається здійснити.

[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, l. c.

Дальше справа колибань[1]) густоти в газі унагляднює неможливість аналогії між світляними квантами а молекулами газу. По теорії Айнштайна середній квадрат релятивних колибань в газі виносить:

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{n_i} + \frac{1}{z_i}, \tag{63}$$

а по теорії Фермі (гляди низше):

$$\overline{\delta_I^2} = \frac{1}{n_i} - \frac{1}{z_i}. \tag{64}$$

Для температур в границях безоглядного зера після Айнштайна всі молекули газу находяться в першім квантовім стані в одній комірці найнищої енерґії, отже:

$$n_I = n, \quad \text{а:} \quad z_i = z_I = 1.$$

Підставмо це у (63), то дістаємо:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{n} + 1.$$

А що $\lim_{n \to \infty} \frac{1}{n} \to 0$, тому:

$$\lim_{T \to 0} \overline{\delta^2} \to 1, \tag{65}$$

т. зн. колибання змагають до постійної вартости.

По квантовій теорії одноатомового газу Фермі для температур в границях безоглядного зера молекули змагають обсадити усі комірки, отже:

$$z_i = n_i, \tag{66}$$

тоді для (64) дістаємо:

$$\lim_{T \to 0} \overline{\delta^2} \to 0, \tag{67}$$

т. зн. колибання зникають. Висновок теорії Фермі стоїть в разячім противенстві до висновку з теорії Айнштайна.

[1]) Збірник мат.-прир. секції Наук. Тов. Шевч. т. XXVIII—XXIX, ст. 49 sqt.

4. Також ріжниці між промінюванням а матерією, які виходять навіть з погляду квантової теорії, не зовсім промавляють за повною аналогією між газом світляних квантів а матеріяльним газом. Всі світляні кванти виступають докладно з універзальною скорістю світла c в противенстві до змінної фазової скорости $\frac{c^2}{v}$ матеріяльних филь частинок газу. А дальше виказано, що для електромаґнетного поля можна подати опис руху навіть найбільшої скількости світляних квантів у трирозмірнім укладі, а тимчасом для поля матеріяльних филь рух більшої скількости матеріяльних частинок можна описати тільки в укладі о більшій як три скількости співрядних.

Перенесення квантової статистичної теорії світляних квантів на ґрунт матеріяльного газу in extenso не є можливе. Тому зовсім слушно E. Шредінґер[1]) 1926 р., т. зн. в рік по оголошенні Айнштайна квантової теорії одноатомового газу, признав її лише переходову вартість.

V.

ТЕОРІЯ ФЕРМІ-ДІРАКА.

В теорії лінійних 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 находитися два (або більше) електрони; т. зн. в комірці фазового простору може бути тільки або один або ніодин електрон. На основі Павлі опер Фермі[2]) 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 зеро або 1 як числа обсади. До такого висновку дійшов незалежно також Дірак[3]).

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 скількість можливих випадків розкладу є:

$$z_i (z_i - 1)(z_i - 2) \ldots\ldots (z_i - n_i + 1), \tag{68}$$

[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

$$\frac{z_i!}{n_i!} \tag{69}$$

В останньому вираженню молекули виступають неіндивідуалізовані. Можливостей вимін при індивідуалізації n_i молекулів при z_i комірках є $(x_i - n_i)!$ По введенню цього до (69) дістаємо:

$$W_i = \frac{z_i!}{n_i!\,(z_i - n_i)!} \tag{70}$$

від себе ріжних случаїв приділу n_i молекулів до z_i комірок для інфітезімальної области енерґії між ε_i а $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$. Загальне число можливих способів розділення молекулів цілости n укладу на всі елементарні области є:

$$W = \prod_i \frac{z_i!}{n_i!\,(z_i - z_i)!} \tag{71}$$

з додатковими умовами:

$$\sum_i n_i = n \tag{a}$$

і:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \tag{b}$$

Ентропія укладу виносить:

$$S = \sum \{z_i \log z_i - n_i \log n_i - (z_i - n_i) \log (z_i - n_i)\}. \tag{72}$$

Визначуючи стан термодинамічної рівноваги, коли $\delta S = 0$, (a) і (b) та поступаючи подібно як при рівняннях (12), (42) і (46) доходимо до звязи:

$$\log (z_i - n_i) - \log n_i + \lambda + \mu\varepsilon_i = 0. \tag{73}$$

З того отримуємо:

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\lambda + \mu\varepsilon_i} + 1} \tag{74}$$

або по заступленню $\mu = \frac{1}{kT}$,

$$n_i = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{\varepsilon_i^{\frac{1}{2}}\, d\varepsilon_i}{e^{\lambda + \frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1} \tag{75}$$

На основі умови (a) дістаємо:

Цікавий є взір, який Фермі подав для питомого тепла газу (при постійнім об'ємі) у випадку скрайної деґенерації, а саме:

$$c_v = \frac{2^{\frac{4}{3}}\pi^{\frac{8}{3}}}{3^{\frac{2}{3}}} \frac{mk^2T}{h^2n^{\frac{2}{3}}}, \qquad (89)$$

т. зн. питоме тепло для скрайної деґенерації є пропорційне до безоглядної температури, а при безоглядним 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:

$$\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}V}{nh^3} >> 1, \qquad (A)$$

а λ є велике і додатне, тоді рівнання стану (75) і (76) переходять в першім приближенню в рівнання Мексуеля (27). Ця умова сповняється для звичайних газів при нормальних температурах і тисненнях. Коли знов:

$$\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}V}{nh^3} << 1, \qquad (B)$$

а λ є велике і від'ємне, тоді виложниче вираження в знаменнику (75) і (76) є мале в порівнанню з одиницею; отже для великої области енерґії E в приближенню $n_i = z_i$, т. зн. кожна комірка є обсаджена молєкулом. Тоді збір находиться в стані скрайної деґенерації.

2. Проф. Зоммерфельд[1]) виказав, що свобідні елєктрони в металях навіть в нормальних температурах можуть служити як приклад скрайної деґенерації. Коли приймемо тільки один свобідний елєктрон для кождого атому металю, тоді $\frac{n}{V}$ є ряду від 10^{22} до 10^{23}; а для $T = 300^0\ abs$ є:

$$\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}V}{nh^3} \backsim 2 \cdot 10^{-4},$$

а се якраз сповняє умову (B). Такого висліду можна було сподіватися з огляду на дуже малу масу елєктрону в порівнанню з масою атому газу.

[1]) Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. 1928, 47, pp. 1; 1928, 47, pp. 43.

Дуже важною послідовностю застосування теорії Фермі до елєктронової теорії металів є згода теорії з досвідом відносно питомого тепла металів. По виводам клясичної теорії рухи свобідних елєктронів повинніби давати замітний причинок у вартости питомого тепла металів, а тимчасом сього причинка ніяк досвідно не можна було викрити. Одначе на основі теорії скрайної деґенерації Фермі питоме тепло у сім стані є пропорційне до маси (89); а що маса елєктронів в порівнанню з масою атому металю є дуже мала, то причинок руху свобідних елєктронів до питомого тепла металю є майже незамітний. Вияснення сеї справи усуває велику трудність в елєктроновій теорії металів і з тої причини треба се записати як один може з найважнійших успіхів статистики Фермі.

3. Статистична метода Фермі вияснила вповні всі прояви деґенерації газу та найшла дуже влучне пристосування до елєктронової теорії металів; дальше Дірак, Гайзенберґ та інші орудують нею в квантовій механіці і атомістичній теорії, а Павлі подав при єї помочі теорію парамаґнетизму 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.

ПОРІВНАННЯ СТАТИСТИЧНИХ ТЕОРІЙ.

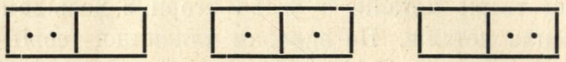
1. Основну ріжницю між трома, вище представленими статистиками можна вияснити на однім прикладі. Возьмім під увагу збір з двох членів і тільки дві комірки в фазовім просторі. Характеристичною ціхою клясичної статистики є те, що всі члени є між собою тотожні і взаїмно статистично незалежні, тому кожний з них може рівно імовірно виступати так в першій як й в другій комірці. Тоді маємо чотири можливі уложення, а саме:

| ab \| | \| a \| b | \| b \| a | \| | ab |

Кожне знов уложення розкладу числиться з поданням ваги комплєксіонів.

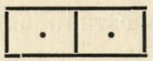
Однак в статистиці Бозе-Айнштайна члени збору тратять свою тотожність і статистичну незалежність, а статистичний роз-

клад основується на комірках а ніколи на членах збору так, що кожна комірка може мати довільне число членів з однаковою імовірностю. В обранім прикладі є три можливі уложення:



де члени є представлені точками.

В статистиці Фермі-Дірака члени збору тратять свою тотожність і статистичну незалежність, подібно як у статистиці Бозе-Айнштайна, а при обсаді членами комірок що найвище один член може бути в комірці. Таким робом при двох членах збору і двох комірках у фазовім просторі є тільки можливе одно уложення, а саме:



У випадку великого числа комірок, а відносно малої скількости членів до уложення в них, нема істотної ріжниці між тими трома статистиками, бо імовірність, щоби кожна комірка мала більше як один член, є дуже мала. Лише тоді, коли число членів зрівнується з числом комірок, кожна з трох статистичних метод веде до ріжних вислідів.

2. Іншу методу до розріжнення між тими трома случаями подав Брілюен[1]). Він спирається на основнім заложенню, що присутність члена збору в комірці зменшує а ргіогі імовірність іншого члена в тій самій комірці у відношенню β. Коли отже в i-тій елементарній области є z_i комірок, а n_i членів збору, тоді число комірок здатних до приняття додаткового члена [(n_i+1)-ого члена] є $(z_i-\beta n_i)$. Число можливих уложень n_i членів у z_i комірках, що підлягають сій умові, є:

$$z_i\,(z_i-\beta)\,(z_i-2\beta)\,\ldots\,\Big(z_i-(n_i-1)\,\beta\Big)=\beta^{n_i}\,\frac{\Gamma\Big(\frac{z_i}{\beta}+1\Big)}{\Gamma\Big(\frac{z_i}{\beta}-n_i+1\Big)}, \qquad (90)$$

де Γ є функція ґамма Айлєра. Загальне число уложень для цілости фазового простору є:

$$W=n!\,\prod_i \beta^{n_i}\,\frac{\Gamma\Big(\frac{z_i}{\beta}+1\Big)}{n_i!\,\Gamma\Big(\frac{z_i}{\beta}-n_i+1\Big)}. \qquad (91)$$

[1]) Brillouin, Comptes Rend. 1927, 184, pp. 589.

Брілюен виказав, що всі статистичні теорії: клясична, Бозе-Айнштайна і Фермі-Дірака містяться у його формулі (91) залежно від співчинника β. І так: для клясичної теорії $\beta=0$, для теорії Бозе-Айнштайна $\beta=-1$, а для теорії Фермі-Дірака $\beta=+1$.

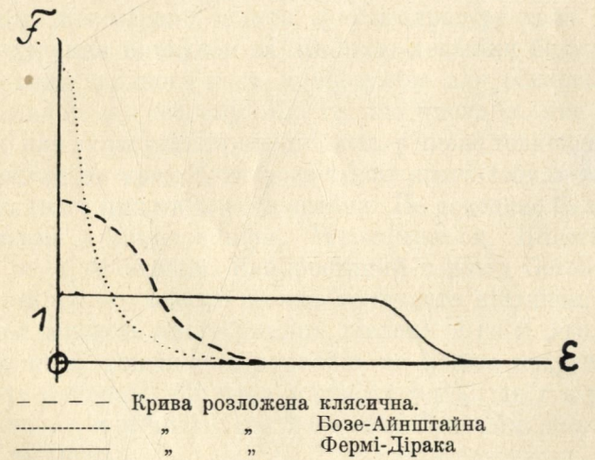
3. Ріжниця між рівнаннями для числа молєкулів збору (27), (49) і (75) з приналежними енергіями всіх трох статистичних теорій полягає на функції F, яка в поодиноких трох випадках приймає вид:

для клясичної: $$F=e^{-\lambda}\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \qquad (92)$$

„ Бозе-Айнштайна: $$F=\left(e^{\lambda+\frac{\varepsilon}{kT}}-1\right)^{-1} \qquad (93)$$

„ Фермі-Дірака: $$F=\left(e^{\lambda+\frac{\varepsilon}{kT}}+1\right)^{-1} \qquad (94)$$

Функція F є імовірністю, що комірка области енергії ε є обсаджена якимсь молєкулом. Зазначити тут треба, що λ виступають, що правда, як постійні, одначе їх вартости не все є такі самі у всіх трох теоріях навіть тоді, коли густота 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. Ріжниці статистичних розкладів після трох теорій виказує наглядно долучений їх ґра-

фічний образ. Замітне, що крива розкладу Фермі є в приближенню одиницею для великої области енерґії.

В статистиці Бозе-Айнштайна λ є дійсно додатне; його гранична вартість є зеро, а тоді функція F принимає неозначену вартість для енерґії зеро; т. зн., що всі репрезентаційні точки в фазовім просторі зібралися в комірці з найнищою енерґією, або іншими словами всі члени збору находяться в супочинку. Се умова скрайного звиродніння. Збір переходить отже від стану клясичного статистичного розкладу для великих вартостей λ до стану деґенерації, коли λ зближується до зера. Для малих вартостей λ члени малих скоростей є частіші чим в зборі клясичного розкладу.

В статистичній теорії Фермі заходить деґенерація тоді, коли λ є велике і від'ємне. Тоді функція F є постійна і рівнається одиниці для широкої области енерґії ε, відтак вона зменшується виложничо після права Мексуеля. Всі комірки зерової енерґії 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 resolution 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 perpetuel".

(Постанова Паризької Академії Наук р. 1775).

З трьох знаменитих задач старовини: задачи про квадратуру кола, про подвоєння куба та задачи 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 задачи, 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 площи кола, є число трансцендентне [1]), тоб-то взагалі не може бути розв'язкою якого-небудь альгебричного рівнання з цілими коефіцієнтами. Це доведено було різними математиками: Lindemann'ом, Weierstrass'ом, Hilbert'ом, Gordan'ом [2]) та А. Марковим. Найпростіший є довід Gordan'ів. Циркулем та лінійкою взагалі можна збудувати відтинок, який визначається низкою альгебричних рівнань 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 радіюс заданого кола, а π є число, що його альгебричним рівнанням 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).

фічний образ. Замітне, що крива розкладу Фермі є в приближенню одиницею для великої области енерґії.

В статистиці Бозе-Айнштайна λ є дійсно додатне; його гранична вартість є зеро, а тоді функція F принимає неозначену вартість для енерґії зеро; т. зн., що всі репрезентаційні точки в фазовім просторі зібралися в комірці з найнищою енерґією, або іншими словами всі члени збору находяться в супочинку. Се умова скрайного звиродніння. Збір переходить отже від стану клясичного статистичного розкладу для великих вартостей λ до стану деґенерації, коли λ зближується до зера. Для малих вартостей λ члени малих скоростей є частіші чим в зборі клясичного розкладу.

В статистичній теорії Фермі заходить деґенерація тоді, коли λ є велике і від'ємне. Тоді функція F є постійна і рівнається одиниці для широкої области енерґії ε, відтак вона зменшується виложничо після права Мексуеля. Всі комірки зерової енерґії 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 resolution 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 perpetuel".

(Постанова Паризької Академії Наук р. 1775).

З трьох знаменитих задач старовини: задачи про квадратуру кола, про подвоєння куба та задачи 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 задачи, 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 площи кола, є число трансцендентне [1]), тоб-то взагалі не може бути розв'язкою якого-небудь альгебричного рівнання з цілими коефіцієнтами. Це доведено було різними математиками: Lindemann'ом, Weierstrass'ом, Hilbert'ом, Gordan'ом [2]) та А. Марковим. Найпростіший є довід Gordan'ів. Циркулем та лінійкою взагалі можна збудувати відтинок, який визначається низкою альгебричних рівнань 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 радіюс заданого кола, а π є число, що його альгебричним рівнанням 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 задачи, про поділ заданого кута на три рівні частини за допомогою тільки циркуля та лінійки, задачи, 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 задачи багато осіб, правда, здебільшого не математиків з фаху.

Ця робота має за мету дати вичерпане та повне роз'яснення задачи про трисекцію кута і є призначена для того, щоб виявнити 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 задачи, що в ній вимагається збудувати циркулем та лінійкою довжину ребра куба вдвічі більшого об'ємом за куб з заданою довжиною його боку.

В звязку з цими задачами стоїть також і питання про поділ обводу кола на рівні частини за допомогою тільки вказаних приладів.

