

WITOLD BRONIEWSKI.

ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY ZMIANĄ OPORU ELEKTRYCZNEGO I ROZSZERZALNOŚCIĄ METALI JEDNOATOMOWYCH.

(RELATIONS ENTRE LA VARIATION DE LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE
ET LA DILATATION DES MÉTAUX MONOATOMIQUES).

Zjawisko, odkryte przez Matteucci'ego i potwierdzone przez De la Rive'a¹⁾, że podczas topienia opór elektryczny zmniejsza się u metali, które się kurczą (Bi, Sb) i wzrasta u tych, które się rozszerzają, nasunęło mi myśl, że pomiędzy rozszerzalnością i zmianą oporu powinna istnieć bliska zależność.

Wobec tego, że co do rozszerzalności znalazłem tylko materiały surowy, musiałem go usystematyzować; stanowi to pierwszą część mojej pracy.

Związki uzyskane pozwalają mi przejść w drugiej części do zależności pomiędzy rozszerzalnością i zmianą oporu elektrycznego.

Trzecia część poświęcona jest określeniu granic, w których wyprowadzone wzory dają się stosować.

Część czwarta zawiera bibliografię prac nad oporem właściwym i nad zmianą oporu elektrycznego metali czystych.

I. Rozszerzalność.

Zmiana współczynnika rozszerzalności.—Zależność pomiędzy rozszerzalnością, objętością atomową i topliwością.—Zmiana objętości podczas topienia.—Ciepło utajone topienia.—Zmiana temperatury topienia pod wpływem ciśnienia.

Wzór doświadczalny na zmianę współczynnika rozszerzalności $\alpha_t = \alpha_0 + \alpha' t$ przedstawić możemy pod postacią

$$(1) \quad \alpha_t = \alpha_0 (1 + Kt),$$

¹⁾ Matteucci, C. R. 40—341—1855; De la Rive, C. R. 56—698—1863.

wyprowadzając α_0 za nawias, mamy $K = \frac{\alpha'}{\alpha_0}$.

Przekształćmy ten wzór (1), zastępując temperaturę zwykłą (t) przez temperaturę bezwzględną $T = T_0 + t$ oraz nadając współczynnikowi K formę $K = \frac{1}{nF + T_0}$, gdzie $T_0 = 273^\circ$; F jest temperaturą bezwzględną topienia danego ciała, n — współczynnikiem.

Mamy wtedy:

$$(2) \quad \alpha_t = \alpha_0 \frac{nF + T}{nF + T_0}$$

Wzór ten staje się identycznym ze wzorem (1), gdy na n bierzemy:

$$n = \frac{1 - KT_0}{KF}$$

Określmy wartości liczebne, jakie powinniśmy nadać współczynnikowi n , ażeby mógł przedstawić wzory doświadczalne na zmianę współczynnika rozszerzalności pod postacią (2).

	Temp	$10^6 \alpha_t$	$10^6 K$	F	$n = \frac{1 - KT_0}{KF}$	Średnia n
Pt	0—312	$868 + 0,32 t$ Dulong i Petit ²⁾	37	2048 (1775) Violle ¹³⁾	1,18	0,99
	10—70	$899 + 0,78 (t-40)$ Fizeau ³⁾	90		0,41	
	0—100	$851 + 0,70 t$ Matthiessen ⁴⁾	82		0,46	
	0—80	$890,1 + 0,242 t$ Benoit ⁵⁾	27		0,67	
	0—1000	$879 + 0,49 t$ Fizeau—Le Chatelier ⁶⁾	56		0,74	
	0—1000	$886,8 + 0,2648 t$ Holborn i Day ⁷⁾	30		1,49	
	20—100	$880,5 + 0,390 t$ Scheel ⁸⁾	44		0,98	
Cu	0—372	$1658 + 1,2 t$ Dulong i Petit ²⁾	72	1353 (1080) Heycock i Neville ¹⁴⁾	0,83	

²⁾ Dulong i Petit, Ann. chim. et phys. (2)—7—113—1817; Fizeau, C. R. 68—1125—1869; ⁴⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 130—51—1867; ⁵⁾ Benoit, Jour. de phys. (2)—8—253—1889; ⁶⁾ Le Chatelier, C. R. 108—1096—1889; ⁷⁾ Holborn i Day, Ann. d.

	Temp.	$10^6 \alpha_t$	$10^6 K$	F	$n = \frac{1 - KT_0}{KF}$	Średnia n
	10—70	$1678 + 2,05 (t-40)$ Fizeau ³⁾	128		0,38	0,94
	0—1000	$1650 + 0,7 t$ Fizeau—Le Chatelier ⁶⁾	42		1,56	
	od—103 do 100	$1665 + 1,45 t$ Zakrzewski ⁹⁾	87		0,65	
	0—625	$1670 + 0,81 t$ Dittenberger ¹⁰⁾	49		1,30	
Ag	0—70	$1921 + 1,47 (t-40)$ Fizeau ³⁾	79	1234 (961) Heycock i Neville ¹⁴⁾	0,80	1,07
	0—750	$1827 + 0,96 t$ Holborn i Day ⁷⁾	52		1,34	
Al	10—70	$2313 + 2,29 (t-40)$ Fizeau ³⁾	103	927 (654) Heycock i Neville ¹⁴⁾	0,75	1,03
	0—100	$2204,6 + 2,12 t$ Tutton ¹¹⁾	96		0,83	
	0—610	$2353,6 + 1,41 t$ Dittenberger ¹⁰⁾	60		0,50	
Pd	20—100	$1661,2 + 0,646 t$ Scheel ⁸⁾	56	1860 (1587) Holborn i Wien ¹⁵⁾	0,81	1,07
	0—1000	$1167 + 0,437 t$ Holborn i Day ⁷⁾	37		1,32	
Au	10—70	$1143 + 0,83 (t-40)$ Fizeau ³⁾	59	1335 (1062) Heycock i Neville ¹⁴⁾	1,07	1,07
K	0—50	$8023 + 12 t$ Hagen ¹²⁾	149	365 (62) Hagen ¹²⁾	1,09	1,09
Cd	10—70	$3069 + 3,26 (t-40)$ Fizeau ³⁾	111	595 (322) Holborn i Day ¹⁶⁾	1,06	1,06

Widzimy więc, że dla ciał jednoatomowych najlepiej zbadanych założyć możemy

$$n = 1.$$

Wzór (2) na zmianę współczynnika rozszerzalności przybiera wtedy postać:

$$(3) \quad \alpha_t = \alpha_0 \frac{F+T}{F+T_0} \text{ albo } \frac{\alpha_t}{F+T} = \text{const.}$$

Więc, o ile założymy, że współczynnik rozszerzalności ciał jednoatomowych zmienia się proporcjonalnie do sumy bezwzględnej temperatury topienia i bezwzględnej temperatury ciała, otrzymamy wartości, pozostające w obrębie wartości doświadczalnych.

Wyrazić to możemy inaczej. Oznaczając przez α_A współczynnik rozszerzalności przy zerze bezwzględnym, otrzymamy:

$$(4) \quad \alpha_t = \alpha_A \left(1 + \frac{1}{F}\right),$$

czyli:

(A) „współczynnik rozszerzalności ciał jednoatomowych wzrasta z temperaturą o $\frac{1}{F}$ część swej wartości przy zerze bezwzględnym“.

Jeżeli w ten sposób określać będziemy współczynnik n dla ciał wieloatomowych, otrzymamy wartości, znacznie się różniące od jedności, przeważnie ujemne, wskazujące wtedy na minimum objętości. Na podstawie tych wartości można podzielić ciała wieloatomowe na nieliczne grupy, prawdopodobnie równoatomowe.