* * *

I. Умовмося за допомогою циркуля відзначати 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 радіюса[1]), а за допомогою лінійки — тільки проводити прості якоїсхочемо довжини, в якому завгодно напрямку та через які схочемо 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 випливає з таких тверджень, доведених L. Wantzel'ем[2]).

Формули, що визначають довжини відтинків, які можна збудувати вказаними приладами, будуть „Альгебричними рівнанями, 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 задачи дістанемо шляхом розв'язки низки рівнань 2-го степеня, що їх коефіцієнти є раціональні функції даних питання та розв'язками попередніх рівнань. На підставі цього, щоб узнати, чи можна конструкцію геометричної задачи виконати лінійкою та циркулем, треба дослідити, чи можна встановити залежність розв'язок рівнання, до якого приводить задача, від розв'язок системи рівнань 2-го степеня, складених відповідним способом“.

L. Wantzel розглядає лише той випадок, коли рівнання задачи є альгебричне.

Взявши „низку квадратових рівнань

$$x_1^2 + A x_1 + B = 0;\ x_2^2 + A_1 x_2 + B_1 = 0;\ \ldots\ x_n^2 + A_{n-1} x_n + B_{n-1} = 0,$$

що в них A та B є раціональні функції заданих чисел $p, q, r, \ldots$; A_1 та B_1 — раціональні функції від $x_1, p, q, \ldots$ та взагалі A_m, B_m — раціональні функції від x_m, x_{m-1}, $\ldots x_1$, p, q, $\ldots$“, приходимо до висновку, що „рівнання

$$f(x) = 0$$

степеня 2^n, яке дає всі розв'язки задачи, що її треба розв'язувати за допомогою n рівнань 2-го степеня, є конче незводне, тоб-то: воно не може мати розв'язок спільних з рівнанням нижчого степення, що його коефіцієнти були б раціональні функції даних величин $p, q, \ldots$“

„Всяка задача, що приводить нас до незводного рівнання степеня, який не є степенем числа 2, не може бути розвязана за допомогою простої та кола“.

Трисекція кута залежить від рівнання

$$x^3 - \tfrac{3}{4} x + \tfrac{1}{4} a = 0,$$

незводного при альгебричному a[1]). Подвоєння куба залежить від завжди незводного рівнання

$$x^3 - 2a^3 = 0.$$

Задача про знаходження двох середніх пропорційних приводить до рівнання

[1]) М. Е. Ващенко-Захарченко: Начала Евклида, Кіевъ, 1880, ст. 86: 3-й постулат Евкліда.

[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).

[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 рівнання 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 неперервному русі закреслює криву конхоїду. Спосіб ділення кута за допомогою неперервного руху механізму звати-мемо *механічним*.

Для ділення заданого кута AOB на три рівні частини можна користуватися кривою лінією, що вона має назву конхоїди Нікомеда. Рівнання цієї кривої має вигляд [2])

$$(x^2 + y^2)\,(x - b)^2 = a^2 x^2,$$

де

$$x = b$$

є рівнання простої, точки якої $M, N, P, \ldots$ з'єднуються з початком координат O, і на промінях $OM, ON, OP, \ldots$ відкладається від точок $M, N, P, \ldots$ відтинки однакової довжини a. Коли $a > b$, тоді ця крива (її проводять через точки $M_1, N_1, P_1, \ldots$, на віддаленнях a від точок $M, N, P, \ldots$ 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 геометріи, ч. I, Київъ, 1911, ст. 481.

мімо за просту $x = b$, і радіюсом 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:

$$\sphericalangle ODB = \sphericalangle DBO = \sphericalangle DCO + \sphericalangle DOC;$$
$$\sphericalangle AOB = \sphericalangle OBD + \sphericalangle DCO; \quad \sphericalangle AOB = 3 \sphericalangle EOD.$$

На підставі цього, коли до кількости 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 ту ж саму задачу розвязали 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. Розвязок за допомогою конхоїди Папп вважає за свій власний. Розвязок задачі за допомогою конічних перерізів подав був Декарт, — для цього доводиться перетинати коло з параболею. Ньютон, Клеро та Шаль подали були ще й інші розв'язки [2]).

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 Нікомеда та квадратриси Гіппія, зупинімось на одному тільки — на Нікомедовій лінійці, що її подано на рис. III[1]). 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 Нікомеда. 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 речи „зайвої" відграє „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 трафлятимуться 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 практиці 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*.

[1]) Г. Попов: Изготовление математических приборов... (Физ.-Хим.-Мат.-Техн., № 8, 1929, ст. 63).

Щоб запевнитись у правдивості цього твердження, досить звернутись до:

1) Способу Архімеда (287—212) для находження 3-ої частини заданого кута, за допомогою однієї леми Архімеда, що її подано у Архімедовому трактаті „Леми"[1]).

Коли задано буде кут AOB циркулем радіюса 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 пристосуймо 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, третиною дуги AB (рис. V):

$$< DCO = < DOE;\ < BDO = < DBO = 2 < DOE;$$
$$< AOB = < DCO + < DBO = 3 < DOE.$$

Спосіб ділення, як бачимо, основується 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 року[2]), являє собою таку видозміну Архімедового способа: закресливши радіюсом r, рівним CD, дугу, лінійку прикладаємо з того ж самого боку, де лежить і заданий кут AOB; поставивши ніжку циркуля в D, тим самим радіюсом закреслимо дугу, яка перетинатиме першу дугу в точках F та G; кут AOF складатиме третину заданого кута AOB:

$$3 < AOD = < EOB;\ < FOA + < AOD = 60^0;$$
$$3 < FOA + 3 < AOD = 180^0;$$
$$3 < FOA = 180^0 - < EOB = < AOB.$$

Легко бачити, що кут FOA на рис. VI, для способу Тіпа, є вершковий кут відносно кута EOD на рис. V, для способа Архімедового.

[1]) Г. Н. Попов: Памятники математической старины в задачах, Госизд., 1929, стр. 10, 35. В. И. Лебедев: Ibidem, ст. 52.

[2]) B. 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]):

$$\sphericalangle FOA + \sphericalangle AOH + \sphericalangle HOG = \sphericalangle FOD + \sphericalangle DOG = 120^0;$$
$$\sphericalangle FOA + \sphericalangle HOG = 30^0;\ 3\sphericalangle FOA + 3\sphericalangle HOG = 90^0;$$
$$\sphericalangle AOB + 3\sphericalangle HOG = 90^0;\ 3\sphericalangle HOG = 90^0 - \sphericalangle AOB = \sphericalangle BOH.$$

Звідці випливає

3) Спосіб Невенгловського: до заданого гострого кута HOB прибудуймо кут BOA, доповненик попереднього до прямого; знайшовши на дузі ODB, взятій радіюсом DC, точку D за способом Тіпа, з неї, як з центру, тим самим радіюсом 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 зазначує 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 задачи є досить відома: будування кута в 30^0 зводиться до конструкції гострого кута прямокутного трикутника, один з катетів якого буде вдвічи 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 Кемпе[2]) є такий (рис. VIII): на боці OA заданого кута AOB відкладімо довжину OA віддалення CD між двома діленнями C та D лінійки; поділивши за допомогою циркуля й лінійки відтинок OA пополам в точці P, проведімо з неї просту PC, рівнобіжну до OB, та просту PN, нормальну до OB; лінійку пристосуймо так, щоб її ділення C лежало на простій PC, ділення D — на простій PN, а продовження лінійки проходило б через вершок O заданого кута, — тоді кут BOC дорівнюватиме третій частині заданого кута AOB.

[1]) B. Niewenglowski: Ibidem, p. 6.

[2]) Е. И. Игнатьевъ: Въ царствѣ смекалки или ариѳметика для всѣхъ. Кн. 2, Спб. 1912, стр. 182.

Справді, поділивши відтинок CD пополам у точці P_1 та з'єднавши цю точку з точкою P, дістанемо:

$$PP_1 = P_1C,$$

тому, що ці відтинки є половини гіпотенузи DC трикутника DPC. Це дає:

$$\sphericalangle BOC = \sphericalangle OCP = \sphericalangle P_1PC;\ \sphericalangle OP_1P = 2\sphericalangle OCP = \sphericalangle POP_1;$$
$$\sphericalangle BOC = \tfrac{1}{2}\sphericalangle POP_1 = \tfrac{1}{3}\sphericalangle AOB.$$

Цей наближений спосіб ділення кута так само випливає з властивостей конхоїди Нікомеда: при зміні напрямку боку OB кута AOB, точка C опише конхоїду KN рис. I, що для неї простій PR відповідає проста PN, рисунку VIII[1]).

5) Спосіб Савенкова[2]), відомий до способів Турр'а та Niewenglowsk'ого, буде досить нескладний у розумінні додаткових конструкцій, коли зробити невеликі зміни у досить довгім, хоч і зрозумілім викладанні автора (рис. IX): з вершку O заданого кута AOB, радіюсом, 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 проведімо 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 зустрічи 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 є рівнобіжна до простої CK, матимемо:

$$\sphericalangle KCO = \sphericalangle KCD = \sphericalangle AOC;\ \sphericalangle CEB = \sphericalangle KCD = \sphericalangle AOC;$$
$$\smile AC = \tfrac{1}{2}\smile BC;\ \sphericalangle AOC = \tfrac{1}{3}\sphericalangle AOB.$$

Порівнюючи рис. VII з рис. V, II, III, легко бачити, що й цей наближений спосіб випливає з властивостей Нікомедової конхоїди, хоч авторові способу 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 дѣленія 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 говориться, що „неможливість розв'язати цю проблему ніколи доведена не була, та й не може бути, а тому признання неможливости її розв'язати є не більш, як науковий, або справедливіш сказати — шкільний забобон, який, на жаль, остільки затвердився, завдяки незмінній марности 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 вского 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 задачи, він не знає й не розуміє постанови цієї задачи, 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 справедливіш сказати — шкільний забобон", а що вона була доведена за 63 роки до появлення праці Савенкова. Не розуміючи постанови задачи, автор розвязує задачу іншого характеру й приходить 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, розвязання задачи 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 *Ξυναγωγὰ 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 квадратриса є не що інше, як геометричне місце точок S (рис. IX) перетину радіюсів OB та простих KC, рівнобіжних до поземної OA, при неперервній 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 прорізами[1]) та інші подібні прилади, зупинімося на найпростішому з них — на приладі Grivel'a.

Прилад французького професора Grivel'a[2]) 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 радіюса.

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:

$$< AOL = < LOE = < EOB = \tfrac{1}{3} < AOB.$$

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]) B. 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 повині 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 відограє ролю 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 заміняти 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 конхоїди (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 кількости 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 запевнити читача у неможливости 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 запевнити 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 Нікомеда, щоб робити поділ кута за допогою неперервного 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 точности установки лінійки з діленнями. Поділ „можна зробити за допомогою конхоїди або конічних перерізів", при чому вказується тільки на гіперболу та параболу, що їх, очевидячки, доведеться креслити по точках за допомогою лекала, тоб-то приблизно, і не вказується, що спосіб ділення завдяки конічним перерізам, гіперболі й параболі, буде наближений[1]). Проф. Г. Попов радить вчителям математики, щоб їхні учні робили доповіді про трисекцію кута, при чому подає, як матеріял, складні прилади для наближеного ділення кута, ніде не вказуючи, що це приводить тільки до наближеної розв'язки задачи, 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 неможливости трисекції полягає тільки у зведенні задачи до кубічного рівнання, 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 задачи, коли він читатиме також і цитовану вже цікаву книжку автора „Памятники математической старины в задачах“. Так само й у Е. І. Ігнатьева 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 вдодаток 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 Кемпе [2]. 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 косинчика [3]. 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. Игнатьев: 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, Вьєта, Декарт, Грегорі та інші [1]).

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 кількости 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, 1896 [2]).

Наближені вирахування довжини боку квадрата за допомогою Бінгового прямокутного трикутника та за допомогою „геометричних будувань“ π та $\sqrt{\pi}$, що їх подали були Коханський, Соне, Шпехт та інші [3]), також не мають ніякого теоретичного значіння.

Зрозуміло й не дивно, що, за словами Плутарха [4]), Анаксагор, сидячи у в'язниці за безбожжя та відгоняючи від себе нудьгу математичними розвагами, працював над крадратурою 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.

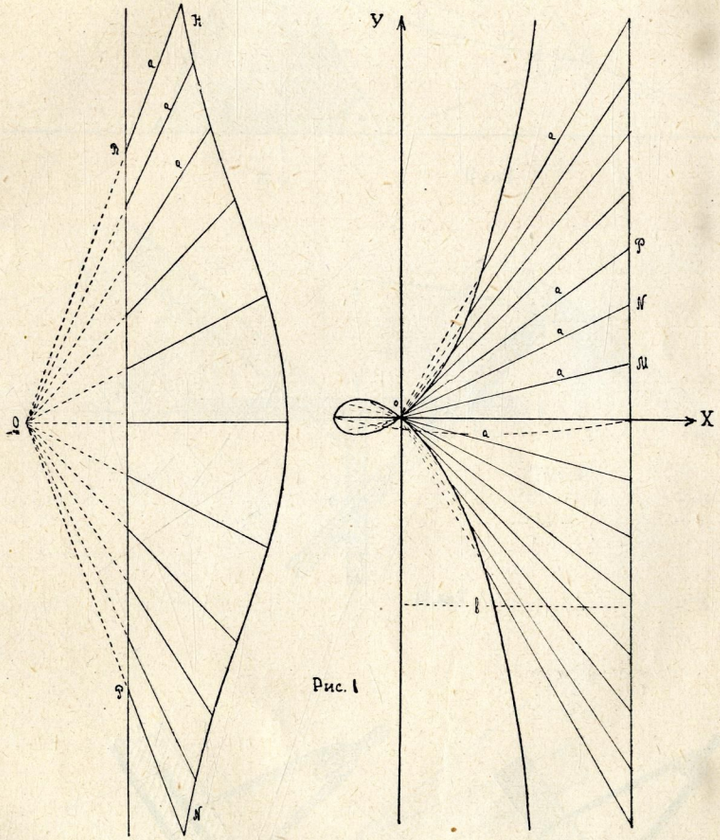


Рис. 1

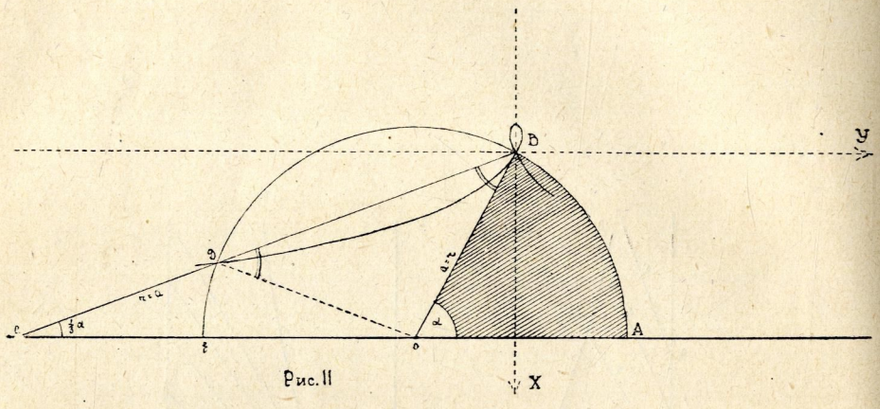


Рис. II

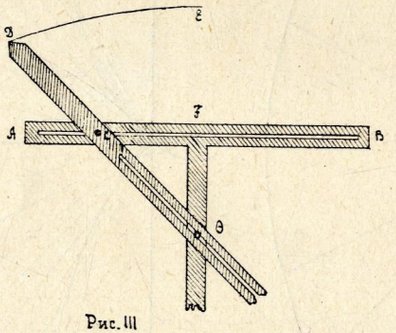
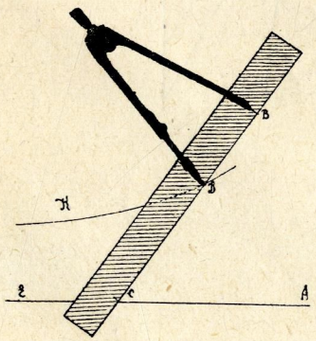


Рис. III



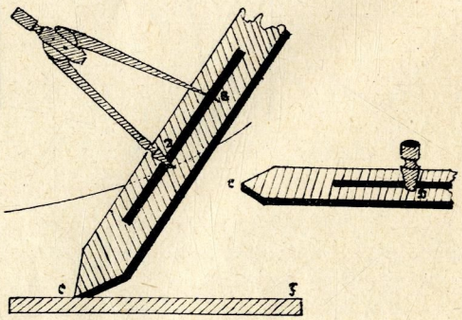


Рис. IV

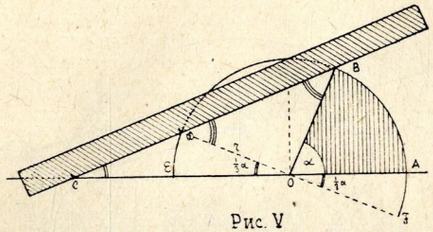


Рис. V

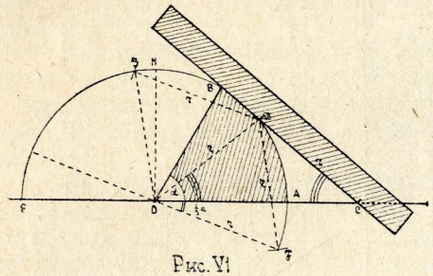


Рис. VI

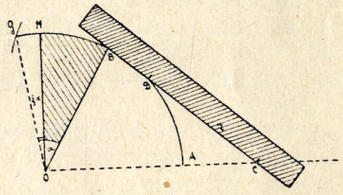


Рис. VII

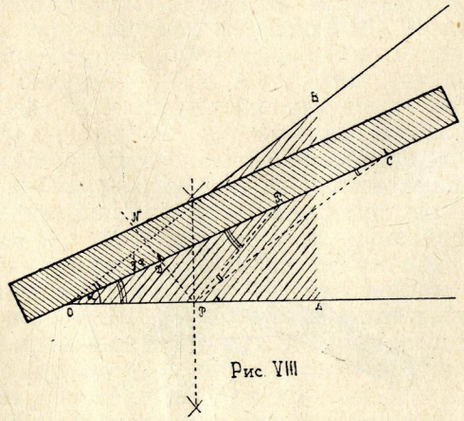


Рис. VIII

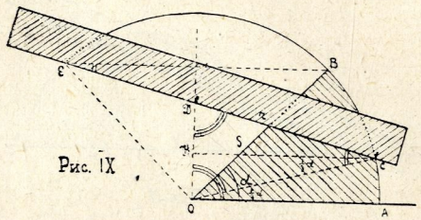


Рис. IX

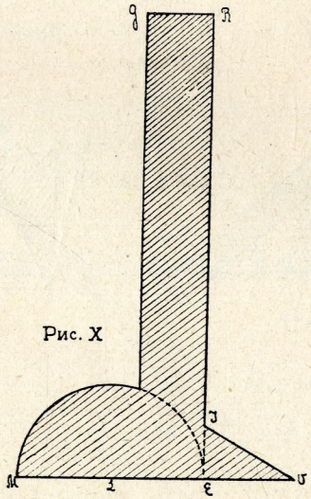


Рис. X

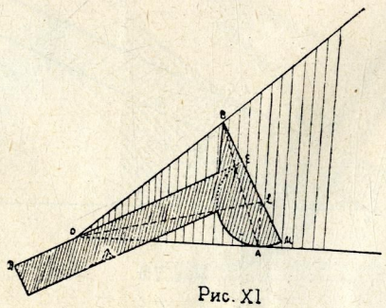


Рис. XI

Єндик Ростислав.

Черепи залізної доби.

ВСТУП.

До найцікавіших питань з области 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.

Найдавніщим населенням Малої Азії та сумежних областей були Азіяніти, що сягали по границі Сирії, Перський залив і туркестанські степи. До них належали: Еламіти, Сумери, Уратри, Протохетити на сході, а Карії, Лелеги, Ліди, Кіліни та інші на заході.

На грані IV. і III. тисячеліття заселювали Межиріччя Сумери, що своїм впливом сягали високо на північ, творячи з сусідними 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 тріває 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 находках. З визволенням з під політичної влади королів „Куті“ починається великий розквіт Вавилону. Щоби забезпечитися від північних наїздів, роблять вавилонські королі воєнні 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

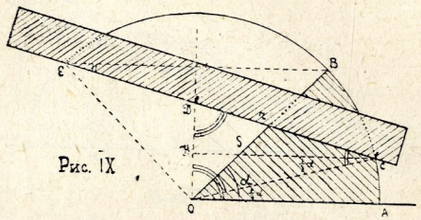


Рис. IX

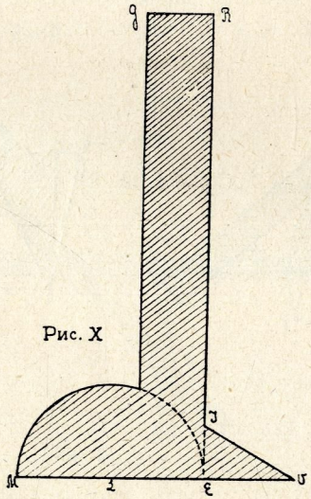


Рис. X

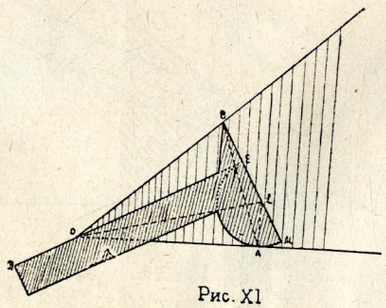


Рис. XI

Єндик Ростислав.

Черепи залізної доби.

ВСТУП.

До найцікавіших питань з области 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.

Найдавніщим населенням Малої Азії та сумежних областей були Азіяніти, що сягали по границі Сирії, Перський залив і туркестанські степи. До них належали: Еламіти, Сумери, Уратри, Протохетити на сході, а Карії, Лелеги, Ліди, Кіліни та інші на заході.

На грані IV. і III. тисячеліття заселювали Межиріччя Сумери, що своїм впливом сягали високо на північ, творячи з сусідними 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 тріває 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 находках. З визволенням з під політичної влади королів „Куті“ починається великий розквіт Вавилону. Щоби забезпечитися від північних наїздів, роблять вавилонські королі воєнні 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 досліди посувають нас глибше у вияснені 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 Індій зі сходу. Безперечно, що з культурними взаєминами йшли також зміни в антропологічнім складі, що їх спричинювали впливаючі на себе групи. Тонку аналізу доісторичних відносин у Сумерів дав В. Хрістіан. Та його лучба поодиноких верств у культурі з антропологічними типами не все випадає щасливо; він начислює три антропологічні типи: медітераноідний, монголоідний і арменоідний. Зі старших антропологів належить згадати Дж. Серджі-ого, що велику ролю в формуванні антропологічних відносин в Малій Азії та Сирії приписував середземноморській расі. Найцікавіше питання представляють муринські елєменти, яких Геллени називали Етіопами з простим волоссям (*ἰθύτριχές εἰσι*), вміщуючи їх на сході, в Азії. На підставі старинних авторів можемо означити їхню територію над перським заливом. Та цілком певно мешкали вони давніще далеко на півночі, заки їх з урожайних околиць, бодай частинно, не зігнали Еламіти, 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 осягнути тільки в той спосіб, що припустимо проникання европейських елементів нордійського типу до Малої Азії. Нам відомо, що в епоху зміни европейського клімату около 2000 років до нашої ери наступив великий рух европейських народів до південно-східної Азії, який ввів засадничі зміни там як в антропологічнім, так і в політичнім змислі. Вістка, що її знаходимо в Вавилоні, вказує, що проникання европейських первнів через Кавказ до Малої Азії розпочалося відносно вже досить рано, пересуваючи тим самим склад у населенні. Розпочата в так ранній добі міграція европейської людности до Малої Азії тягнеться через довгий ряд століть. В 7. віку до нашої ери набірає 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 (Iš kuzai), але й гелленські і латинські історики: Ксенофонт — *Σκυθηνοί*, Птоломей — *Σακασηνή*, 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 спорідненя взагалі, а народів, замешкалих на Закавказі, 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, арменоідного з полудневого сходу, лапоноідного (монголоідного) з північного сходу та середземноморського (іберійсько-острівного) з заходу. Внаслідок історичних завойовницьких інвазій є дуже можливим, що на Закавказзі відіграє певну ролю і семітський тип (орієнтальний), як рівнож муринський, будучи останком старих муринських переселень, які відомі були старинним Гелленам.

Матеріял та метода.

„Русский антропологический журнал“ т. XVII, ч. 3—4 містить працю В. В. Бунака п. н. „Черепа железного века“, стор. 64—87, до котрої вступ написав про доісторичні нахідки Е. А. Лалаян п. н. „Археологические раскопки в новобаязстском 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, звязок між обома народами.

До більше загальних і далекосяглих висновків доходить В. В. Бунак в антропологічній чистині, встановляючи такі тези:

1) Найподібніщі до аналізованих ним черепів з поміж европейських 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 свойого осуду ужив В. В. Бунак порівнання своєї *загальної* середньої аритметичної з *вибраними* середніми аритметичними 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 ріжному часі і місці ріжниці, спричинені зовнішними обставинами і біологічними явами,

3) характеристику типів треба видавати не на підставі ціх *цілої* населення, але найподібніщих собі первнів, при узгляднені можливої зміни цілої групи.

З тієї причини я для доповнення свойого краніологічного

матеріялу з'аналізував матеріял 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 подібности[1]) і ріжниць[2]). З огляду на те, що одержав я ідентичні висліди, подаю тільки перший, одержаний методою подібности. З огляду на те, що: При расовій аналізі за помічю методи подібности обчисляємо коефіцієнти подібности поодиноких черепів, виходячи зі взору: $\varrho = f - \frac{6\,\Sigma(l_1 - l_2)^2}{n\,(n^2 - 1)}$. В цім взорі „$l_1$" і „$l_2$" становлять ступні відхилення даної ціхи від її середньої аритметичної, а „n" становить суму ціх, браних до аналізи. Вислід перечислення всіх комбінацій між поодинокими черепами творять коефіцієнти подібности, що схоплюють чисельно подібність між расовими первнями. Вартість коефіцієнта вагається між + 1 і — 1, при чім додатні вартости дають степень подібности — більшої зглядно меншої, а відємні стверджують те саме неґативно. Щоби лекше розізнатися серед маси чисел, представляємо їх графічно на діяграмі в той спосіб, що для кожного черепа призначуємо 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 подібности — одержуємо блочки, що відділюються від інших, але замикаються в собі, створюючи в той спосіб антропологічний тип з комплєксом подібних собі ціх. Виділення поодиноких громад у даній популяції, звязаних у собі комплєксом подібних ціх — це основне завдання, яке має сповнити наша робота.

До статистичної аналізи я ужив таких 7 показчиків:

1) головного $\frac{en - en}{g - op} \cdot 100$

[1]) Jan Czekanowski: Metoda podobieństwa 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-тіменного $\frac{f+ - f+}{en - en} \cdot 100$

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 сильніщого ушкодження 4 черепи: чч.: 555, 580, 551 та 566.

Забіраючись до аналізи статистичною методою, треба підчеркнути, що доброю її прикметою є, що вона подає обєктивну підставу оцінки матеріялу, усуваючи зовсім на бік субєктивне наставлення, через що вона дає запоруку наукової стислости.

Аналіза матеріялу.

Краніологічний матеріял складається з 37 черепів. Вислід перечислення індивідуалізуючою методою представляє діяграму ч. 1. Ділиться вона на 6 блочків, з котрих деякі виказують досить сильні звязки між собою. Матеріял, що ввійшов до цеї діяграми, складається з 33 елєментів (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 навязується до двох слідуючих груп, а череп ч. 550 розстрілюється своїми вартостями по цілій діяграмі. Причиною цього є досить значна ріжниця, що заходить між черепами в головнім, чолово-тіменнім та очодоловім показчику. Середня аритметична 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 навязуються 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 попередним, 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 (нордийський тип) міг у той спосіб зазначити своє співіснування. Завважив я то вже при іншій нагоді[1]), 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 діяграми. Як побачимо пізніше, ввійшли тут всі мішанці арменоідної раси. Середня аритметична ціхує їх як довгоголові (71·1), середньовисокі (70·3), з широким чолом (72·2), довшим лицем (53·0), середньоширокім носом (46·0), низькими очодолами (77·8) і широкою підставою (91·0). Є це правильна характеристика середземноморського типу *ϱ*.

До з'аналізованої громадки навязуються досить сильно черепи зі слідуючого 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), середньоширокими очодолами (84·9) і широкою підставою. Своєю характеристикою найбільше зближуються ці черепи до праслов'янського типу *β*, який однак тут найкраще було б назвати субмедітераноідним[1]), чим відразу вияснилися би ріжниці (головий 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 ріжняться між собою чоловим, лицевим і очодоловим показчиком; горішне крило має ширше чоло, довше лице і вищі очодоли. Обчисляючи середню аритметичну (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 медітераноідним первням (тип *μ*), які творять значний відсоток в антропологічнім складі сучасних муринів. Однак з огляду на великі ріжниці 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 найрадше азійського походження. (Таб. IV).

Щоби виключити субєктивне наставлення при оцінці виділених середніх аритметичних, я перечислив їх ще раз тою самою методою, долучуючи до кожної середньої по одному черепові того типу. Долучені черепи мають на цілі означити своїми коефіцієнтами расову приналежність поодиноких груп (діяґр. ч. 2). Діяграма ч. 2 поділилася, як бачимо, на шість громадок, означених найвищими вартостями долучених черепів, доказуючи в той спосіб правдивість переведення расової діягнози. Підчеркнути треба, що поодинокі середні не виказали між собою тісніщих

[1]) Jan Czekanowski: Begleitworte zur synthetischen anthropologischen Karte von Polen. Geogr. Mitteil. 1909. H. 5/6.

звязків, а це вказує на відрубність складових первнів, що ввійшли до виділених груп. Нордійський тип α означує першою вартістю череп того типу ч. 657 з козацького матеріялу[1]), орієнтальний тип $\varkappa$ череп ч. 22 з іспанського доісторичного матеріялу[2]), середземноморський тип ϱ череп ч. 13 з неолітичної доби, опублікований Б. Росінським[3]) і К. Стояновським[4]), праслов'янський тип β череп ч. 91 зі збірки львівського інституту, іберійсько-острівний тип череп ч. 43, а медітераноідний тип — черепи з Африки[5]). Діяграма середня $\varkappa$ представляє тільки коефіцієнти подібности від + 0·500 в гору. Злиття середземноморських первнів зі собою і навязання до них орієнтальних, вияснює нам з одної сторони генетична сторона іберійсько-острівного та середземноморського типу, а з другої географічне положення і звязані з ним наслідки у співжитті поодиноких первнів зі собою. (Таб. V).

Внаслідок досить значного й ріжнородного ушкодження не брали ми до статистичної аналізи 4 черепи. Як виказує порівнання ціх тих черепів з виділеними середніми аритметичними, потверджене 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 діяметрах 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 діяметрі є майже собі рівні. Найбільшу ширину виказує нордійський тип (139·6), по котрім іде орієнтальний, який виріжняється 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 $\varkappa$ 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 neolitycznemi, znalezionemi 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 antropologji Europy północnej. Kosmos 1926.

і лицевім (72·0) діяметрі. Найнижчим лицем відзначається медітераноідний (65·2) і субмедітераноідний тип (65·3). На загал можна сказати, що амплітуда вагань в діяметрах 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 цім матеріялі зв'язувати з яким небудь расовим типом, як то мені удалося зробити в козацькім матеріялі[1]). В нашім випадку виступає sutura metopica 7 разів, а s. mendosa 4 і то, виключаючи один раз, в тих самих черепах. Щоби зорієнтуватися щодо степеня співзалежности обох цих явищ, обчислив я його найпростіщим способом після взору[2]):

$$\varrho_2 = \frac{ad - be}{ad + bc} = \frac{90 - 4}{90 + 4} = + 0{\cdot}91.$$

Як бачимо, корреляція між обома швами є дуже значна, що дає нам підставу до думання, що з появою одного шву буде з'являтись і другий. Однак це вимагає ще потвердження з одної сторони на численніщім матеріялі, а з другої розслідження, чи не узалежнене є виступлювання обох швів разом на приклад від віку.

Рекапітулюючи висліди статистичної аналізи черепів, доходимо до таких краніологічних первнів:

7	первнів	медітераноідної 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 „	$\varkappa$ . . .	8·11%
			Σ =	100·00%

Якщо будемо абстрагувати від медітераноідного і орієнтального типу, то бачимо, що наша популяція має виразну европейську фізіогномію. З тієї причини мусять до неї відноситися ті самі біологічні закони, яких ділання знаходимо в інших антропологічних популяціях в Европі. Маю на думці тут закон Я. Чекановського про чисельність типів в популяціях[3]). Вихідною точ-

[1]) R. Jendyk: Analiza kranjologiczna lwowskiej mogiły kozackiej.

[2]) Jan Czekanowski: Zarys metod statystycznych w zastosowaniu do antropologji. Warszawa 1913.