Z pomiędzy metali: bizmut, antymon, ind, tal, gal oraz szara odmiana cyny¹⁷⁾ winny być uważane za wieloatomowe.

Metaliczne odmiany arsenu, selenu i telluru zachowują się też, jak metale wieloatomowe.

Odrębną grupę stanowią żelazo, nikiel i kobalt, prawdopodobnie wieloatomowe aż do pewnej temperatury (830° dla żelaza, 370° dla niklu i 900° dla kobaltu), przy której ustroj ich się zmienia na jednoatomowy. Tej zmianie ustroju wewnętrznego towarzyszy zmiana prawie wszystkich własności fizycznych: magnetyzm, rozszerzalność, opór elektryczny, ciepło właściwe,

termo-elektryczność i zjawisko Thomsona. Zmiana współczynnika rozszerzalności poniżej temperatury krytycznej jest dla tych metali większa, niż dla metali jednoatomowych.

	Temp.	$10^8 \alpha_t$	10°K	F	n	Średnia na „
Fe	0—300	1039 + 2,86 t Dulong i Petit ²⁾	275	1873 (1600)	0,05	0,24
	10—70	1210 + 1,85 (t—40) Fizeau ³⁾ (miękkie żelazo)	162	Roberts— Ansten ²²⁾	0,19	
	10—70	1188 + 2,05 (t—40) Fizeau ³⁾	185		0,14	
	od —103 do 100	1154 + 1,85 t Zakrzewski ⁹⁾	160		0,19	
	0—750	1050 + 1,00 t Le Châtelier ¹⁸⁾	95		0,42	
	0—500	1070,5 + 1,05 t Holborn i Day ⁷⁾	90		0,44	
	Ni	8—122	1248 + 1,48 t Tutton ¹⁹⁾	118	1757 (1484)	
0—325		1280 + 1,93 t Harrison ²⁰⁾	151	Holborn i Wien ¹⁵⁾	0,22	
Co	0—120	1208 + 1,28 t Tutton ¹⁹⁾	106	1803 (1530)	0,37	0,23
	0—300	1148 + 2,21 t Fizeau—Curzio ²¹⁾	192	Copaux ²³⁾	0,08	

Średniej wartości $n = \frac{1}{4}$ niepodobna jeszcze uważać za wartość ostateczną.

Powyżej temperatury krytycznej zmiana współczynnika rozszerzalności niklu (żelazo i kobalt nie zostały wystarczająco zbadane) ściśle odpowiada wzorowi, wprowadzonemu dla ciał jednoatomowych.

Phys. (4)—4—104—1901; ⁵⁾ Scheel, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 4—33—1904; ⁶⁾ Zakrzewski, Rozprawy wydz. mat.-przyrod. Akad. Umiejętności—20—227—1890; ⁷⁾ Dittenberger, (ZS d. Ver. d. deutsch. Ing. 36—1—1902); Tablice Landolta i Bernsteina, 1905, st. 206; ⁸⁾ Tutton, Proc. Roy. Soc. 63—208—1898; ⁹⁾ Hagen, Wied. Ann. 19—436—1883; ¹⁰⁾ Violle, J. de phys. (1)—9—81—1880; ¹¹⁾ Heycock i Neville, Jour. Chem. Soc. 67—160—1895; ¹²⁾ Holborn i Wien, Wied. Ann. 56—360—1895; ¹³⁾ Holborn i Day, Ann. d. Phys. (4)—2—505—1900; ¹⁴⁾ Cohen i v. El k, Zs.f. phys.

Chim. 30—601—1899; ¹⁸⁾ Le Châtelier, C. R. 129—131—1899; ¹⁹⁾ Tutton, Proc. Roy. Soc. 65—161—1900; ²⁰⁾ Harrison, Phil. Mag. (6)—7—626—1904; ²¹⁾ Curzio, (Bull. Acc. in Catania, 1897 p. 7) Beibl. 22—547—1898; ²²⁾ Roberts Ansten, (Report to the Alloys Research. Comp. 1899) Tablice Landolta i Bernsteina, 1905; ²³⁾ Copaux, C. R. 56—188—1863.

	Temp.	$10^8 \alpha_t$	K	F	n	Średnia na n
Ni	376—1000	$1346 + 0,663 t$ Holborn i Day ²⁾	49	1757	1,01	1,01

Jako wyjątek wymienić należy ołów, którego współczynnik rozszerzalności zmienia się mniej, niżby tego wymagał wzór (3).

Pb	10—70	$2924 + 2,39 (t-40)$ Fizeau ³⁾	82	600 (327)	1,5	$n=2$
	0—100	$2726 + 1,48 t$ Matthiessen ⁴⁾	54	Holborn i Day ¹⁶⁾	2,6	

Wzór (3) stosować będziemy do wszystkich metali, które nie zostały wymienione jako wieloatomowe lub jako wyjątki.

Pozwoli to nam określić zależność pomiędzy rozszerzalnością, objętością atomową i topliwością, zależność, którą wyrazić możemy w formie następującej:

(B) „Zmiana objętości atomowej pomiędzy zerem bezwzględnym i temperaturą topnienia jest jednakowa dla znacznej ilości ciał jednoatomowych.“²⁴⁾

Mamy wtedy:

$$(5) \quad O_F - O_A = W,$$

²⁴⁾ De Heen znajduje (w 1876 r.), że dla ciał zbliżonych pod względem chemicznym $F\beta_0 = \text{const.}$ La chaleur, Liège (1893) p. 330.

L. Meyer wykazał (w 1879 r.), że objętość atomowa i temperatura topnienia są funkcją periodyczną ciężaru atomowego. Théories modernes de la chimie, Paris 1887 p. 151.

Mendelejew dochodzi do takiegoż wniosku. Osnovy chimii S.-Petersburg, 1903, p. 447.

Pictet wygłasza prawo: „długość wychyleń (cząsteczek) stoi w stosunku odwrotnym do temperatury topliwości i ich iloczyn jest stałą“. Prawo to wyraża wzór $F\alpha V O = \text{const.}$, gdzie α jest współczynnik rozszerzalności pomiędzy 0 i 100°. C. R. 88—855, 1315—1879.

Carnille y zaznacza, że „współczynnik rozszerzalności jest tem większy, im niższą jest temperatura topnienia“ (bez wzoru). Ber. chem. Gesell. 12—139—1879.

Wiebe uzupełnia uwagę Carnille y'a wzorem $A F \beta c = \text{const.}$, gdzie c oznacza ciepło właściwe.

Lémery wznawia twierdzenie De Heena, C. R. 131—1291—1900.

Ponaje w wznawia twierdzenie Carnille y'a, Ann. d. Phys. (4)—18—210—1905.

gdzie O_F oznacza objętość atomową przy temperaturze topnienia, O_A tę objętość przy zerze bezwzględnym, W ich różnicę.

Przedstawić możemy jeszcze tę wartość pod postacią:

$$(6) \quad O_A F \beta_{\frac{F}{2}} = W,$$

oznaczając przez $\beta_{\frac{F}{2}}$ średni współczynnik rozszerzalności objętościowej pomiędzy zerem bezwzględnym i temperaturą topnienia.

Wobec tego, że objętość atomowa przy zerze bezwzględnym nieznacznie tylko się różni od objętości atomowej przy temperaturze zwykłej, możemy założyć ze znacznym przybliżeniem:

$$(7) \quad W = O F \beta_{\frac{F}{2}},$$

oznaczając przez O objętość atomową przy temperaturze zwykłej.