[3]) Jan Czekanowski: Typenfrequenzgesetz. Anthr. Anzeiger 1928. Jan Czekanowski: Zarys antropologji Polski. Lwów 1930.

кою в законі Чекановського є, що в Європі маємо чотири основні антропологічні типи (нордійський α, арменоідний χ, лапоноідний λ та іберійсько-острівний ε) і шість мішаних (динарський δ, альпейський ω, праслов'янський β, північно західний ι, субнордичний γ та середземноморський ϱ), які повстають внаслідок крижування основних типів. Наша популяція походить з области, 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 a priori, 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) міщаними. В виду цього мусимо припустити, що всі інші первні як рецесивні злялися зі своїми найблищими основними здлядно мішаними типами.

Знаючи скількість складових первнів первісної популяції перед крижуванням через a для типу нордійського, h для арменоідного, l для лапоноідного, e для іберійсько-острівного — можемо представити її, первісну популяцію, математичним рівнанням: $a + h + l + e = 1$; який склад прийме популяція по процесі крижування, представляє нам рівнання, 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 рівнання представляють нам скількість даного типу в процентовім відношенні до цілости, яку стрічаємо на практиці. І так:

a^2	= скількість	нордійського	типу	α
h^2	= „	арменоідного	„	χ
l^2	= „	лапоноідного	„	λ
e^2	= „	іберійсько-острівного	„	ε
$2ah$	= „	альпейського	„	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 β = 14·81%
9 (7 + 2) середземноморського „ ϱ = 33·33%
4 іберійсько-острівного типу ε = 14·81%
10 (8 + 2) нордійської раси, в котрій, як ми зазначили, є первні північно-західного типу: $\alpha + \iota$ = 37·04%
Σ = 99·99%

Нашим заложенням є здогад, що найблизші мішанці позливалися разом зі своїми засадничими типами внаслідок домінації, біологічного закона Мендля. Найкраще було би припустити, що елементи лапоноідного типу (— типи субнордійський γ, праслов'янський β, лапоноідний λ та динарський δ) творять одну групу в типі β, елементи арменоідного типу (альпейський ω, арменоідний 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.

Розвязка покаже, чи наше припущення було правильне, його можемо рахунково представити в той спосіб:

$$\begin{aligned} 10\ \alpha + \iota &= a^2 + 2ae \\ 4\ \beta &= l^2 + 2la + 2le + 2lh \\ 4\ \varepsilon &= e^2 \\ 9\ \varrho &= h^2 + 2ha + 2he. \end{aligned}$$

Обчисляючи 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 цілости, одержуємо такі висліди для складу засадничих первнів у первісній популяції:

$$\begin{aligned} a^2 &= 25{\cdot}93; & a &= {\cdot}509 \\ e^2 &= 14{\cdot}81; & e &= {\cdot}385 \\ 2ha &= 3{\cdot}70; & h &= {\cdot}036 \\ l^2 + 2l\,(a + h + e) &= 14{\cdot}81; & l &= {\cdot}076 \\ & & & 1{\cdot}006 \end{aligned}$$

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 аритметичних того самого автора для головного показчика[1]).

Контролю перепровадимо в той спосіб, що вимножуємо скількість засадничих первнів поодиноких типів через іхній теоретичний 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 $e = 68{\cdot}5$.

В виду цього одержуємо:

$$\begin{aligned} (a)\ & 0{\cdot}509{\cdot}76 = 38{\cdot}684 \\ (e)\ & 0{\cdot}385.68{\cdot}5 = 26{\cdot}3725 \\ (h+l)\ & 0{\cdot}112.88 = 9{\cdot}856 \\ \Sigma &= 74{\cdot}9125 : 1{\cdot}006 = 74{\cdot}446571. \end{aligned}$$

Проф. Я. Чекановський, опрацьовуючи старинні матеріяли з VIII. століття перед нашою ерою, устaлив таку домінацію типів: нордійського над іберійсько-острівним та нордійського і іберійсько-острівного над арменоідним. 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 дальше оба ті типи домінують над арменоідним. Моя робота над гелленським матеріялом[1]) з континенту і Малої Азії, котрого час означено на гелленістичну добу, як рівнож щойно з'аналізований матеріял усталює 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 арменоідним.

$$\begin{aligned} \text{Домінація типу } a \text{ над } h &= {\cdot}509.{\cdot}036.12 = {\cdot}219888 \\ \text{„ „ } e \text{ „ } h &= {\cdot}385.{\cdot}036.19{\cdot}5 = {\cdot}270270 \\ & \quad {\cdot}490158 \end{aligned}$$

Віднімаючи від попередньої суми: $74{\cdot}446571 - {\cdot}490158 = 73{\cdot}956413$. Середне аритметична для 27 черепів виносить 73·93. Ріжниця між теоретичною і дійсною середньою виносить ледви 0·03, що не може давати жадних підстав до унезгіднення їх зі собою.

Перепроваджений доказ, що зреконстрував нам образ складу первісної популяції, доводить нас до таких основних точок:

1) Примінені закони Я. Чекановського знайшли в нашому матеріялі 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 арменоідного.

Відкривши в той спосіб европейську 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 означує час на 2000 років, а В. В. Бунак на ряд століть перелому гелленістичної доби. Час залізного знаряддя, европейське обличчя населення, його область замешкання та історичні дані, насувають дві можливости: або маємо тут до діла з пізною кіммерійсько-скитською міґрацією, 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 дає нам підставу в злуці з іншими працями до висунення ряду заключень про антропологічний склад давних жителів Малої Азії. Дві теорії, діяметрально 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 передовсім істориками старинного світа. На кожному кроці доказував Дж. Серджі[1]), що пануючим типом у середземноморськім басейні і Малій Азії був у старині середземноморський тип, якого прабатьківщину вміщував він в Абісинії. Ф. Люшан[2]) на підставі сучасних матеріялів Крети і Малої Азії ставив арменоідний 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 азіятських народів.

Аналізуючи гелленський краніологічний матеріял[3]) 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. Zeitschrf. 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 доби[1]) аж до І. 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 монголоідні первні (субнордійський γ, праслов'янський β та лапоноідний λ) разом із ним або незадовго перед згаданою міграцією, бо-ж їх головний осідок лежав побіч гелленських областей в північно-східній частині балканського півострова, то мусимо вважати давніщий тип европейських Азіянітів за мішаний (тип ε, χ), як це доказують фігурки з мінойської культури, бо-ж інакше не виясниться нам виступлювання в масовій скількости середземноморських первнів у пізніщих 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 — арменоідних, то мусимо з того заключити, що середземноморська раса на цілій области 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 ціх середземноморського типу. Найцікавіші під тим оглядом Хетити, котрих осідок уміщують в Малій Азії зі столицею Богаз-Кіой; 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 арменоідний 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 субстітуції антропологічних елементів в Малій Азії і полуднево-східній Европі, змішався там в доісторичних часах з іберійсько-острівним типом, витворюючи тип ϱ як свойого мішанця і витискаючи своє

[1]) B. 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 останнього[1]). В пізніщих часах у добі Аланів[2]) виступають рівнож головно ті два типи, але вже з перевагою середземноморського типу. Уважаючи скитську міграцію з нордійською фізіогномією[3]), 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 антропологічнім складі. Якщо злучимо проаналізовані процеси в Гелладі, Малій Азії та чорноморських степах разом зі собою, то можемо висунути тезу про рішаючий вплив типу ϱ, 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 субстітуційний рух у складі людности Східної і Центральної Европи. Як вихідну точку беру севанську популяцію, в котрій половину населення становить нордійський тип. З трьох інших популяцій, яких час є приблизно однаковай, а їхні области визначують склад населення у Східній (Алани), Центральній (Плоньск) і Західній (Меклембург) Европі, 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 пізної, міграції европейських 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 składników ludności europejskiej. Kosmos 1925.

[2]) Op. cit.

[3]) Jan Czekanowski: Wstęp do historji 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 прослідкувати, як заховуються поодинокі типи зглядом себе в скількостевім відношенні. Беремо тут у рахубу нордійський, іберійсько-острівний і арменоідний тип. Посуваючись зі сходу на захід зростає в відношенні до цілости в нордійськім типі: східна Україна виказує 24·43% того типу, Меклембург аж 40·00%. Зі зростом нордійського, обнижується процент іберійсько-острівного і арменоідного 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 З інші области, мусимо зазначити, що рух того типу розпочався на північ досить пізно. Не маємо підстави не думати, що не богато змінені відносини були в той час і на Україні в порівнанні з Закавказзям. 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 З інші типи і то в той спосіб, що на місце уступаючого нордійського типу ввійшли два інші з перевагою арменоідного: тип *a* раз виносить 50·90%, другий раз тільки 24·43%.

Захованнє 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 ріжницею уступає на друге місце (тип $a = 35{\cdot}5$, тип $e = 33{\cdot}3$; ріжниця виносить 2·2).

Шляхи впливів арменоідів і середземноморських первнів означує докладно наш матеріял. Найбільш правдоподібним є, що арменоідальний тип — чи то в чистій формі як „*h*“, чи то в мішаній як „*eh*“ — тип *ϱ* — дістався до Східної Европи через Кавказ, а тип *e* раз західним, другий раз полуднево-східним побережжям Чорного моря.

Жадних правильностей не можемо завважити в лапоноідним типі. Стоїть це в звязку з характером рухів центрально азійських народів, які ніколи не були правильними, бо раз розпочаті, не були допроваджувані до свойого послідовного кінця, не маючи на меті жадних вищих цілий. В перерізі століть були вони ефемерними, а ця непослідовність яскраво представлена є як на табелі, так і в ролі лапоноідного типу в европейських популяціях взагалі. Парадоксальним виглядає вищий процент того типу в Меклембургу (23·55) як у східних популяціях, які з огляду на сусідство з Азією мали змогу безпосередно втягати в себе елементи *λ*. Стоїть це правдоподібно в звязку з доісторичною міграцією типу *λ*, яка є нам відома з викопалиск в Ofnet[1]) з епіпалеоліту.

Лишається ще нам згадати про орієнтальний *ϰ* і медітераноідний 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 викрижувана з іншими елементами, як на те вказує велика ріжноманітність головного показчика 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 індоевропейські 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 *a* правдоподібно в чорноморських степах.

3) Існування нордійських завойовників на Закавказзі стверджують вавилонські літописці.

4) З поза европейських типів у севанській популяції стрічаємо орієнтальний *ϰ* та медітераноідний тип *μ*, як частинне резідуум старого тубільного населення.

5) Басейн Середземного, Егейського та Чорного моря був головним осідком середземноморської раси (тип *ϱ*, *ε*), яка сягала в глуб Малої Азії аж по Каспійське море на сході.

6) Осідком арменоідного 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 Европі нордійського типу *a*, 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 арменоідним.

9) Високий коефіцієнт кореляції між sutura metopica і sutura mendosa (+ 0·91) доводить про співіснування обох швів на черепах у довгоголових елєментів.

Історична література.

W. Antoniewicz: Archeologja 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 bronzu. Lwów 1929.

A. Śmieszek: Geneza podania greckiego o Memnonie, królu Etiopów. Prace kom. orjent. Pol. Akad. Umiętn. № 9. 1926.

G. Schuchhardt: Alteuropa. Berlin 1919.

Zusammenfassung.

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet das von W. W. Bunak veröffentlichte kraniologische Material, welches in der Nähe von Sevansee in Transkaukasien ausgegraben wurde. Auf Grund der archäologischen Untersuchungen bestimmte E. A. Lalajan das Alter des Gräber auf die Eisenzeit. Die Analyse des kraniologischen Materials habe ich mit Hilfe der statistischen Methoden von Jan Czekanowski durchgeführt. Die ausgesonderten anthropologischen Elemente sind folgende:

1) Der orientalische	Typus	$\varkappa$	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 ibero-insulare	„	ε	4	„	10·81%
6) Der litorale	„	ϱ	9	„	24·32%
		Σ =	37	Schädel	100·00%

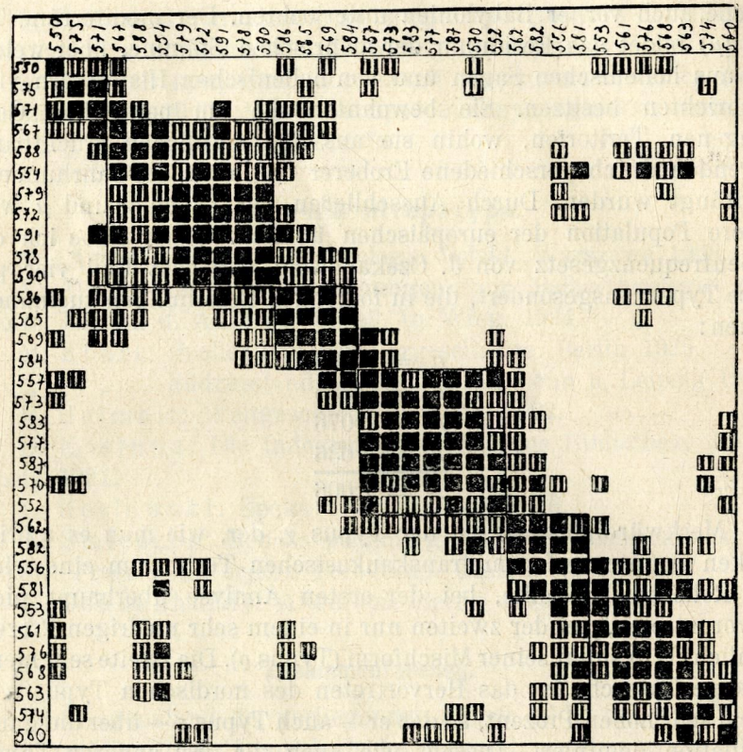
Die Charakteristik der einzelnen Typen gibt auf Grund der Mittelwerte die dritte Tabelle an. Der orientale Typus ($\varkappa$) im Norden ist das Resultat der Durchdringlichkeit der semitischen Stämme,

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 $\varkappa$ 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:

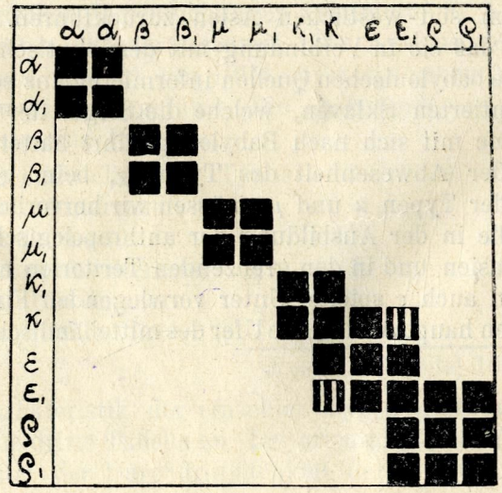
a =	·509
e =	·385
l =	·076
h =	·036
Σ =	1·006

Merkwürdigerweise ist der Typus χ, 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 Eroberer-zuge 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 χ, beim gleichzeitigen Hervortreten der Typen $\varkappa$ 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 χ, sondern auch ε spielte. Unter vorwiegenden Einflüssen des Typus ε standen hauptsächlich die Ufer des mittelländischen Beckens.



Діяґр. 1.



Діяґр. 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'енний	Лицевий	Носовий	Очодоловий	Підставн	Увага
550	♂	192	128	133	93	106	73	66·7	69·3	72·7	61·3	42·3	78·6	82·8	Sutura metopica
575	♂	196	142	128	105	119	72	72·4	65·3	73·9	55·4	41·1	76·7	83·8	„ mendosa
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	S. met.
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	S. met.
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	S. met.
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	S. met.
583	♂	187	138	133	98	127	—	73·8	71·1	71·0	—	46·4	79·1	92·0	„ mend.
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	Sutura
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	S. met.
553	♂	196	134	140	98	123	72	70·5	73·5	73·1	61·0	52·8	87·5	91·8	„ mend.
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	

БІБЛІОТЕКА НАУК. ТОВ. ІМ. ШЕВЧЕНКА

Таб. III. СЕРЕДНІ АРИТМЕТИЧНІ МАТЕРІЯЛУ, ПОМІРІВ ТА ПОКАЗЧИКІВ ТИПІВ ДІЯГРАМИ ч. 1.

Поміри і показчики \ Типи		567, 588, 554,	579, 572, 591, 578, 590	α	β	ε	ϱ	$\varkappa$	μ	A
(*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
(*FF*)	Чолово-тім'енний „	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*)	Підставні черепа „	84·33	88·90	87·19	91·10	89·13	90·97	84·00	85·38	88·01

Табеля IV. ЧЕРЕПИ, ДОЛУЧЕНІ ДО ДІЯГРАМИ СЕРЕДНІХ АРИТМЕТИЧНИХ.

Показчики \ Черепи	α	β	ε	ϱ	$\varkappa$	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'енний	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 діяграми ч. 2, беручи для типу ϱ череп ч. 415, з Більча, а для μ ч. 534; оба черепи є взяті з робіт Б. Росінського. Інші елементи лишилися без змін.

Табеля V. КОЕФІЦІЄНТИ СЕРЕДНІХ АРИТМЕТИЧНИХ І ДОЛУЧЕНИХ ЧЕРЕПІВ.

	α	α_1	β	β_1	μ	μ_1	$\varkappa_1$	$\varkappa$	ε	ε_1	ϱ	ϱ_1
α	+ 1	+ 0·800	− 0·371	− 0·771	− 0·086	− 0·086	+ 0·143	+ 0·429	+ +	− 0·029	− 0·429	− 0·429
α_1	+ 0·800	+ 1	− 0·229	− 0·286	− 0·229	− 0·286	0	− 0·114	+ +	− 0·286	− 0·629	− 0·629
β	− 0·371	− 0·229	+ 1	+ 0·600	+ +	+ 0·257	− 0·543	− 0·600	−	− 0·400	− 0·600	− 0·600
β_1	− 0·771	− 0·286	+ 0·600	+ 1	+ 0·029	− 0·143	− 0·257	− 0·829	−	− 0·771	− 0·143	− 0·143
μ	− 0·086	− 0·229	+ + 0·429	+ 0·029	+ 1	+ 0·829	+ 0·086	− 0·029	−	− 0·429	− 0·200	− 0·200
μ_1	− 0·086	− 0·286	+ + 0·257	+ 0·143	+ 0·829	+ 1	− 0·257	− 0·029	−	− 0·029	− 0·029	− 0·029
$\varkappa_1$	+ + 0·143	0	− 0·543	− 0·257	+ + 0·086	− 0·257	+ 1	+ 0·600	+	+ 0·543	+ + 0·429	+ + 0·429
$\varkappa$	+ + 0·429	− 0·114	− 0·600	− 0·829	+ + 0·029	− 0·029	+ 0·600	+ 1	+	+ 0·800	+ + 0·486	+ + 0·486
ε	+ 0·457	+ 0·186	− 0·400	− 0·629	+ 0·457	− 0·171	+ 0·686	+ 0·800	+	+ 1	+ + 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
ϱ	− 0·429	− 0·629	− 0·600	− 0·143	− 0·200	− 0·029	+ + 0·429	+ 0·486	+	+ 0·829	+ 1	+ 1
ϱ_1	− 0·429	− 0·629	− 0·600	− 0·443	− 0·200	− 0·029	+ + 0·429	+ 0·486	+	+ 0·829	+ 1	+ 1

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 лиця	68	71	63	—
Головний	77·4	73·7	74·0	73·2
Висотний	71·2	69·4	—	65·9
Чолово-тіменний	—	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. ПОРІВНАННЯ 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. Мацєша [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 antropologji Polski.
[3]) R. Jendyk: Op. cit.

Табеля II.

КОЕФІЦІЄНТИ ПОДІБНОСТИ (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	+0·036	−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	−0·607	−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	−0·464	+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	+0·657	−0·029	−0·057	−0·429	−0·143	−0·600	−0·629	−0·600	−0·943	−1	−0·743	−0·200	−0·257	−0·429
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	+0·143	+0·339	+0·696	+0·571	−0·786	+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	+0·743	+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	+0·657	+0·571	+0·857	+0·600	−0·314	−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	−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
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	+0·250	+0·429	+0·321	−0·482	−0·429	−0·625	−0·429	+0·125	+0·257	−0·232	−0·343	−0·143	+0·357	−0·429	+0·089	+0·357	+0·143	+0·411	−0·500	−0·321	−0·086	−0·600	−0·886	−0·343	+0·054	+0·304	+0·429	+0·357	+1

Roman Mykolajewycz.

Die Gesetzmässigkeiten des lichtelektrolytischen Effektes (Becquereleffektes) an Wismutoxydelektroden.

EINLEITUNG.

Als Becquereleffekt 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 untersucht[1]).

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 Theorien[2]):

---

[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. Becquerel[1]), Luggin[2]), später Baur[3]), Trümler[4]), Wildermann[5]), van Dijk[6]), Lifschitz u. Houghoudt[7]), 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 Scholl[8]), Samsonow[9]), Goldmann[10]) unternommen.

Die älteren Arbeiten über den Becquereleffekt 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.

Becquereleffekt an Wismutoxydelektroden.

Um zu prüfen, wie weit die am Kupferoxyd gewonnenen Gesetzmässigkeiten allgemeiner Natur sind, d. h. an anderen Metalloxyden wiedergefunden werden, hat Emmi Deneke[11]) eine große Reihe von Metalloxyden auf ihre Lichtempfindlichkeit untersucht. Sie fand die meisten Metalloxyde unempfindlich oder nahezu unempfindlich, entdeckte aber am Wismuttetroxyd ($Bi\,O_2$) die bisher nicht bekannte Fähigkeit, einen lichtelektrolytischen Effekt (Becquereleffekt) 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 Becquereleffekt 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 Nicolescu[1]) ausgeführten Analyse aus Wismuttetroxyd ($Bi\,O_2$) besteht. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß außer $Bi\,O_2$ sich hier noch andere Wismutoxyde, besonders $Bi_2\,O_3$ abscheiden. Es sind Verbindungen von Wismut mit Sauerstoff von $Bi\,O$ bis $Bi_2\,O_7$ bekannt. Die lichtempfindliche Schicht bestand also aus $Bi\,O_2$ 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 Platin[2]). Die Stromdichte an der Anode betrug etwa 0,03 Amp/cm² 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 $1 \times 0{,}8$ 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 $Bi\,O_2$ bezw. 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 vorursachten 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 *n* KNO_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 *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 Kalomelelektrode verglichen. Es wurde angenommen, daß die 0,1 *n* Kalomelelektrode ein konstantes Potential von 0,611 Volt gegenüber der Lösung hat (0,344 Volt in bezug auf 1 *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 Abblendung 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 | 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 Lichteffekt 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 Effektes 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 Effekt 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 Effekt 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 Effekten 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 bezw. 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 platiniertes Platin statt des blanken als Anode in einer Wismutnitratlösung anwendet. Unter sonst gleich gehaltenen Bedingungen entwickelt sich am platinierten Platin nur Sauerstoff und es gelingt nicht BiO_2 daran abzuscheiden.

Es wurden auch die Versuche mit verschiedenen anderen Metallen, die als Träger für die lichtempfindliche Wismutoxydschicht dienten, 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 Goldelektrode 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 Kochan[1]) 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- bezw. 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 absperrte. 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 Hilfselektrode — 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 Dijk[1]) 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 polarisierender 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 $.10^{-9}$ 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 Kalomelelektrode gemessen. Die Kalomelelektrode 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 angeschaltet 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 Kondensor 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 Hilfselektrode, die ganze Zeit miteinander leitend verbun-

[1]) W. J. D. van Dijk, Z. f. phys. Chem. Bd. 120 (1926) S. 282.

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 Im Dunkeln	Im Licht	Differenz-Stromeffekt
2,037	— 26,4 .10^{-6} Amp.	— 34,0 .10^{-6} Amp.	— 7,6 .10^{-6} Amp.
2,024	— 17,0 „ „	— 21,9 „ „	— 4,9 „ „
1,945	— 6,4 „ „	— 7,56 „ „	— 1,16 „ „
1,759	— 0,96 „ „	— 1,46 „ „	— 0,50 „ „
1,519	+ 0,019 „ „	+ 0,189 „ „	+ 0,17 „ „
1,213	+ 0,08 „ „	+ 0,43 „ „	+ 0,35 „ „
0,860	+ 0,17 „ „	+ 0,45 „ „	+ 0,28 „ „
0,520	+ 0,90 „ „	+ 1,13 „ „	+ 0,23 „ „
0,235	+ 6,1 „ „	+ 6,9 „ „	+ 0,80 „ „
0,100	+ 33,0 „ „	+ 35,5 „ „	+ 2,5 „ „
0,040	+ 63,0 „ „	+ 69,2 „ „	+ 6,2 „ „

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. 8a und 8b schneiden die Abszissenachse bei demselben Wert; die beiden Ströme, Polarisationsstrom und der durch die Belichtung hervorgerufende 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 .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 bezw. 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 $m\mu$	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 auffalenden Strahlung durch.

3. Die lichtempfindliche Elektrode absorbiert verschiedene Wellenlängenbereiche verschieden stark. Man muß also auch die Absorptionspektra 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 Literatur[1]) 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/cm³ der Wellenlänge λ eines schwarzen Körpers von der Temperatur T:

$$E_{\lambda T} = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

$c_1 = 5{,}87 \cdot 10^{-13}$ Watt . cm²; $c_2 = 1{,}43$ cm . Grad.

Die Rechnung ergibt für den schwarzen Körper bei 2850° abs. für das sichtbare Gebiet die Werte, die in der Tabelle 5 bezw. 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/cm³
800	$6{,}72 \cdot 10^5$
700	$5{,}28 \cdot 10^5$
600	$3{,}54 \cdot 10^5$
500	$1{,}55 \cdot 10^5$
400	$3{,}4 \cdot 10^4$
300	$2{,}32 \cdot 10^3$

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 kontunuierliche 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 Spektra 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.

Das Ausphotometrieren der Platten geschah mit Hilfe einer Photozelle. Ein kleines Bild eines belichteten engen Spaltes wurde auf die Platte geworfen, und die an der betreffenden Stelle der Platte durchgelassene Lichtmenge mit einer dahinter stehenden Photozelle gemessen. Aus der gemessenen durchgelassenen Lichtintensität (I) und der bekannten auffallenden Intensität (I_0) läßt sich die Schwärzung (S) berechnen nach der Formel:

$$S = log \frac{I_0}{I}$$

Zunächst wurden auf diese Weise die Schwärzungen der einzelnen Felder der Röhrenphotometeraufnahme gemessen und da bei einer solchen Aufnahme die relativen Belichtungsintensitäten bekannt sind, konnte aus diesen Angaben die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtungsintensität ermittelt werden. Die Schwärzung als Funktion des Logarithmus der Belichtungsintensität, die sogen. Plattencharakteristik, ist für die angewendete Platte auf Fig. 10 dargestellt. Nachher wurden die Schwärzungen der Spektrumaufnahmen bei verschiedenen Wellenlängen (von 10 zu 10 $m\mu$) durchgemessen. Aus den Schwärzungen konnte man auf Grund der Plattencharakteristik auf die Intensitäten der einzelnen Gebiete der Spektra schließen. Aus der Intensität des kontinuierlichen (I_0) und des durch ein Filter durchgelassenen Spektrums (I) wurde die Durchlässigkeit des Filters bei der betreffenden Wellenlänge nach der Formel:

$$\text{Durchlässigkeit} = \frac{I}{I_0} \text{ berechnet.}$$

Die Tabelle 6 gibt die Durchlässigkeiten der gebrauchten Filter bei verschiedenen Wellenlängen an.

Tabelle 6.

Filter	Durchlässigkeit in % bei der Wellenlänge in $m\mu$							
	$\lambda =$ 750	700	650	600	550	500	450	400
Fuess a	10	45	50	2				
„ b	7	63	73	16				
„ c			3	16	1			
„ d			3	8	5			
„ e				2	10	6		
„ f					5	22	8	
„ g						2	18	8
Lifa 373 (grün)				9	30	10	5	
„ 209 (blau)							11	

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 Spektra das Absoptionsspektrum 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 cm²) die bei der Belichtung absorbierten Energiemengen bezw. 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. Energie	Quanten	Stromeffekt bei d. Potent. 1,3 Volt. Elementarl. pro sec.	Quantenausb.
Fuess a	680	17400 erg	6,01 .10¹⁵	2,27 .10¹⁰	3,78 .10⁻⁶
„ b	670	21300 „	7,24 .10¹⁵	3,62 .10¹⁰	5,0 .10⁻⁶
„ d	580	1420 „	0,418.10¹⁵	0,628.10¹⁰	1,50 .10⁻⁵
„ e	540	853 „	0,234.10¹⁵	0,692.10¹⁰	2,96 .10⁻⁵
„ f	490	1550 „	0,388.10¹⁵	2,93 .10¹⁰	7,56 .10⁻⁵
„ g	450	636 „	0,145.10¹⁵	2,44 .10¹⁰	1,68 .10⁻⁵
Lifa 373	540	2520 „	0,693.10¹⁵	1,1 .10¹⁰	1,59 .10⁻⁵
„ 269	470	490 „	0,118.10¹⁵	1,11 .10¹⁰	9,40 .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 Becquereleffekt als Analogon zum photoelektrischen Effekt aufzufassen ist. Es sei hier bemerkt, daß Goldmann[1]) den lichtelektrischen Effekt zur Deutung des Becquereleffektes an Kupferoxydelektroden herangezogen hat. Gudden[2]) nimmt auch — wenigstens in manchen Fällen, nämlich bei den Elektroden aus Halogeniden, Oxyden und bei Selen — an, daß die lichtelektrische Wirkung die Ursache des Becquereleffektes 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 × 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 Becquereleffekt, 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:

$$Pt \mid \text{Lösung} \mid BiO_2 + Bi_2O_3.$$

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 Hilfselektrode 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 ensprechend 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 Elektrodenpotentials 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, sodaß 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 frei gewordene 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 Lichteffekt 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 haupssächlich 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 3.10^{-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 $m\mu$ 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-

chenschicht 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.

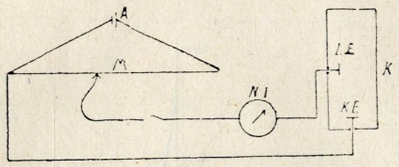


Fig. 1.

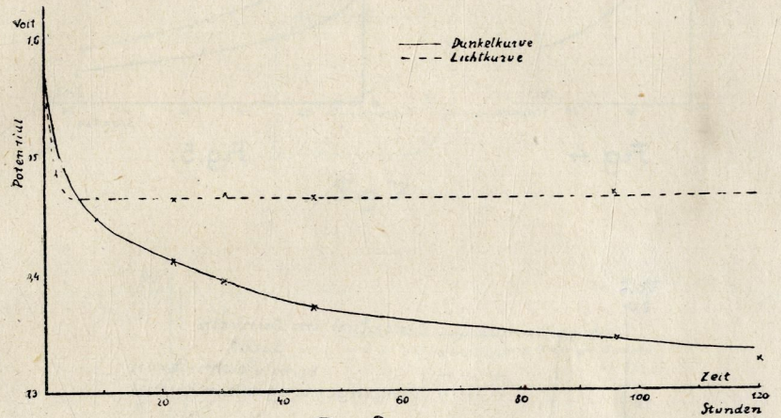


Fig. 2.

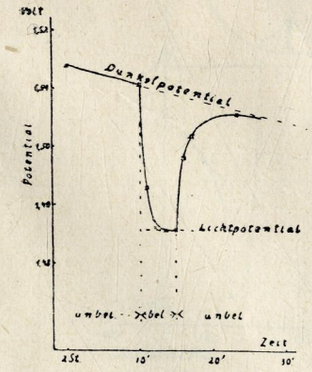


Fig. 3a.

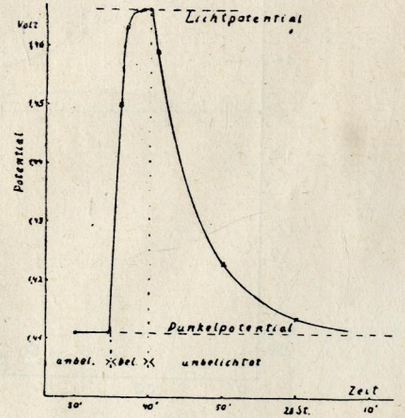


Fig. 3b.

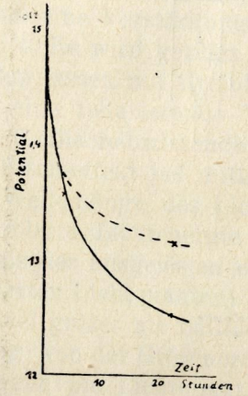


Fig. 4.

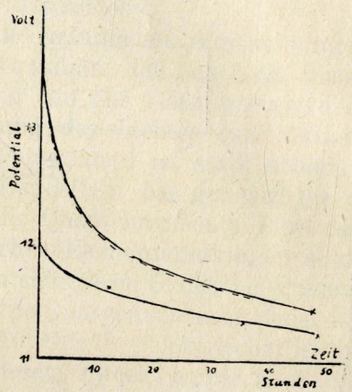


Fig. 5.