Współczynnik rozszerzalności $\beta_{\frac{F}{2}}$ otrzymamy ze wzoru (3):

$$\beta_{\frac{F}{2}} = \frac{1,5 F}{F + T} \beta_t,$$

gdzie T jest temperaturą bezwzględną, której odpowiada współczynnik β_t . W następującej tabelicy oznaczamy przez A ciężar atomowy, przez d gęstość.

	A	d	$0 = \frac{A}{d}$	$10^6 \beta_r$	$10^6 \frac{F}{z}$	F	$W = OF \frac{P}{z}$
Al	27,0	2,70 Kahlbaum ²⁵⁾	10,00	$\beta_{40} = 6940$ Fizeau ³⁾	7773	927 Heycock (654) i Neville ¹⁴⁾	0,72
Ag	107,9	10,50 Kahlbaum ²⁶⁾	10,30	$\beta_{450} = 6150$ Le Chatelier ⁶⁾	5781	1234 Heycock (960) i Neville ¹⁴⁾	0,73
Au	197	19,27 Kahlbaum ²⁶⁾	10,23	$\beta_{40} = 4329$ Fizeau ³⁾	5238	1335 Heycock (1062) i Neville ¹⁴⁾	0,71
Cd	112	8,65 Kahlbaum ²⁶⁾	13,00	$\beta_{40} = 9207$ Fizeau ³⁾	9023	595 Holborn (322) i Day ¹⁶⁾	0,70
Co	59	8,8 Copaux ²³⁾	6,70	$\beta_0 = 3624$ Tutton ¹⁷⁾	(6187) ³⁰⁾	1803 Copaux ²³⁾ (1530)	0,74
Cu	63,6	8,94 Kahlbaum ²⁶⁾	7,11	$\beta_0 = 5010$ Dittenberger ¹⁰⁾	6253	1353 Heycock (1080) i Neville ¹⁴⁾	0,60
Fe	55,9	7,80 Kahlbaum ²⁵⁾	7,17	$\beta_{500} = 4350$ Le Chatelier ⁶⁾	4610	1873 Roberts- Austen ²²⁾	0,67
Ir	193	22,4 Mylius ²⁷⁾	8,61	$\beta_{40} = 2100$ Fizeau ³⁾	2797	2470 Carnilley ³¹⁾ (2200)	0,60
Ni	58,7	8,8 Copaux ²³⁾	6,66	$\beta_{500} = 5460$ Le Chatelier ⁶⁾	5690	1757 Holborn (1484) i Vien ¹⁵⁾	0,66
Os	191	22,48 Deville ²⁸⁾	8,50	$\beta_{40} = 1970$ Fizeau ³⁾	2724	2770 Pictet ³²⁾ (2500)	0,64
Pd	106,5	11,9 Mylius ²⁷⁾	8,95	$\beta_0 = 3484$ Scheel ⁸⁾	4555	1860 Holborn (1587) i Vien ¹⁵⁾	0,75
Pt	194,9	21,4 Mylius ²⁷⁾	9,11	$\beta_0 = 2641,5$ Scheel ⁸⁾	3496	2048 Violle ¹³⁾ (1775)	0,65
Rh	103,0	12,6 Mylius ²⁷⁾	8,17	$\beta_{40} = 2550$ Fizeau ³⁾	332 ²⁾	2070 Deville (1800) i Debray ³³⁾	0,56
Ru	101,7	12,06 Joly ²⁹⁾	8,43	$\beta_{40} = 2890$ Fizeau ³⁾	3810	2270 Deville (2000) i Debray ³³⁾	0,73
Sn	119,0	7,28 Kahlbaum ²⁵⁾	16,34	$\beta_{40} = 6702$ Fizeau ³⁾	6233	505 Heycock (232) i Neville ¹⁴⁾	0,52
Zn	65,4	7,13 Kahlbaum ²⁶⁾	9,17	$\beta_{40} = 8754$ Fizeau ³⁾	8917	692 Holborn (419) i Day ¹⁶⁾	0,57

Średnia 0,66

²⁵⁾ Kahlbaum i Sturm, ZS anorg. Chem. 46—217—1905; ²⁶⁾ Kahlbaum, Roth, Siedler, ZS anorg. Chem. 29—177—1902; ²⁷⁾ Mylius i Dietz, Ber. Chem. Gesell. 31—3187—1899; ²⁸⁾ Deville i Debray, C. R. 82—1076—1876; ²⁹⁾ Joly, C. R. 116—430—1898; ³⁰⁾ Wartość średnia obliczona, zakładając do temperatury krytycznej $n = \frac{1}{4}$, powyżej

Różnica pomiędzy wartościami na W leży w obrębie błędów doświadczalnych. Nie wykraczają one poza granicę, jaką otrzymamy, obliczając wartości na W dla tegoż samego ciała podług rozmaitych wzorów doświadczalnych. Dla platyny, na przykład, posługując się wzorem Fizeau ³⁾, otrzymamy $W = 0,81$, posługując się wzorem Benoit ⁵⁾ $W = 0,60$.

Najbardziej oddala się od wartości średniej cyna, która wykazuje cechy przejściowe od metali jednoatomowych do wieloatomowych. Cecha ta stoi zapewne w związku ze znanym polimorfizmem cyny ¹⁷⁾.

Metale, które uważać można za wyjątki, podzielimy na dwie kategorie. Do pierwszej należy ołów i rtęć.

	A	d	$0 = \frac{A}{d}$	$10^6 \beta_r$	F	W	
Hg	200	14,9 Dewar ³⁴⁾	14,08	$\beta_{(-115)} = 8870$ Dewar ³⁴⁾	7924	$\frac{234}{(-39)}$ Dewar ³⁴⁾	0,26
Pb	206,9	11,35 Kahlbaum ²⁶⁾	18,23	$\beta_{40} = 8772$ Fizeau ³⁾	8685	$\frac{600}{(327)}$ Holborn i Day ¹⁶⁾	0,95

Nie sądzę, ażeby można było uważać ołów ostatecznie za wyjątek, zważywszy, że badania jego rozszerzalności nie były wznowione od czasu Fizeau i Matthiessena.

Do drugiej kategorii wchodzi metale alkaliczne, metale ziem alkalicznych i magn. Jeżeli określimy dla nich, narówni z innymi ciałami, objętość atomową, jako iloraz ciężaru atomowego, przez gęstość, otrzymamy wartości za duże. Gdy dla innych ciał objętość molekularna połączeń równa się (mniej więcej) sumie objętości atomowych składników ³⁵⁾, te ciała wykazują kurczenie się niezwykłe.

Naprzykład: ³⁵⁾

90 objętości K	+ O	dają 35 objętości K ₂ O;	kurczenie 61%,
47 "	Na + O	" 24 "	Na ₂ O; " 49%,
28 "	Mg + O	" 23 "	MgO; " 18%.

Więc założywszy nawet, że się atomy tlenu umieszcili pomiędzy atomami metali, widzimy, że w połączeniu objętość atomowa ciał tych znacznie się zmniejszyła, że więc objętość atomowa poprzednio obliczona nie była objętością minimalną, którą być winna z założenia (6). Przyjmując za objętość atomową objętość obliczoną z tlenków, otrzymamy na W wartości znacznie bardziej zbliżone do stałej normalnej.