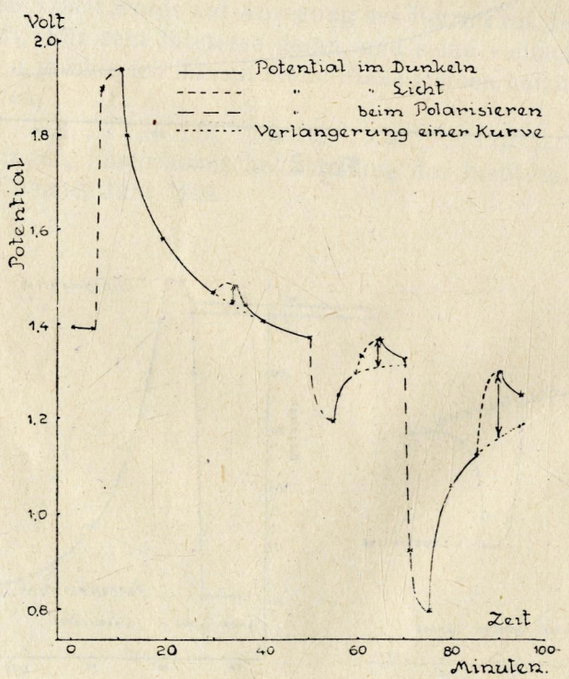


Fig. 6.

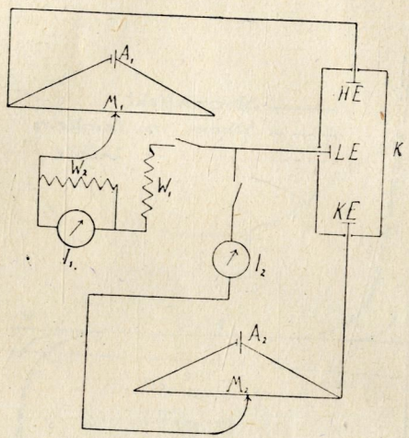


Fig. 7.

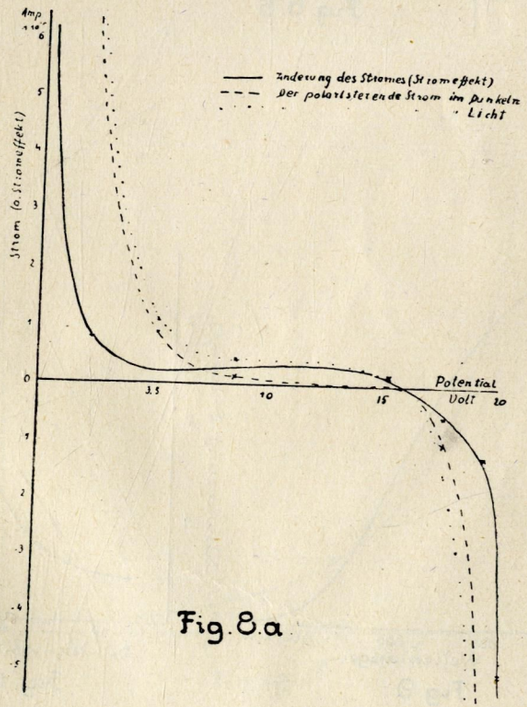


Fig. 8.a

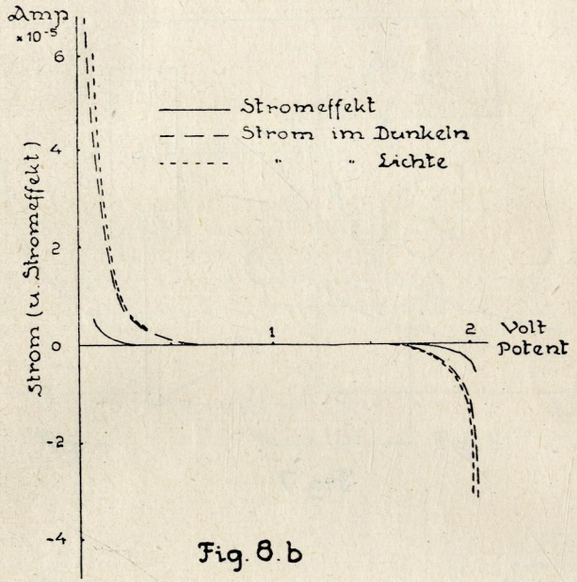


Fig. 8.b

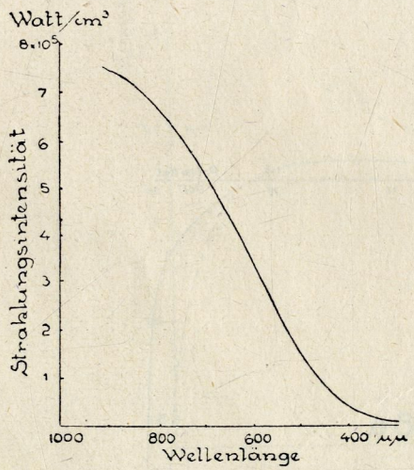


Fig. 9

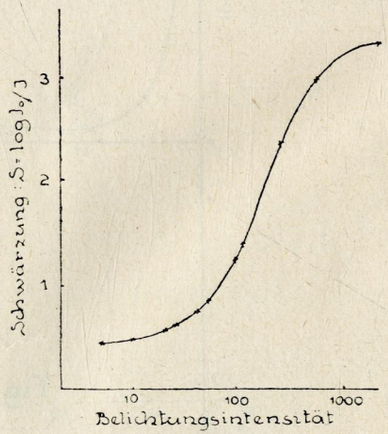


Fig. 10.

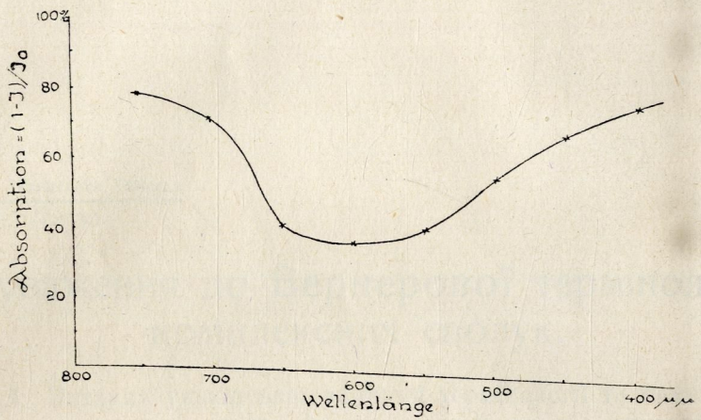


Fig. 11.

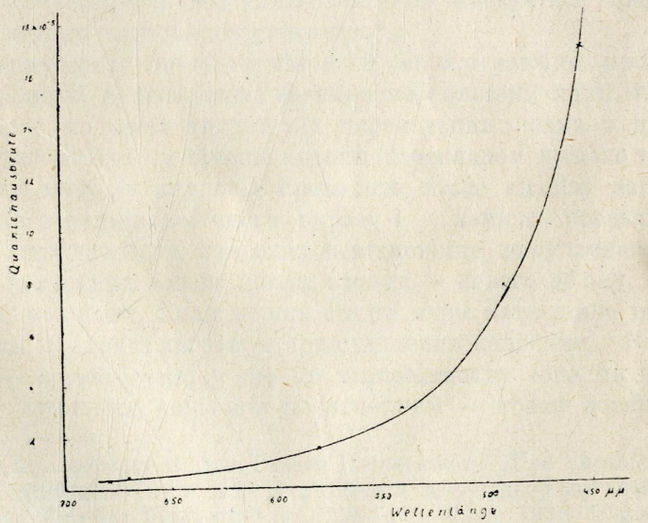


Fig. 12.

Др. Микола Вікул
(Прага).

Зауваження до Вернерової термінології комплексних сполук.

1. Питання української хемічної термінології та номенклятури 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 спеціяльна українська література, присв'ячена зазначеній справі[1]), 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 загальноприйнятого термінологічного виразу і — замісць 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, хиба що переписати своїми літерами, з'українізувавши закінчення слова. І це тим лекше 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 спеціяльного терміна, може швидко „постарітись" і різко вражати сучасного фаховця присмаком архаїчности. Дозволимо собі навести приклад такого загально-прийнятого, без сумніву „клясичного" терміну, щоб довести його наявну „перестарілість": оксидація (oxydation) означає нині процес збільшення неґативної 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 $Fe\,Cl_2 \rightarrow Fe\,Cl_3$, $Hg_2\,Br_2 \rightarrow Hg\,Br_2$? Без посереднього містка:

$$2\,Fe\,O \rightarrow Fe_2\,O_3,\quad Hg_2\,O \rightarrow Hg\,O$$

стає мало зрозумілою і загальна формуловка процеса „окиснення" в схемі

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot},\quad Hg^{\cdot} \rightarrow Hg^{\cdot\cdot}.$$

Вже сама ґенетична 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 хльоризація чи бромізація очевидно не можуть бути тотожніми 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 процеса 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.

Пом[illegible]ємо тут досить невиразний термін „хемічний індівідуум", бо про нього писалося вже раніш[1]) 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. багацтво матеріялу сучасної фізико-хемії привело вже до видання окремої книжечки у формі словника, де подається зміст кожного фізико-хемічного терміна[2]) і таку книжку призначається для фаховців!

Здавалося, що при всіх термінологічних спробах хеміків — завжди залишалася недоторканою та свято-непорушною оригінальна і струнка термінологія A. 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 термінології[3]). В дальшім 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 валєнції" та „координаційне число", але „бракує надзвичайно важливого прикметника (adiectivum), 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 валєнціях 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." Подібради, 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. Cr. 36—38. Див. також його „Nachtrag" до попередньої праці в Nr. 16, ст. 503.

„роспросторенoї“ живої мови. Автор наводить кілька завідомо неправильних, але довший час уживаних зазначень для азоту і бору, що вважалися умовно „п'ятивартісними“ (коротший, простіщий вираз!), хоч по суті були „координаційно-чотиревартісними“ (зрозуміло, але страшенно довго!) Уживаючи нині — після праць Rosenheim'a, Böesenken'a і Hermans'a — слово „x-вартісний“ для визначення змісту „координаційне 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 валєнцій 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 діялектичним викрутасом, традиційно звиклим для хеміка старого і шкідливо-суперечним — для початкуючого!

Для виразнішого окреслення поняття про Вернерові валєнції, що мало би глибше і повніше відповідати сучасному змістові його, п. Др. Th. Steche пропонує прийняти просторове зазначення координаційного числа, виразно його „зв'язавши з поняттям „геометричного місця“. Після математичних розрахунків Straubel'a[1]) над числом атомів у першій сфері оточення центрального атому (що служить мірою максимального координаційного 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 координаційним числом 4 (6,8) знаходиться на кутах тетраедра (октаедра, куба)“[2]). Звідси — найголовніше доповнення п. Дра Th. Steche Вернерової термінології „голим пнем слова місце (Ort)“, бо в цім з'вязку 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 координаційного числа) і це цілком добре пасувало б до виразів „вартісний і вартісність“.

„Звідси я повинен внести пропозицію про введення слова „ortig (місний) з його похідними, як фаховий вираз для Вернерового поняття бічних валєнцій і координаційного числа“. Далі автор подає приклади пристосування нового терміну:

„NH_3, NH_4Cl: 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_4SiO_4, H_2SiF_6, H_2SO_4, SF_6 — сіліцій і сірка є проти кисня чотиремісними, а проти флюору — шостимісними.

K_2PtCl_4, K_2PtCl_5: двохвартісна платина є проти хльору чотиремісною, а чотиревартісна — шостимісною.

Сполуки як SO_3, $AuCl_3$, NH_3, $(CH_3)_3N$, $Fe(CN)_2$, $Co(NO_2)_3$ є „ortig ungesättigte Verbindungen (місно чи міспем 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 номенклятури 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 ріжні назви — напр. діфенільамін, метільамін (раціональні назви) і гідразін, анілін, нікотін („тривіальні“) — звертаємо за Дром Th. Steche увагу на всі три способи зазначення цих самих солей, що ні один з них не відповідає сучасним номенклятурним вимогам. Спосіб перший — уживаний при галогенових солях — полягає в доданні слова „гідрохльорід“ (-бромід і т. д.) до назви основи, отже — метільамін — гідройодід, хінінгідрохлорід, але тоді продукти реакцій 1) $(CH_3)_3N + HCl$ та 2) $(CH_3)_2NH + CH_3Cl$ мусіли би бути різні і з різними назвами, хоч ми маємо лише один тріметільамінгідрохльорід $= (CH_3)_3NHCl$.

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) гальогеналькалія: вони чомусь одержують закінчення -ат, хоч таке закінчення „означає щось, що містить кисень“ і таким чином якийсь „хінін-бром-метілят“ плутається з солями метіль-алькоголю ($CH_3 ONa$ — натріум-метілят) — зовсім іншої природи.

П. Др. Th. Steche пропонує викинути вищенаведені невідповідні до сучасного стану хемічної науки назви і формувати нову номенклятуру 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 брому дає йонову сполуку“. Для пояснення автор подає таку табличку:

Вільна основа $= R$ . . . . . хінін
$R.HCl$ . . . . . хінін*іум*-хльорід
$(RH)_2.SO_4$ . . . . . хінін*іум*-сульфат
$R.BH_3.B_2$ . . . . . хінінметіліумбромід.

3. Зреферована тут праця п. Дра 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 номенклятури.

Якщо, порівнюючи модерна термінологія Вернера показує в дечім ознаки неповноти і перестарілости та вимагає доповнень і поправок, то тим більше обережности й уваги треба виявити до ще старших термінологічних виразів, залишених нам яко 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 прийняту хемічну термінологію, щоб повикидати з неї все перестаріле і логічно-суперечне.

Praha, 16. X. 1929. Катедра неорганічної хемії Укр. Господ. Академії в Ч.-С. Р. (Подєбради).

Ч(с)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 своїому „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 Thêbes 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:

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) гальогеналькалія: вони чомусь одержують закінчення -ат, хоч таке закінчення „означає щось, що містить кисень“ і таким чином якийсь „хінін-бром-метілят“ плутається з солями метіль-алькоголю ($CH_3 ONa$ — натріум-метілят) — зовсім іншої природи.

П. Др. Th. Steche пропонує викинути вищенаведені невідповідні до сучасного стану хемічної науки назви і формувати нову номенклятуру 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 брому дає йонову сполуку“. Для пояснення автор подає таку табличку:

Вільна основа $= R$ . . . . . хінін
$R.HCl$ . . . . . хінін*іум*-хльорід
$(RH)_2.SO_4$ . . . . . хінін*іум*-сульфат
$R.BH_3.B_2$ . . . . . хінінметіліумбромід.

3. Зреферована тут праця п. Дра 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 номенклятури.

Якщо, порівнюючи модерна термінологія Вернера показує в дечім ознаки неповноти і перестарілости та вимагає доповнень і поправок, то тим більше обережности й уваги треба виявити до ще старших термінологічних виразів, залишених нам яко 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 прийняту хемічну термінологію, щоб повикидати з неї все перестаріле і логічно-суперечне.

Praha, 16. X. 1929. Катедра неорганічної хемії Укр. Господ. Академії в Ч.-С. Р. (Подєбради).

Ч(с)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 своїому „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 Thêbes 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 принцип валентности, що відограє надзвичайно велику ролю 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 стрункy 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. Менделеєвський 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 елементу, а запроваджує стару аптичну назву. Далі ухвалено для кисневих кислот уживати закінчення „ова", а для безкисневих „на" ($H_2\ SO_4$ сульфатова кислота, HCl хлорідна 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 висловилась 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 матеріял до конференції, поставилась з надто великим пієтетом до міжнародньої номенклятури, що існує, й тому її залишили майже без змін зовсім з її жахливим сінонімізмом.

Із змін, зроблених на конференції, треба пригадати, як дуже доцільну, ухвалу називати спирти, що мають декілька гідроксілів 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 порядкові, що й у статті д-ра Р. Цегельського.

І. 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 своїому підручнику, що я готую його до друку, я викреслив „живе срібло" й вставив „ртуть". Але я зовсім не можу погодитись із назвою елементу „вугіль" замість „вуглець". Бо вугіль це є назва одної з алотропічних форм вуглецю (діямант, 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 тривіяльні назви. Тому то, складаючи раціональні терміни, ми нічого про них не говорили. Але вони, як і всі тривіяльні 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 $Mn\ O_2$), для решти випадків консеквентніше називати оксиди за валентністю (азотVоксид 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 $Fe_2\ O_3$ за валентністю „Eisendreioxyd“, а за формулою „Dieisentrioxyd“.

Думка, що її висловлюють деякі автори, що вжиток грецьких числівників затруднює вивчення хемічної номенклятури 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 „азотоксид“ ніж „азотмоноксид“, бо коли ми не вживаємо зовсім числівників, то це значить, що всі атоми входять по одному ($NaCl$ натрійхлорід, а не монохлорід). 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 приняти принцип, ухвалений на інтернаціональному конгресі. За цею ухвалою кислоти з кількаразовою 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 „фенолевий“, „алкілевий“ замість „фенольовий“, „алькильовий“, 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 принято 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 pro 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 матеріялом 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.