$n=1$; ³¹⁾ Carnilley, Phil. Mag. (5)—8—305, 368—1879; ³²⁾ Pictet, C. R. 88—855, 1315—1879; ³³⁾ Deville i Debray, Anu. chim. et phys. (3)—56—385—1859; ³⁴⁾ Dewar, Proc. Roy. Soc. 70—237—1902; ³⁵⁾ Mendelejew, Osnovy chemii, S.-Petersburg, 1903,

	$0_1 = \frac{A}{d}$	0_2	$10^3 \beta_t$	$10^3 \frac{F}{\Sigma}$	F	W_1	W_2
K	45,25 ¹²⁾	17,5	$\beta_{25} = 24990$ Hagen ¹²⁾	19830	$\frac{336}{(63)}$ Bunsen ³⁷⁾	3,02	1,17
Na	23,69 ¹²⁾	12,0	$\beta_{25} = 21630$ Hagen ¹²⁾	17970	$\frac{369}{(96)}$ Bunsen ³⁷⁾	1,57	0,80
Mg	13,89 ³⁶⁾	11,5	$\beta_{10} = 7982$ Fizeau ³⁾	8890	$\frac{906}{(630)}$ Heycock i Neville ¹⁴⁾	1,12	0,93

0_1 jest objętością atomową zwykłą, 0_2 — obliczoną z tlenków, W_1 i W_2 są odpowiednie wartości na stałą.

Jeżeli zwiększenie objętości atomowej pomiędzy zerem bezwzględnym i temperaturą topienia jest jednakowe dla większości ciał jednoatomowych, prawdopodobnym się staje, że zwiększenie objętości atomowej podczas topienia też jest jednakowe dla znacznej ilości tych samych ciał.

Zmiana objętości podczas topienia określona bywa dwoma sposobami:

- 1) zmianą objętości 1-go cm. sześciennego danego ciała (ϵ),
- 2) " " 1-go grama " " (η).

Zmianę objętości atomowej podczas topienia (V) określić więc możemy:

$$(8) \quad V = 0_1 - 0_2 = \epsilon O = \eta A.$$

0_1 i 0_2 oznaczają objętości atomowe w stanie ciekłym i stałym przy temperaturze topienia O — przy temperaturze zwykłej, A — ciężar atomowy.

	ϵ	O	η	A	$\frac{V = \epsilon O}{V = \eta A}$	Średnia	Autor
Ag	0,0494	10,30			0,51	0,51	Roberts-Wrygthon ³⁸⁾
Al			0,019	27,0	0,51	0,51	Toepler ³⁹⁾
Cd	0,0472	13,00			0,61	0,66	Vincentini i Omodei ⁴⁰⁾
Na	0,0249	23,69	0,0064	112	0,71	0,66	Toepler ³⁹⁾
	0,025	"			0,59		Vincentini i Omodei ⁴⁰⁾
					0,59		Hagen ⁴¹⁾
Pb	0,0338	18,23	0,0264	23,05	0,61	0,60	Toepler ³⁹⁾
					0,62		Vincentini i Omodei ⁴⁰⁾
Sn	0,028	16,34	0,0034	206,9	0,70	0,66	Toepler ³⁹⁾
					0,46		Vincentini i Omodei ⁴⁰⁾
Zn			0,0039	119	0,46	0,46	Toepler ³⁹⁾
			0,01	65,4	0,65	0,45	Toepler ³⁹⁾

Średnia 0,58

p. 475; ³⁶⁾ Deville i Caron, C. R. 44—394—1857; ³⁷⁾ Bunsen, C. R. 56—188—1868; ³⁸⁾ Roberts i Wrygthon, Nature (ang.) 24—470—1881 (Bibl. 5—817—1881); ³⁹⁾ Toepler, Wied. Ann. 53—343—1894; ⁴⁰⁾ Vincentini i Omodei, Atti Acc.

Liczyby te potwierdzają przypuszczenie, że:
(C) „Zwiększenie objętości atomowej podczas topienia jest jednakowe dla znacznej ilości ciał jednoatomowych.“ ⁴²⁾

Ołów i sód nie stanowią wyjątku.

Wartości dla cyny, nieco mniejsze od normalnych, niepodobna uważać za ostateczne ze względu na znaczną sprzeczność danych. Nies i Winkelman ⁴³⁾ sądzili, że się cyna kurczy podczas topienia ($V = -0,11$); E. Wiedemann ⁴⁴⁾ zaprzecza temu i podaje $V = 0,31$, badania Vincentini i Omodei oraz Toeplera zwiększają znacznie tę wartość ($V = 0,46$).

Rtęć znacznie się rozszerza nie tylko przy stałej temperaturze topienia, ale też w obrębie kilku stopni, otaczających tę temperaturę. Mamy $\epsilon = 0,051$ ⁴⁵⁾ pomiędzy $-33,5^\circ$ i $-38,5^\circ$, więc:

$$V = \epsilon O = 0,72.$$

Potas, rubid i cez dają na V wartości większe od normalnych.

	ϵ	O	η	A	$\frac{V = \epsilon O}{V = \eta A}$	Średnia	Autor
K	0,026 0,029	45,25			1,18 1,31		Vincentini i Omodei ⁴⁰⁾
		"	0,030	39,1	1,17	1,22	Hagen ⁴¹⁾
Rb			0,014	85,4	1,20		Toepler ³⁹⁾
			0,0166	"	1,42	1,31	Eckhardt ⁴⁶⁾
Cs	0,0263	70 ⁴⁷⁾			1,83	1,83	Eckhardt i Graefe ⁴⁷⁾

Przejdźmy do ciepła utajonego. Ażeby ogrzać atom gramowy ciała prostego, jednoatomowego od zera bezwzględnego do temperatury topienia użyć należy ilość ciepła proporcjonalną do tej temperatury (Dulong i Petit). Lecz energia ta powoduje jednakowe zwiększenie objętości atomowej, utworzonej przez atom gramowy (B); widzimy więc, że dla otrzymania jednakowej rozszerzalności wydać należy ilość energii, proporcjonalną do bezwzględnej temperatury topienia danego ciała.

Torino 23—38—1887/8; ⁴¹⁾ Hagen, Verh. Phys. Ges. Berlin. 1882 p. 97; ⁴²⁾ Toepler znajduje, że zmiana objętości podczas topienia jest funkcją peryodyczną ciężaru atomowego l. cit. p. 377; ⁴³⁾ Nies i Winkelman, Ann. 13—43—1881; ⁴⁴⁾ E. Wiedemann, Wied. Ann. 20—288—1883; ⁴⁵⁾ Grunmach, Phys. Zs. 3—134—1902; ⁴⁶⁾ Eckardt, Ann. d. Phys. (4)—1—790—1900; ⁴⁷⁾ Eckhardt i Graefe, Zs. anorg. Chem. 23—

Wiemy, że zwiększenie objętości atomowej podczas topienia jest też jednakowe dla znacznej ilości ciał jednoatomowych (C). Przewidywać więc można, że energia niezbędna dla wywołania tych jednakowych zmian objętości atomowej będzie też proporcjonalna do bezwzględnej temperatury topienia ciała i że:

$$(9) \quad \frac{LA}{F} = k.$$

gdzie L jest ciepło utajone, A —ciężar atomowy, F —bezwzględna temperatura topienia, k —stała.

	L	A	F	$k = \frac{LA}{F}$
Ag	24,7 Pionchon ⁴⁸⁾	107,9	1233	2,16
Al	80,0 Pionchon ⁴⁹⁾	27,0	927	2,33
Cd	13,0 Person ⁵⁰⁾	112,4	595	2,59
Cu	43,0 Richards ⁵¹⁾	63,6	1353	2,02
Hg	2,82 Person ⁵⁰⁾	200	234	2,41
Na	13,7 Joannis ⁵²⁾	23,5	365	2,00
Pb	5,85 Rudberg ⁵³⁾	206,9	600	2,02
Pd	27,2 Violle ⁵⁴⁾	106,5	1860	2,08
Pt	36,3 Violle ⁵⁴⁾	194,9	2048	2,59
Sn	13,3 Rudberg ⁵³⁾	119	505	(3,13)
Zn	28,1 Person ⁵⁰⁾	65,4	692	2,66

Średnia 2,36

Wygłosić więc możemy zależność następującą:

(D) „Przechodząc ze stanu stałego do stanu cieczy, atomy gramowe ciał jednoatomowych pochłaniają pod postacią ciepła utajonego ilość energii proporcjonalną do bezwzględnej temperatury topienia“ ⁵⁵⁾

Cyna znowu wykazuje cechy przejściowe do ciał wieloatomowych, kurczących się w czasie topienia, których stała (k), w ten sposób obliczona, jest znacznie większa ($k = 4,5$ dla Bi i Ga).

378—1900; ⁴⁸⁾ Pionchon, Ann. chim. et phys. (6)—11—108—1887; ⁴⁹⁾ Pionchon, C. R. 115—162—1892; ⁵⁰⁾ Person, Ann. chim. et phys. (3)—24—136, 264, 274—1848; ⁵¹⁾ Richards, ZS. phys. Chem. 42—620—1903; ⁵²⁾ Joannis, Ann. chim. et phys. (6)—12—381—1887; ⁵³⁾ Rudberg, Pog. Ann. 19—125—1830, ⁵⁴⁾ Violle, C. R. 87—981—1878; ⁵⁵⁾ Robertson określa ciepło utajone wzorem $\frac{LA}{FV\bar{O}} = \text{const.}$, gdzie \bar{O} jest

objętość atomowa. Slotte daje wzór $\frac{L}{FC} = \text{const.}$, gdzie C jest ciepło właściwe. Beibl. 29—623—1905.

Ciepło utajone potasu i cezu jest mniejsze od normalnego.

	L	A	F	$k = \frac{LA}{F}$
K	15,7 Joannis ⁵²⁾	39,1	336	1,82
Cs	3,73 Eckhardt i Graefe ⁴⁷⁾	132,9	299 ⁴⁷⁾	1,65

Związki ustalone dla zmiany objętości podczas topienia (C) i dla ciepła utajonego (D) pozwolą nam uogólnić zależność punktu topienia ciał jednoatomowych od ciśnienia.

Wzór Clausiusa określa zmianę temperatury topienia, zmianę, którą uważać będziemy za stałą. Mamy:

$$(10) \quad \frac{dF}{dP} = \frac{PF}{J \cdot L} (u_1 - u_2),$$

gdzie P oznacza ciśnienie atmosfery na $m^2 = 10333 \text{ kg.}$; F —bezwzględną temperaturę topienia, J —równoważnik mechaniczny kalorii = 426 kgm., L —ciepło utajone, $(u_1 - u_2)$ —zmiannę objętości (wrażonej w m^3) jednego kg. ciała podczas topienia.

Wiemy, że dla znacznej ilości ciał jednoatomowych:

$$(8) \quad \eta A = V, \quad V = 0,58,$$

$$(9) \quad \frac{LA}{F} = k, \quad k = 2,36.$$

Więc:

$$u_1 - u_2 = \frac{1}{10^3} \eta.$$

Podstawiając te wartości do wzoru Clausiusa, otrzymujemy:

$$(11) \quad \frac{dF}{dP} = \frac{1}{10^3} \cdot \frac{P}{J} \cdot \frac{V}{k} = 0,006^{\circ} \frac{dP}{dF} = 167 \text{ atm.}$$

Wyrazić to możemy:

(E) „Jeżeli zmiana temperatury topienia pod wpływem ciśnienia jest stała, stała ta jest jednakowa dla znacznej ilości ciał jednoatomowych“.

Nieliczny materiał doświadczalny odnosi się przeważnie do ciał, które uważać należy za wieloatomowe (Bi) lub za częściowe wyjątki (K, Sn). Tamann ⁵⁶⁾ daje na $\frac{dF}{dP}$ dla Na 0,007, dla Hg 0,005.

⁵⁶⁾ Tamann, Wied. Ann. 68—636—1899; ZS. anorg. Chem. 40—59—1904.

Niezmiennosc $\frac{dF}{dP}$ przyjęta być może tylko jako założenie hypotetyczne, zważywszy, że doświadczenia nie dały dotąd pewnych pod tym względem wyników.

II. Opór elektryczny.¹⁾

Zmiana oporu podczas topienia.—Zależność oporu od temperatury.—Czynnik anormalnej zmiany oporu.—Przykłady.

Związki ustalone dla rozszerzalności pozwolą nam wygłosić prawo na zmianę oporu:

(F) „Zmiana oporu elektrycznego metali jest proporcjonalna do zmiany ich spółośności”.²⁾

Spółośność związku (covolume) nazywać będziemy przestrzeń wolną pomiędzy molekułami.

Przedstawić to możemy przez

$$(12) \quad \frac{r}{r'} = \frac{w}{w'}, \text{ albo } \frac{r}{w} = \text{const.},$$

oznaczając opór przez r i r' , spółośności odpowiednie przez w i w' .

Wiemy, że zmiana objętości atomowej pomiędzy zerem bezwzględem i temperaturą topienia jest stała dla znacznej ilości metali jednoatomowych

¹⁾ Wskazówki bibliograficzne umieszczone są w rozdz. IV-ym.

²⁾ Lenz (w 1835 r.), Becquerel (1846 r.) i Mathiessen (1857) już zaznaczyli możliwość związku pomiędzy rozszerzalnością i zmianą oporu elektrycznego, lecz udowodnić go nie mogli.

Clausius (1858) wygłosił prawo, według którego zmiana oporu proporcjonalną jest do temperatury bezwzględnej.

Benoit (1873) i Callendar (1887) wyrażają zmianę oporu wzorem parabolicznym.

Według Kundta (1889) zmiana oporu jest proporcjonalna do zmiany szybkości czerwonego światła w metalach.

Williams (1902) znajduje, że opór metali podczas topienia zmienia się proporcjonalnie do długości wahań molekuł. Zależność oporu od temperatury wyraża on wzorem $r = r_0 (1 + 0,00366t) (1 - at)$, gdzie a jest współczynnikiem, zależnym od rozszerzalności i ciepła właściwego.

Strein (1902) twierdzi, że współczynnik zmiany oporu metali jest funkcją perodyczną ciężaru atomowego i że „współczynnik ten jest tem większy, im temperatura topienia ciała jest niższa” (bez wzoru). Poprzednio już do ostatniego wniosku doszedł Benoit (1875).

Mewes (1903) zakłada, że opór zmienia się proporcjonalnie do spółośności według wzoru wykładniczego.

$W = 0,66 \text{ cm}^3$, że zmiana objętości atomowej jest również stała dla znacznej ilości ciał $V = 0,58 \text{ cm}^3$.

Dla pewnej więc liczby ciał zmiana spółośności podczas topienia określona jest przez stosunek:

$$(19) \quad \frac{w}{w'} = \frac{W + V}{W} = 1,9.$$

Na zmianę oporu podczas topienia mamy wartości następujące.