Ч(с)У-3:54+54(014)

Інж. Іван 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 унормування номенклятури неорганічних сполук.

У тих спробах можна завважити два напрями — один народній, а другий міжнародній. Більшість авторів іде за міжнародньою номенклятурою і в тім напрямі пішли також рішення комісій в Києві і Харкові, та математ.-природничої секції НТШ. у Львові.

Можна погодитися з тим, що в стисло науковій літературі корисна міжнародня номенклятура, та не можна заперечити факту, що в українській мові вона незвичайно разить та що надає такій науковій мові вигляд якогось воляпіку чи кухонної латини. Найважніше однак те, що вона вправді легка до вивчення для людей, що посвячуються науці, і остаточно для людей з приблизно середнім образованням, натомісць тяжка для тих широких мас, які не мають змоги одержати відповідного підготовного образования. 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 перекручень, 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 зазначує на кождім кроці, що належить єї приноровити до духа мови кожного народа.

праці згаданих шановних авторів, так само, як словник О. Курило, могли бути для нас лише матеріялом 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.

Ч(с)У-3:54+54(014)

Інж. Іван 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 унормування номенклятури неорганічних сполук.

У тих спробах можна завважити два напрями — один народній, а другий міжнародній. Більшість авторів іде за міжнародньою номенклятурою і в тім напрямі пішли також рішення комісій в Києві і Харкові, та математ.-природничої секції НТШ. у Львові.

Можна погодитися з тим, що в стисло науковій літературі корисна міжнародня номенклятура, та не можна заперечити факту, що в українській мові вона незвичайно разить та що надає такій науковій мові вигляд якогось воляпіку чи кухонної латини. Найважніше однак те, що вона вправді легка до вивчення для людей, що посвячуються науці, і остаточно для людей з приблизно середнім образованням, натомісць тяжка для тих широких мас, які не мають змоги одержати відповідного підготовного образования. 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 перекручень, 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 зазначує на кождім кроці, що належить єї приноровити 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 ужиттю.

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 проєкти як пр. натрійхлорід[1]) на $NaCl$, німецьке Natriumchlorid (нагадується мені росийське бутєрброт, парікмахер і т. п.), коли у нас краще хлорід натрія. На мою думку таке лучення цілком злишнє. 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 „kysličnik“ (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 обовязує закінчення	*ný*	пр. K_2O	kysličnik	draselný
1 : 1	„	RO	„ „ „	*natý*	пр. CaO	„	vapenatý
2 : 3	„	R_2O_3	„ „ „	*itý*	пр. Fe_2O_3	„	železitý
1 : 2	„	RO_2	„ „ „	*ičitý*	пр. CO_2	„	uhličitý
2 : 5	„	R_2O_5	„ „ „	*ečný(ičný)*	пр. P_2O_5	„	fosforečný
1 : 3	„	RO_3	„ „ „	*ový*	пр. SO_3	„	sirový
2 : 7	„	R_2O_7	„ „ „	*istý*	пр. Mn_2O_7	„	manganistý
1 : 4	„	RO_4	„ „ „	*ičelý*	пр. OsO_4	„	osmičelý.

Основою номенклятури є лише нормальні окиси, себто ті, котрих склад не переступає найвищої форми, даної місцем, що його занимає первень в періодичнім укладі. Так отже пр. BaO_2 не підходить під повищу засаду. Окиси багатші в кисень, чим нормальні, це пероксиди. Їх означують 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 kysličnik sirový, отже H_2SO_4 kyselina sírová;
$Ca(OH)_2 - H_2O = CaO$.
CaO kysličnik 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 kysličnik železnatý, CO_2 kysličnik uhličitý
отже $FeCO_3$ uhličitan železnatý.

У солей без кисня зміняється 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 kysličnik 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 kysličnik arsenitý, отже As_2S_3 sírnik arsenitý.

У випадках, де окис первня, о який розходиться, незнаний, 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 стає ясною основа чеської номенклятури. Не беруся подавати проєкту в тім напрямі, але думаю, що при великім багацтві нашої мови в наростки, не є виключене, що і у нас можна би на тій самій основі витворити послідовну номенклятуру. Була би вона при тім народня і напевно менше разяча, чим цілковито чужі слова міжнародньої номенклятури.

Київська комісія[1]) оперлася при творенні свого проєкту виключно на постановах німецької номенклятурної комісії з р. 1925, не узгляднюючи 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 проєкти 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 невтральних, порішила сейчас спочатку повести дальше працю над управильненням хемічної номенклятури, яку започаткувала ще перед війною Міжнародня Ассоціяція хемічних товариств. Працю ведуть окремі комісії для реформи анорганічної, органічної і біологічної хемічної номенклятури. Висліди нарад комісії для реформи анорганічної хемічної номеклятури були на основі рішення V-ої конференції Унії в Копенгазі (1924 р.) зібрані проф. M. Delépine-ом в рапорті і остаточно дискутовані та прийняті на конференції комісії в Парижі (1925 р.), а відтак на VII-ій конференції Унії в Washington-і (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 слідуючі:[2])

1. Відносно порядкування в таблицях і індексах,

[1]) Звіт номенклятурної комісії хемічного відділу київського Товариства Природознавців. Записки київ. 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 помочі 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 першім місці назву металю або позитивної групи, а на другім місці неґативну 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. $FeCl_2$ написане Eisen-II-chlorid, вимовлене Eisenzweichlorid; франц. написане 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 і. Пр. $BaCl_2$ Barium chlorid, Chlorure de baryum.

Крім цього способу означування сполук допускається назву, описуючу взір (стехіометрично). Пр. Sb_2S_3 написане 3-sulfure de 2-antimoine, перечитане: trisulfure diantimoine. Спосіб цей вигідний головно в індексах.

3. Відносно писання взорів належить писати части взору в тім порядку, в якім їх вимовляють в назві. Отже романські народи, вимовляючи на першім місці аніон, будуть його писати також на першім місці.

Пр. sulfate de potassium SO_4K_2
acide chlorhydrique ClH
hydroxyde de sodium $HONa$.

На відворот англійські і германські народи, вимовляючи на першім місці катіон, будуть його писали на першім місці.

Пр. Zinc sulfate, Zinksulfat $ZnSO_4$
Copper chlorid, Kupferchlorid $CuCl_2$

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, руго 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 приноровити 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“ замісць давнішого „bibasique“. Навідворот про основи будеться говорити, як про „mono-, bi-, tri-basique“.

7. Відносно води в сполуках рішено, що слово „hydroxyde“ має бути задержане для сполук, які мають в собі OH, пр. $Ba(OH)_2$, l'hydroxyde de baryum, а слово „hydrate“ для сполук, які мають в собі H_2O, пр. $Cl_2 + 10H_2O$.

Дальші рішення відносяться до назв сполук комплєксних 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 одностайність. 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 „валєнтність“ а „вартісність“, не „оксід“ а „окис“ і т. і. Взагалі наші філологи чи спільні комісії хеміків з філологами повинні подбати про підбір чи „укования“ таких слів згідних з духом мови. Побоюватися т. зв. „кования“ 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), „непорушні 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 дається 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 зазначив[1]), належало би передовсім вибрати готовий вже термінологічний матеріял, розкинений по словарях української мови, технічних творах та статтях в журналах та етнографічних збірниках. Відтак зібрати серед народу термінологічні назви, головно по промислових центрах (Донбас і і.). Так зібраний матеріял належало б передискутувати на засіданнях відповідних комісій та видати як матеріял.

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 західньої 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 західніх народів.

Вище наведена праця дасть нам дуже мало матеріялу, бо в технічній практиці уживають так робітники як і техніки 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 прийдеться творити. Це творення слів належати ме до спільних комісій, зложених з хеміків та філологів.

Буде це праця незвичайно тяжка, але при відповіднім зорганізованні і коштах далося 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.

Номенклятура неорганічної хемії.

Тому, що цілковито чужі слова незвичайно тяжко вкорінюються в звичайній мові (головно у людей з нижчою освітою) і можуть довести до перекручень, належить для популяризації хемії, для шкіл нижчого і середнього типу та для промислової 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.

[1]) Зорганізування праці над зібранням технічної термінології. Технічні Вісти. Львів, р. I, 1925, ч. 10—12, стр. 79.

Назви первнів. Народні назви.

На мій погляд належало б цілковито закинути закінчення „іум“ (баріюм) 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 баріюм-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.

Замісць „крем“ на означення *Si* можна би ужити утвореного подібно як вуглець — „кремець“.

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 міжнародньою хемічною унією — римськими цифрами. Назви і наростки кислот і неґативної части солей треба творити так, щоби назва по можности не була чужа, наростки відповідали духові української мови та у переведенню номенклятури 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 ступень прикмети, а не нижчий.

Щоби номенклятура 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 части 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 методою 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 міжнародного, 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 „гідроксід“.

Відносно Харківських рішень з р. 1927 [1]) то інтересно було би знати їхні мотиви, бо дивним є, що вови 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 давного способу означування вартісности катйону через букви, бо в цілому світі принимають тепер означування вартісности римськими цифрами, отже не уживати залізіхльорід, залізохльорід, а хльорід III-заліза, хльорід II-заліза.

Нема причини уживати слова „пероксидот“, коли старе „пероксід“ вже прийнялося, воно коротше і всюда уживається.

Дифференціяція кисневих і безкисневих кислот через ріжні закінчення *-ова* і *-на* злишня, бо ця дифференціяція міститься вже в попереднім наростку для кисневих *-іт*, *-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 моїому рефераті я не торкаю, бо вона буде предметом спеціяльного реферату.

Було би бажаним, щоби мої думки викликали дискусію і довели до управильнення 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 інженірів, який має відбутися зимою 1930 р., а відтак необхідно відбути у цій справі спільну конференцію чи з'їзд хеміків з усіх частин нашої землі.

Назви первнів [1]).

Ac актин	*Ge* ґерман	*Pt* плятина
Ag срібло	*H* водень	*Ra* рад
Al алюмін	*He* гель	*Rb* рубід
Ar арґон	*Hf* гафній	*Rh* род
As арсен	*Hg* ртуть	*Ru* рутен
Au золото	*Ho* гольм	*S* сірка
B бор	*In* інд	*Sb* антимон
Ba бар	*Ir* ірід	*Sc* сканд
Be берилій	*J* йод	*Se* селєн
Bi бізмут	*K* потас, калій	*Si* сіліцій
Br бром	*Kr* криптон	*Sm* самар
C вуглець [2])	*La* лянтан	*Sn* цина
Ca вапень, кальцій	*Li* літ	*Sr* стронт
Cd кадм	*Mg* магнезій	*Ta* танталь
Ce цер	*Mn* манган	*Tb* терб
Cl хльор	*Mo* молібден	*Te* телюр
Co кобальт	*N* азот	*Th* тор
Cp касіоп	*Na* сод, натрій	*Ti* титан
Cr хром	*Nb* ніоб	*Tl* таль
Cs цес	*Nd* неодим	*Tu* туль
Cu мідь	*Ne* неон	*U* уран
Dy діспрос	*Ni* нікель	*V* ванад
Em=*Nt* еманація, нітон	*O* кисень	*W* вольфрам
	Os осм	*X* ксенон
Er ерб	*P* фосфор	*Y* ітр
Eu европ	*Pa* протактин	*Yb* ітерб
F флюор	*Pb* олово	*Zn* цинк
Fe залізо	*Po* польон	*Zr* циркон
Ga ґаль	*Pd* паляд	
Gd ґадолін	*Pr* празеодим	

[1]) Виказ первнів після звіту IX німецької комісії для атомових тягарів з р. 1929.

[2]) Мат.-прир.-лік. Секція Наук. Тов-а ім. Шевч., рішила на засіданні з дня 15. квітня 1930 р. впровадити 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 ціли опублікування її у найближчому випуску Збірника Секції. В цій статті нав'язав він до мойого реферату, поміщеного на ту саму тему у XXVII випуску Збірника, дав короткий нарис історії европейської хемічної номенклятури, згадав про праці Міжнароднього Хемічного Конгресу, що відбувся у Варшаві 1927 р., Менделеевського з'їзду російських хеміків з 1928 р. та наради хеміків у Харкові при Народнім Комісаріяті Освіти з 1927 р., обговорив подрібно думки, висловлені в мойому рефераті, та навів ряд своїх предложень. 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 зладити 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 номенклятурної хемічної комісії в Подєбрадах в Ч.-С. Р.“[1]). Нарадам у Подєбрадах проводив нестор українських хеміків академік др. Іван Горбачевський,

[1]) Протокол засідання номенклятурної хемічної Комісії, що відбулося 4-го січня 1928 р. в авдиторії 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. Заразом піднято думку видати словник української хемічної термінології, що обнимав би: 1) латинську назву, 2) формулу, 3) міжнародню назву, пристосовану до нової української номенклятури, 4) національну українську назву і 5) народню (вульґарну) назву. Матеріял для цього словника, як довідуємося з „Протоколу", вже готовий в неопублікованому підручнику п. Акад. І. Горбачевського по неорганічній хемії. Статті проф. А. Семенцова і інж. І. Кандяка надруковані в отсім Збірнику.

Вкінці подаю подрібний спис рішень Секції та назв первнів, прийнятих Секцією:

1. Необхідно стреміти до усталення народньої номенклятури для нижчих шкіл, учительських семинарів, народніх публікацій та практичного життя; для наукових праць, у вищих школах та у вищих клясах гімназій прийняти міжнародню термінологію.

2. Назви первнів предкладаються 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 *хльорід натрія*, а не *натрійхльорід*.

4. Давний спосіб означування вартісности катіону при помочи букв „і" та „о" (ferr*i*, ferr*o*) закинути, а уживати для цеї мети виключно методи, ухваленої Київською Комісією, отже *хльорід III-заліза* (тривартісного заліза), *хльорід II-заліза* (двовартісного заліза), а не *залізіхльорід, залізохльорід*.

5. Закинути назву меркурій, а прийняти ртуть.

6. Лишити *„пероксід"*, закинути „пероксідот".

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, -іт, -атова, -ат, -ідова, -ід згл. -инова, -ин, -анова, -ан, -акова, -ак, причім закінчення -ідова, -ід згл. -акова, -ак мається уживати 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 міди		згл.	сірчан міди	
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 *моно*валентної міді, а не оксід *одно*валентної міді.

Д. Мордухай-Болтовський
Ростів н/Д.

Про українську та білоруську математичну термінологію в зв'язку з історією російської.[1]

§. 1. Опрацювання термінології українською та білоруською мовами[2]) 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 розвиненою 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, заміняючи 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. Калинович. Словнік математичної термінології. (Проєкт.) Ч. І. Термінологія чистої математики, ДВУ, 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: Киричинскій. Математическій словарь, Кіевъ, 1914.

зручний і потім його виправляли інші[1]). Систематичного, колегіяльного обміркування термінів не було. Що до цього — і українська, і білоруська наука є в кращих умовах, — працю провадили систематично в науково-термінологічних комісіях[2]), що в них брали участь як математики, так і особи добре обізнані з мовами українською та білоруською[3]), 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 матеріял для виправлення в російській.

Професор Щербина[4]) 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 хиби, 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 Курило. У розробці білоруської — математики: Круталевич, Дыдырко, Гадыцки-Цвірко та інші, філолог Лесік, літератор Міцкевич.

[4]) Проф. Щербина. Терміни елементарн. математики.

[5]) В елементарних підручниках поверхни = величині поверхні. У Поссе (Курс диффер. и интегральн. исчисления) і у Рощина (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 асоціяції, зводиться на те саме. Цю вимогу я зватиму вимогою відповідности 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 *мнимое*[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 хемії)[2]). Яскравим прикладом зайвого користування чужоземними коренями є *детермінант*[3]), що він за моєї пам'яти 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; Краєвич каже *мнимыя величины* (стор. 84); Кирпіч., 128.

Уявне число стає комплексним з часів Коші та Ґавсса.

Другий приклад: перетворення *коренной* (див. Воцеховський) величини в *иррациональную*.

[2]) Наприклад: хлориста, хлорнувата, хлорноватиста кислоти.

[3]) Шапошниковъ. Теорія *детерминантовъ*.

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 зазначена 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 життьовій мові зі змістом, який дуже відхиляється від його звичайного змісту. Не можна звати Аритметику 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 розвязку.

Замісць *тождественный* раніше вживали слово *одинаковый*[1]) Звичайно тут потрібно було зробити поправку.