	Zmiana oporu $\frac{r}{r'}$	Średnia	Autorowie
Cd	1,80	1,91	De la Rive (1863)
	1,96		Vicentini i Omodei (1890)
	1,98		Vassura (1892)
Pb	1,89	1,97	De la Rive (1863)
	1,95		Vicentini i Omodei (1890)
	2,12		Siemens (1861)
Sn	2,17	2,15	De la Rive (1863)
	2,21		Vicentini i Omodei (1890)
	2,13		Vassura (1892)
Zn	2,00	2,00	De la Rive (1863)

$$\text{Średnia } \frac{r}{r'} = 2,0.$$

Wartość ta znacznie się zbliża do odpowiedniego stosunku $\frac{w}{w'}$.

Wzmiankowaliśmy rtęć jako wyjątek (str. 7 i 9), gdyż zmiana jej objętości atomowej aż do temperatury topienia jest mniejsza od normalnej, $W = 0,26$; zmiana zaś objętości atomowej podczas topienia—nieco większa od normalnej, $V = 0,72$. Wobec tego zmiana spółośności podczas topienia winna być większa, niż dla innych ciał:

$$\frac{w}{w'} = 3,8.$$

Przewidywać więc należy również większą, niż dla innych ciał zmianę oporu podczas topienia. Istotnie Cailletet i Bouty (1885) oraz C. L. Weber (1899) podaje dla rtęci:

$$\frac{r}{r'} = 4,1.$$

De w a r i F l e m i n g (1897) podają ten sam stosunek pomiędzy temperaturami -36 i -50 ; są to granice, w których odczuwać się daje wpływ topienia.

Dla metali alkalicznych zmiana spójności podczas topienia oraz odpowiednia zmiana oporu elektrycznego są mniejsze od normalnych.

	Zmiana objętości $\frac{w}{w'}$	Zmiana oporu $\frac{r}{r'}$	Średnia	Autorowie
K	$\frac{3,02+1,22}{3,02} = 1,40$	1,46		Matthiessen (1857)
Na	$\frac{1,57+0,60}{1,57} = 1,38$	1,39	1,43	Bernini (1904)
		1,30		Matthiessen (1857)
		1,34	1,32	Bernini (1904)

Różnice pomiędzy $\frac{w}{w'}$ i $\frac{r}{r'}$ pozostają, jak widzimy, w granicach błędów doświadczalnych.

Zmiana oporu elektrycznego, zależnie od temperatury, jest również proporcjonalna do zmiany spójności.

Stosunek spójności przy temperaturze bezwzględnej T i T' wyrażony być może przez wzór:

$$(14) \quad \frac{w}{w'} = \frac{\beta_{\frac{T}{2}} T}{\beta_{\frac{T'}{2}} T'}$$

gdzie $\beta_{\frac{T}{2}}$ i $\beta_{\frac{T'}{2}}$ są średnie współczynniki rozszerzalności pomiędzy zerem bezwzględem i temperaturami bezwzględными T i T' , czyli, innymi słowy, współczynniki rzeczywiste przy temperaturze $\frac{T}{2}$ i $\frac{T'}{2}$. Lecz wiemy, że dla znacznej liczby ciał jednoatomowych zmiana współczynnika rozszerzalności jest proporcjonalna do sumy bezwzględnej temperatury topienia i bezwzględnej temperatury ciała (str. 3). Mamy więc:

$$(15) \quad \beta_{\frac{T}{2}} = \beta_0 \frac{F + \frac{T}{2}}{F + T_0}, \quad \beta_{\frac{T'}{2}} = \beta_0 \frac{F + \frac{T'}{2}}{F + T_0},$$

(186)

gdzie F jest bezwzględna temperatura topienia danego ciała

Podstawiając te wartości do wzoru (14), otrzymamy wzór następujący na zmianę spójności oraz na zmianę oporu elektrycznego:

$$(16) \quad \frac{w}{w'} = \frac{2F+T}{2F+T'} \cdot \frac{T}{T'} = \frac{r_i}{r'} \quad \text{albo} \quad \frac{r}{(2F+T)T} = \text{const.}$$

Przypatrzymy się bliżej temu wzorowi.

1. Jeżeli temperatura topienia jest wysoka, wyraz $\frac{2F+T}{2F+T'}$ zbliża się do jedności i zmiana oporu uważana być może za proporcjonalną do temperatury bezwzględnej (prawo C l a u s i u s a—1858).

2. Zmiana oporu elektrycznego jest tem większa, im niższa jest temperatura topienia, gdyż większą wtedy wartość przybiera wyraz $\frac{2F+T}{2F+T'}$. Zgodne to jest ze spostrzeżeniami B e n o i t a (1875), G. W i e d e m a n n a (1893) i S t r e i n t z a (1902).

3. Wzór (16) odpowiada funkcji parabolicznej. Widoczne to się staje, gdy go przedstawimy pod postacią:

$$(17) \quad \left(1 + 3 \frac{r_i}{r_F}\right) = \left(1 + \frac{T}{F}\right)^2,$$

gdzie r_F oznacza opór przy temperaturze topienia.

4. Zastępując temperaturę bezwzględną przez temperaturę zwykłą $T=273+t$ oraz zakładając $T'=T_0=273$, otrzymujemy wzór:

$$(18) \quad r_i = r_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) \left(1 + \frac{1}{2F+273} t\right).$$

Odpowiada mu wzór W i l l i a m s a (1902), o ile współczynnik doświadczalny zastąpimy wyrazem $\frac{1}{2F+273}$.

5. Przedstawić możemy, nareszcie, wzór (16) pod postacią zwykłą:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_i = r_0 (1 + \gamma t + \gamma' t^2), \\ \text{gdzie:} \\ \gamma = \frac{1}{273} + \frac{1}{2F+273} \quad \text{i} \quad \gamma' = \frac{1}{(2F+273)273} \end{array} \right.$$

(187)

TABLICA I.
Zmiana oporu zależnie od temperatury.

F	$r_t = r_0(1 + \gamma t + \gamma' t^2)$	Obliczone pomiędzy 0 i 100°	Znalezione pomiędzy 0 i 100°	Obliczone pomiędzy 0 i 100°	Znalezione pomiędzy 0 i 100°
Li 459 ³⁾	$1 + 0,004503t + 0,0,3081t^2$	0,0048	0,0046 Bernini (1904)	0,0042	0,0042 Chailletet i Bouty (1885)
Sb 505	$1 + 0,004442t + 0,0,2862t^2$	0,0047	0,0046 Benoit (1873)	0,0041	0,0040 Dewar i Fleming (1893)
Cd 595	$1 + 0,004347t + 0,0,2502t^2$	0,0046	0,0044 Benoit (1873)	0,0040	0,0040 Dewar i Fleming (1893)
Zn 692	$1 + 0,004267t + 0,0,2211t^2$	0,0045	0,0043 Benoit (1873)	0,0040	0,0039 Chailletet i Bouty (1885)
Mg 906	$1 + 0,004143t + 0,0,1762t^2$	0,0043	0,0040 Benoit (1873)	0,0040	0,0039 Chailletet i Bouty (1885)
Al 927	$1 + 0,004133t + 0,0,1711t^2$	0,0043	0,0042 Fleming (1893)	0,0039	0,0039 Dewar i Fleming (1892)
Ag 1234	$1 + 0,004028t + 0,0,1371t^2$	0,0042	0,0040 Benoit (1873)	0,0039	0,0039 Chailletet i Bouty (1885)
Au 1235	$1 + 0,004003t + 0,0,1254t^2$	0,0041	0,0040 Matthiessen i v. Bose (1862)	0,0039	0,0038 Dewar i Fleming (1892)
Cu 1353	$1 + 0,004000t + 0,0,1231t^2$	0,0041	0,0042 Matthiessen i v. Bose (1862)	0,0039	0,0041 Dewar i Fleming (1892)
Fe 1360	$1 + 0,003913t + 0,0,924t^2$	0,0040	0,0035 Fleming (1893)	0,0038	0,0039 Dewar i Fleming (1893)
Pt 2048	$1 + 0,003892t + 0,0,84t^2$	0,0040	0,0039 Holborn (1901)	0,0038	de 0,0035 Dewar i Fleming (1892)
Ir 2470	$1 + 0,003855t + 0,0,70t^2$	0,0039	0,0037 Holborn i Wien (1895)	0,0038	à 0,0040 Holborn (1903)

³⁾ K a h l b a u m, ZS. anorg. Chem, 23—220—1900.

Tablica I zawiera w pierwszej kolumnie wartości na γ i γ' , obliczone ze wzoru (19). W kolumnach następnych porównywane są dane doświadczalne z wartościami obliczonymi na zmianę oporu pomiędzy 0 i 100° oraz pomiędzy 0 i —100°.

Dla rtęci stałej związku (16) i (19) dają nam wzór:

$$r_t = r_{-50} [1 + 0,00511(t + 50) + 0,53(t + 50)^2],$$

gdzie r_{-50} jest opór rtęci przy —50°. Temperatura ta została przyjęta za podstawę, ponieważ pomiędzy —40° i —50° zmiana oporu pozostaje jeszcze pod wpływem temperatury topienia.

Wzór ten daje pomiędzy —50° i —90°:
Cailletet i Bouty (1885) znaleźli: $\gamma = 0,00490,$
 $\gamma = 0,00486.$

Wzmiankowaliśmy ołów jako wyjątek (str. 5), ponieważ jego współczynnik rozszerzalności zmienia się powolniej, niż u innych ciał jednoatomowych. To same zjawisko odnajdujemy w zbyt powolnej zmianie oporu, która przedstawiona być może przez wzór (16) tylko po zastąpieniu F przez nF ($n=2$), wartością znaną dla ołowiu. Mamy wtedy:

$$r_t = r_0 (1 + 0,00403t + 0,05137t^2).$$

Wzór ten daje pomiędzy 0 i 100°:
Benoit (1873) znajduje: $\gamma = 0,00417,$
 $\gamma = 0,00410.$

Dla ciał wieloatomowych z grupy żelaza też znajdujemy odpowiednik pomiędzy rozszerzalnością i zmianą oporu. Wiemy (str. 4), że współczynnik rozszerzalności żelaza, niklu i kobaltu zmienia się poniżej temperatury krytycznej prędkiej, niż dla ciał jednoatomowych. Opór elektryczny również zmienia się prędkiej, niżby tego wymagał wzór (16); jeżeli jednak w tym wzorze zastąpimy F przez nF ($n = \frac{1}{4}$), wartością, znaną dla metali z grupy żelaza, otrzymamy dane bardziej zbliżone do wartości doświadczalnych. Mamy więc:

$$\begin{aligned} \text{dla żelaza } (F=1873) & \quad r_t = r_0 (1 + 0,004489t + 0,0,303t^2), \\ \text{„ niklu } (F=1757) & \quad r_t = r_0 (1 + 0,004531t + 0,0,318t^2), \\ \text{„ kobaltu } (F=1803) & \quad r_t = r_0 (1 + 0,004514t + 0,0,312t^2). \end{aligned}$$

Wzory te dają nam pomiędzy 0 i 100°.

¹⁾ Zważywszy, że $\frac{1+0,00407t}{1-40,0,00407} = 1+0,00486(t+50).$

	Obliczone pomiędzy 0 i 100°	Znalezione pomiędzy 0 i 100°
Fe	0,0048	od 0,0048 Hopkinson (1888) do 0,0057 Morris (1897)
Ni	0,0049	od 0,0040 Harrison (1902) do 0,0062 Fleming (1900)
Co	0,0048	od 0,0030 Knott (1891) do 0,0055 Copant (1905)

Prawo, wygłoszone na zmianę oporu elektrycznego metali jednoatomowych, stosuje się tylko do ciał bezwzględnie czystych. Najmniejszy ślad ciał obcych wywiera na opór elektryczny wpływ nieproporcjonalny do swej wartości. Jako przykład wystarczy przytoczyć, że 0,1% żelaza i 0,1% miedzi zwiększają o 40% opór właściwy złota i zmniejszają o 36% jego współczynnik temperatury ⁵⁾ Wpływ ten ciał obcych, powodowany zapewne przez zjawiska termo-elektryczne (Liebenow 1898), tłumaczy nam znaczne różnice w doświadczeniach nad ciałami, które z trudnością tylko w stanie czystym otrzymać się dają (Pt, Bl, Fe, Co, Ni); natomiast rtęć, którą otrzymać można w stanie bezwzględnej prawie czystości, dokładnie się stosuje do wygłoszonego prawa.

Wobec tego, że ślady ciał obcych zmniejszają współczynnik temperatury, widzimy, że znalezione współczynniki mniejsze są przeważnie od obliczonych, które uważane być mogą za granicę dla metali bezwzględnie czystych, a nie za średnią zwykłych wartości doświadczalnych. Wyjątek stanowi miedź, o której mowa będzie w rozdziale następnym.

Spółczynnik temperatury zależy też od stanu ciała. Jest on mniejszy dla metali twardych, aniżeli dla wyżarzonych. Naprzykład dla cynku. ⁶⁾

twardego ($r_0 = 1025$) pomiędzy 0 i 100°	$\gamma = 0,0037,$
wyżarzonego przy 100° ($r_0 = 1021$)	" " $\gamma = 0,0038,$
" " 240° ($r_0 = 986$)	" " $\gamma = 0,0040,$
" " 360° ($r_0 = 975$)	" " $\gamma = 0,0043.$

Przyjąc tu możemy teorię Kalischer'a ⁷⁾, że stanem normalnym dla metali jest stan krystaliczny. Naruszony on jest częściowo lub całkowicie przez czynniki mechaniczne, naprzykład ciągnięcie i odtworzony pod

⁵⁾ Jaeger i Disselhorst, Abh. d. phys.-techn. Reichsanst. 3-320, 360-1900; ⁶⁾ Benoit, Rozprawa doktorska. Paryż 1873 p. 41; ⁷⁾ Kalischer, Chem. Ber. 14-2747-1881; 15-702-1882.

wplywem ciepła. Uważać więc musimy stan wyżarzony za normalny. Doświadczenie potwierdza to rozumowanie, gdyż w miarę wyżarzenia współczynnik temperatury coraz bardziej się zbliża do wartości teoretycznej ($\gamma = 0,0045$ dla cynku).