Вирази $x^2 - 2x$ та $x^2 - 2x$ *одинаковы,* але

$$2x^2 - x^2 - x - x \quad \text{та} \quad x^2 - 2x$$

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 тотожній[2]) 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, замісць попередніх невдалих. Ці терміни українській та білоруській термінологіям довелося взяти без зміни.

В старовинних російських підручниках замісць слова *об'єм* вживали *толщина*, або *толстота*[4]); кожне з цих останніх є вже тим невдале, що воно разом вживається в розумінні одного з ви-

---

[1]) Безу. Полный 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'ём*, 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'явилось, і довго вживався термін *число ломанное*[2]) (переклад numerus fractus, fractum); цей термін виявився непридатний для альгебричних дробів та, звичайно, мусив стати як цілком непридатний для дробу $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}$. У Муравйова 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 вживає 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 українізації 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 *стороны*[6]). Але його довелося замінити цим останнім словом, надавши йому нового розуміння. Слово *сторона* означало раніше *направление*, 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]) Муравьевъ; Словн., 675; Слоўн., 518.

[3]) Паульсонъ. Арифметика по системе Грубе, Москва, 1884, ст. 298; Кирич., 58.

[4]) Кониський. Арихметика, Полтава, 1907.

[5]) Слоўн., 518.

[6]) Румовскій. Сокр. Матем., СПБ, 1760.

Трикутник з двома рівними боками зветься не рівнобічний, а рівнораменний тому, що бік вживався, коли робився цей термін, у розумінні *стороны*, й довелося взяти рамена замість боків.

Эвклидъ-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 — *стороны*).

Терміни: український бік[1]) та білоруський *бок*[2]) 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 двоє понять: *B* та *C*.

Так, російське *чертеж* передається білоруською мовою, як *рысунок*[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 — об'емное*. 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 двума 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 (граница, в розумінні д'Алямбертовому)[6]).

---

[1]) Словн., 76 a. [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 предплов“, Изв. С. К. Г. У., т. III (XV), 1928.

Білоруська термінологія робить *границу — мяжой*[1]), а *предел — граніцей*[2]). Так само робить й українська. Хиба 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 є українське слово осередок[4]) (і друге слово, що не прийнято словником, але, мабуть, буде ще краще — середоточка), замість *центра*. Але я гадаю, що й цей останній термін теж слід би було використати ще трохи інакше, щоб виразити два почасти відмінні поняття, які має слово *центр* у російській термінології. А саме, *центр* є, найперше, як істотня точка фігури, що ми її розуміємо, так би мовити, серединою (і на російській мові її слід би було назвати *средоточием*, або краще — *средоточкой*): такий є *центр* кривої, як *центр симметрии*, що він буває не у всіх альгебричних кривих[5]), *центр*, як точка перетину середньоаритметичних осей систем рівнобіжних дотичних[6]), *центр тяжести, среднеарифметический центр* (системи точок) і т. інше[7]). Але *центр* розуміють ще, як основну точку в якійсь геометричній операції: центр проэкции, центр инверсии і т. ін.[8]).

Можна для першої точки залишити термін український середоточка, а для другої вжити *центр*. Для *центральной* лінії, як *линии центров*, український словник подає термін осередкова лінія, але, здається, не встановлено терміна для *центральной* 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]) Словн., 1743.

[5]) Lucas. Études analytiques des courbes planes, Paris, 1861. Подано загальне означення *центральной* точки та *центра*. Кирич., 241.

[6]) Д. Болтовской. Две теоремы относ. к алгебр. кривым. Прот. Об. Ест. при Варшавск. Универс., 1910.

[7]) Наприклад, Д. Мордухай-Болтовской. Курс Аналитич. Геометрии (литогр.).

[8]) Див., напр., Papelier. Les éxercices 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 *степени* довго вживали слово *возвышение.*[1])

Цікава історія слова *уравнение.*

Воно народжується не відразу. Спочатку маємо *екваціюю*[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 бажають 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 Гурьева, 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 *выражения* український словник дуже вдало бере вираз[1]), тоді як де-хто вживає слово вираження[2]), який краще залишити для дії. Білоруський слоўнік іде за цим прикладом: замість російського *выражения* 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: *вершины гор* теж тільки згори, але, 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 *вертикальный угол* (де тут *вертикаль?*), та утворений за зразком російського білоруський *вэртыкальны*[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 *чны* перед суфіксом *ческий*, але інколи трудно визначити, як переробити російське слово так, щоб воно стало українським.

Раніше, ніж зупинитися на все таки невдалому термінові переміна[9]), українська термінологія пробує комутацію[10]), перестав ку.

---

[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 приймен ники, що їх вживають тепер у білоруській мові, раніше як раз саме вживали і в російській. На початку XIX століття казали[2]): *выключить*, а не *исключить* *x*, — в слоўник'у стоїть теж *выключаць*[3]), *выключэньне*[4]). Але тут така заміна є цілком підставна, бо через фонетичні особливості білоруської мови у них не вживається приймен них *из*.

§ 5. Ще раз повторюю, що потрібно твердо додержувати національне правило, подане професором Щербиною. Такі чудні та важкі терміни, як *перпендикуляр*, *параллелограмм*, *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* нормаль[5]). 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 біло уська термінології спершу вживали *простопад*[6]). Цей термін є далеко кращий за *перпендикуляр*. Але тут дефект є той, що корінь *пад* 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 *пэрпэндыкуляру*[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. Бюгшенс у теорії визначників приймає за перестановку двох елементів термін *транспозиция* (=перестановление), Кирич., 161.

[2]) Кирич., 76. у Гурьева, 1811, стоїть *изключение*. [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 невиправлених дефектів. Я вкажу на один термін, що він на щастя не перейшов ні до української, ні до білоруської термінології,—це równoważność[1]), що вживається і в розумінні *равновеликости*, і в розумінні *логической эквивалентности*. Білоруська термінологія бере російський термін роўнавялікасьць[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 відхилятися 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 *перпедикуляр* словом слав'янського кореня, то зовсім інакше гадаємо про *диаметр*, замість якого і тепер вживають старе слово *поперечник*, що їм користуються в іншому загальнішому розумінні. В загальнішому розумінні діяметр *(διαμέτρος)* вживає й Евклід, кажучи про діяметр не тільки кола, а й рівнобіжника, уявляючи собі те, що ми звемо *диагональю*[8]). Петрушевський[9]), переклавши *диаметр — поперечник*, цим словом означає косину рівнобіжника.

Тому, що немає іншого слова, як поперечник для *диаметра* кола, слід залишити цей чужоземний термін. В українській

[1]) Див., напр., Zagadnienia dotyczące geometrji 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 Гурьйовим, 1811, *диагоналия.*

[9]) Евклидовыхъ началъ восемь книгъ. Пр. Петрушевскаго, СПБ, 1819.

мові краще користуватись цим словом, ніж проміром[1]). Білоруський слоўник взагалі менше боїться чужоземних слів і бере диямэтр[2]).

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 $^3/_5 \times 5 = 3$, то $\frac{3}{5}$ та 5 не можна назвати *делителями* трьох, але це фактори добутку $\frac{3}{5} \times 5$. Колись вживали слово *производители*[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 множнік[7]) та сумножнік, — 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 заміняти 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 пэрымэтре[8]).

Тут до речи 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]) Слеўн., 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 кола[3]), вживаючи слово коло[4]) для *окружности* в Евклідовім розумінні. Що цей термін є кращий від російського, можна бачити з таких виразів:

Коло велике[5]) — *большой круг* (тут *круг* стоїть замість *окружности*); коло кривини[6]) 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 *извнутри, из центра*[9]). Тому кажуть: *не шаровая, а сферическая* Тригонометрія[10]). Через цю різницю в значеннях *шара* та *сфери* і українська, і білоруська мови повинні мати два терміни, що їм би відповідали.

Українська куля[11]) є ширше за білоруське *галя*[12]) (що вже означає камінь кулистої форми).

§ 6. До поданого в § 3 прикладу порушення взаємно однозначної відповідности між словом та означуваним об'єктом, до-

---

[1]) Рядом з довжиною обвіду кола кажуть „відношення обводу кола до діяметру“, напр.: Бос и Ребьер, 1892. У Кисельова термінологія є бездоганна.

[2]) Андреевъ. — Аналитическая Геометрія. Синцов (1922) визнає *круг* та *окружность* за синоніми. Горячев (1918) вживає тільки *окружность*.

[3]) Словн., 1637. [4]) Словн., 1020; польське koło. [5]) Словн., 1021.

[6]) Словн., 1027. [7]) Слоўн., 1061. [8]) Слоўн., 1473.

[9]) Кирич., 215.

[10]) Див. *Элементы Геометріи Лежандра*, 1879. У польській мові замість *сферический* — kulisty.

[11]) Словн., 1239; польське kula.

[12]) Слоўн., 3483 (також сфера).

дамо ще про таке дуже характерне походження. Інколи одним словом означають і *понятие*, і *символ*, що його означає. Саме так вживається російського слова *корень*[1]). *Корень* означає і $\sqrt{\ }$, і 12, як результат певної дії над 144. Кажуть „*извлечь корень*“[2]), хоч краще сказати „*найти корень*“. Як що згадаємо, що слово *корень* ще вживають в розумінні числа, яке справджує дане рівнання[3]), то побачимо, що тут потрібна серйозна реформа. Раніше вживали чужоземне слово *радикс*[4]) в другому з згадуваних значінь, — слово того ж кореня, що й радикал[5]), який тепер ми вживаємо як раз саме в розумінні символа, і цей зміст потрібно за ним остаточно закріпити.

В українській термінології правильно розрізняють корінь[6]) (в першому значенні) та розвязка рівнання[7]). В білоруській термінології є та ж хиба, що і в російській: *корань квадратны*[8]) та *корань раўнаньня*[9]).

В інших випадках подвійність значінь буває від зазначення одним словом результата визначеної кількости 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 степени*. Кажуть „*уравнение второй степени*“[11]); в останньому випадку, здається, правильніше сказати „*второго порядка*“[12]), але порадок ще вживають і в іншому значенні, — наприклад, в диференціяльних рівнаннях порядок визначають вищою похідною, що в нього входить так, що, кажучи про диференціяльне рівнання, доводиться вживати *степень* в згаданому тільки що небажаному змісті. Залишається ще слово *род*[13]), але в теорії альгебричних кривих він має певне спеціяльне 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]) Слоўн., 961.

[9]) Слоўн., 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 спеціяльний зміст.

Український словник зупиняється на степені[2]), хоч дехто вживає ступінь; для *показателя степени* вживається не одно слово, як це було б бажано, але дословний переклад російського складного терміна—покажчик степеня[3]). Порядок[4]) 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 означуваним 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 *определить* об'єкт.

За Евклідом[6]), трикутник та інші плоскі фігури, що є частини площі, обмежені замкненими лініями, визначаються встановленням їх *границ*. На думку Спінози[7]), все скінчене визначається шляхом обмеження нескінченного, і на такій самій точці зору стоїть також сучасне логістичне учіння про число[8]), 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, *значение* вживають інколи й у звичайному розумінні; воно наче б то підходить до поняття *определение*. Кажуть, наприклад, *„об'ясните значение ваших слов"*. Але, як вдуматися в цю фразу, то побачимо, що тут мова йде не про

---

[1]) Reye. — Geometrie der Lage. Ващенко-Захарченко. — Проэктивная Геометрия.

[2]) Словн., 2871.

[3]) Словн., 2219.

[4]) Словн., 2147.

[5]) Слоўн., 2715.

[6]) Див. Евклідові означіння в *началах* для фігури *(σχῆμα)*—14-те; кола 16-те, потім означіння 20—24, 30—31. Про геометр. означіння див. Schoten. — Inhalt und Methode des räum. Unterricht. Teubner, Leipzig.

[7]) Етика Спінози.

[8]) Кутюра. — Принципы математики. Russell. — Einführung in die mathem. Philosophie, München, 1923.

[9]) Див. Аналитики Аристотеля.

реальне означення[1]), — тут мають на оці тільки недостатнє виявлення відповідности між якимсь предметом та його словесним знаком. *Значение* змінного теж розуміється у такому змісті: *x* може *означать:* 1, 2, 3, 4, 5; оце все, що ми ним *обозначаем*. Але я тут мушу все таки підкреслити, що в обох випадках мова йде не за *знак*, а за *означаемое*, через що краще було б казати не *значеніе*, а *обозначаемое*. Термін цей ніби підкреслює формальний погляд на змінне, що його уявляємо, як знак, симбол множини, хоч і усталеної тепер в науці, але що вона не приймається на початку вивчення математики, коли не можна обійтися без інтуіції, 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 *азначоньне* 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 *определить* 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: *определить корни*[4]). Це, звичайно, дуже погано; від цього виразу потрібно відмовитись. Словник перекладає *определить* 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 płaszczyzna. 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: Bonnel.— Essai sur les déf. géomet., 1870.

[2]) Словн., 102; з польської: wartość.

[3]) Словн., 188.

[4]) Також і на українській мові.

[5]) У Гурьйова, 1811, замість *плоскости* взято *прямая поверхность*.

[6]) Словн., 1998.

[7]) *Плоская поверхность.* — Безу, 1801.

не треба вважати за площу Слово *равний* є краще. *Равнина* як протилежність гірській місцевості, наводить до представлення площі. *Ровный* є 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 *роўница*[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 *кошении*; воно являє собою збіг елементів дотичних кривих[5]), 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 траєкорії. Крива дотикається до іншої кривої, чи *натыкается* на якусь перепону[6]).

Корінь *кос*, *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* є кращий, ніж білоруський *набліжальная*[9]); те, що *подходящая дробь* $\frac{P}{Q}$ є найближча до числа з дробів зі знаменником не більшим від Q, —

[1]) Слоўн., 1747.

[2]) Раніше вживалось слово *прикасание*.

[3]) Словн., 663.

[4]) Слоўн., 811; очевидячки, той самий дефект у польському styczność.

[5]) Звичайно, у основі лежить уявління 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 (Develloрement u. sur la partie el. de Géom.)

Про *касание*, як *натыкание* 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 теоремою[1]). Українська термінологія бере теж слово, що й білоруська, але що наближений дріб[2]) 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 донауковому 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 *направления*[9]) раніше, ніж поняття простої, та розглядати прості рівнобіжні, як однаково направлені; тоді можна було б слово з коренем *направление*, — українське — напрям[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 Эвклида*, означення.
Кирич., 160.
Критику Евклідових означінь див. у Рамуса, — Geometriae Libri XXVII. Basileae, 1569. Scholarum mathematicarum Libri unus et trig.
[7]) D. M., — Болтовской. Философско-мате-матические идеи XVII в., Изв. Донского Университ. за 1919 р.
[8]) Словн., 2570; польське — równoległy.
[9]) То-б-то з *делательним* елементом.
[10]) Словн., 2570.
[11]) Див. напр., Delboeuf — Prol. de Geométrie 1860.
[12]) Словн., 1548.

§ 8. Наостанку вкажу на дві трудні проблеми, що стосуються до термінів, з поданими для них розвязками. 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 $\frac{120}{600}$ до $\frac{1}{5}$ справді укорочує дріб, але перехід від $\frac{6}{9}$ до $\frac{2}{3}$ цього не дає. До того ж, цей термін займає якійсь хиткий стан, — ним означається також і спрощення рівности 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 випадком[3]). Для *сокращения дроби* добирає слово спрощення[4]) (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 відносне[6]), *лік адносны*[7]). Російський термін *отрицательный* є невдалий тому, що він каже про *отрицание*, про знимання величини, тоді, як мова має йти або про *положение противоположеных*, 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]) Кирич, 209.

[2]) Цей термін розуміють подвійно: $3x + a - a = 2x + b$ ($\boldsymbol{a}$ з $-\boldsymbol{a}$ зникає) та $3x + a = 2x + b + a$ ($\boldsymbol{a}$ зникає з $\boldsymbol{a}$).

[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 розвиненої у XVIII столітті.

від'ємним, цеб-то намагалися встановити ту точку зору, яка цього часу є зовсім неприпустима[1]). 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 замісць цього терміну є *дадатная*[2]), що ним певно висувається операційна точка зору, в методичному відношенні тепер визнається гірше за кількісну; такий же термін, додатній[3]), 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'ємний[5]) та негативний. В першому з українських термінів додержано також операційної точки зору тому, що віднімати[6]) є на російській мові *вычитать*; другий змістом збігається з *отрицательным* (nego — *отрицаю*), хоч і в другому вжитку дуже відхиляється від початкового розуміння, в бік якісної протилежности.

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 *противоположеный* через *процилежны*[9]), але такий переклад стосується тільки до геометрично-протилежного. Український словник, поруч з протилежний[10]), подає ще термін противний[11]).

---

[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 мови: przeciwległy.

[11]) Словн., 2452.