Znaczne anomalie spostrzegamy też, o ile metal badany wzięty jest w warstwie tak cienkiej, że odczuwać się daje wpływ warstwy powierzchniowej. ⁸⁾ Współczynnik temperatury staje się wtedy bardzo mały lub nawet ujemny. ⁹⁾

W następujących tablicach porównywać będziemy wyniki doświadczeń Dewara i Fleminga (1893 i 1897) z wartościami, danymi przez wzór:

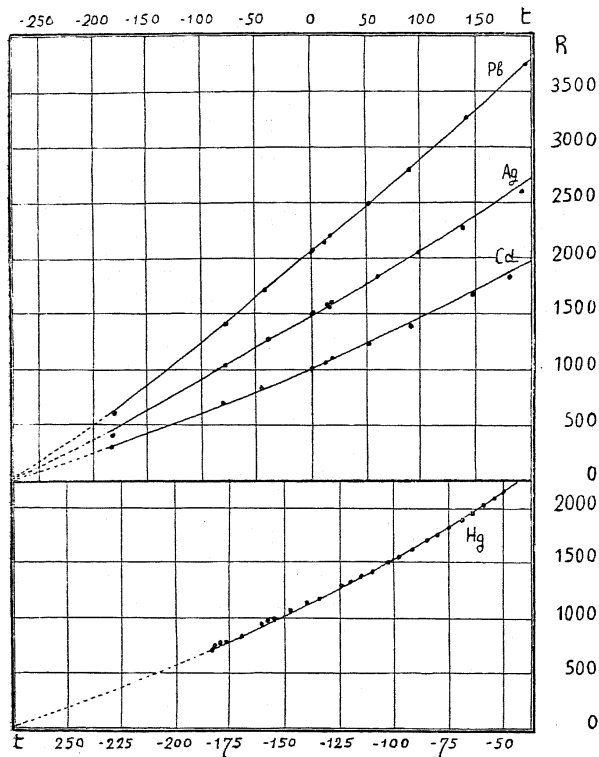
$$(16) \quad r_t = r_a \frac{2F+T}{2F+T_a} \cdot \frac{T}{T_a}$$

Oznaczać będziemy przez t temperaturę, r_t —opór znaleziony, r_a —opór obliczony, Δ —różnice w procentach, brane w stosunku do r_a ;

$$\Delta = 100 \frac{r'_t - r_t}{r}$$

⁸⁾ Grubość tej warstwy oblicza Vincent dla srebra na 25 μ . C. R. 126-820-1898 ⁹⁾ Oberbach, Wied. Ann. 46-265-1892; 47-353-1892; Langden, Phys. Rev. 11-40, 85-1900.

Graficzne przedstawienie zmiany oporu srebra,
kadm, ołowiu i rtęci.



1. Kadm.

$$F = 595; T_a = T_0 = 273; r_a = r_0 = 1002,3; r_t = 0,0025095(2F + T)T.$$

t	r _t oblicz.	r _t znaleź.	Δ	t	r _t oblicz.	r _t znaleź.	Δ
182,2	1878,3	1836,7	-4,1	12,8	1060,9	1052,9	-0,8
148,7	1705,6	1673,1	-3,2	1,0	1006,6	1006,4	+0,0
91,1	1420,0	1384,3	-3,5	-44,3*	814,2	828,6	+1,4
52,0	1235,6	1213,6	-2,2	-78,0*	677,8	694,5	+1,7
18,8	1085,1	1098,0	+1,3	-183,0*	289,1	295,2	+0,6

2. Srebro.

$$F = 1233; T_a = T_0 = 273; r_a = r_0 = 1468; r_t = 0,00196322(2F + T)T$$

192,1	2675,7	2608,4	-4,6	17,25	1570,6	1585,7	+1,0
137,2	2316,2	2273,7	-2,9	0,65	1470,8	1488,6	+1,2
98,2	2067,6	2062,2	-0,4	-40,6*	1230,0	1240,8	+0,7
60,0	1829,8	1836,2	+0,4	-78,0*	1118,7	1021,3	+0,3
18,30	1576,8	1588,1	+0,8	-183,0*	452,1	389,7	-4,2
18,20	1576,2	1572,7	-0,2				

3. Ołów.

$$F = 600; T_a = T_0 = 273; r_a = r_0 = 2038; (n=2)^{15}; r_t = 0,00279282(4F + T)T$$

196,1	3759,0	3764,0	+0,3	12,65	2142,5	2141,3	-0,0
142,7	3264,3	3278,8	+0,7	1,0	2046,3	2043,3	-0,1
90,45	2802,5	2797,1	-0,3	-42,8*	1690,9	1686,8	-0,2
53,00	2481,9	2478,1	-0,2	-78,0*	1413,2	1405,8	-0,4
18,65	2192,5	2195,9	+0,2	-183,0*	626,6	602,9	-1,2

*) Temperatury notowane według Pt. termometru, obliczone podług Dicksona Phil. Mag. (5)—45—527—1898.

4. R t e ć.

$$F = 234; T_a = T_{-50} = 223; r_a = r_{-50} = 2130; r_t = 0,01382182(2F + T)T$$

i	r _t oblicz.	r' _t znalez.	Δ	t	r _t oblicz.	r' _t znalez.	Δ
— 50,3*	2124	2127	+0,1	—121,0*	1303	1316	+0,6
— 55,1*	2068	2063	—0,2	—124,3*	1267	1278	+0,5
— 60,5*	2000	2000	—0,0	—134,4*	1166	1177	+0,5
— 64,4*	1951	1937	—0,7	—140,5*	1099	1120	+1,0
— 69,8*	1886	1874	—0,6	—147,5*	1030	1057	+1,3
— 75,4*	1818	1810	—0,4	—154,4*	962	987	+1,2
— 80,9*	1752	1746	—0,3	—157,4*	933	962	+1,4
— 86,6*	1686	1683	—0,1	—161,7*	891	912	+1,0
— 92,1*	1622	1620	—0,1	—170,2*	811	810	—0,0
— 98,4*	1556	1556	+0,2	—177,6*	743	760	+0,8
—102,7*	1502	1506	+0,2	—181,3*	709	735	+1,2
—111,1*	1410	1417	+0,3	—182,8*	696	716	+0,9
—116,1*	1355	1367	+0,6	—183,3*	692	697	+0,2

III. Zmiana ustroju przy niskich temperaturach.

Opór elektryczny. — Rozszerzalność. — Termo-elektryczność. — Ciepło właściwe. — Dysocjacja dodatkowa. — Wnioski.

Związki na zmianę rozszerzalności i oporu elektrycznego otrzymane zostały dla ciał jednoatomowych i stosują się tylko w tych granicach, w których ciała te pozostają jednoatomowymi.

Tymczasem znaczna liczba metali, uważanych przy temperaturze zwykłej za jednoatomowe, wykazuje przy niskich temperaturach nieregularności, uzasadniające przeprowadzenie zmiany ustroju analogicznej do zmiany ustroju żelaza, niklu i kobaltu przy wysokich temperaturach.

Kolejno porównywać będziemy opór elektryczny, rozszerzalność, zdolność termo-elektryczną i ciepło właściwe tych metali przy niskich temperaturach z własnościami żelaza i niklu (kobalt za mało jest jeszcze zbadany) w okolicach ich temperatury krytycznej. Nie posiadamy wystarczających danych, dotyczących zjawiska Thomsona oraz magnetyzmu przy niskich temperaturach.

Opór elektryczny.¹⁾ Już Macfarlane (1875) zauważył, że opór elektryczny żelaza zmienia się znacznie prędzej poniżej jego temperatury krytycznej, aniżeli powyżej tej temperatury. Knott (1885) robi te same spostrzeżenia dla niklu. Prace W. Kohlrauscha (1888), Hopkinsona (1888), Le Chateliera (1890), Morrisa (1897) i Harrisona (1902) potwierdziły i uzupełniły te spostrzeżenia.

Analogiczne zjawiska stwierdzone zostały dla kilku metali przy niskich temperaturach.

Wróblewski (1885) zauważył, że opór miedzi zmniejsza się przy niskich temperaturach stosunkowo znacznie prędzej, aniżeli przy temperaturze zwykłej, tak że zbliża się zapewne do zera przy temperaturze azotu wrzącego pod słabem ciśnieniem.

Olszewski (1895), określając temperaturę wrzenia wodoru platynowym termometrem oporu, kalibrowanym pomiędzy 0 i —208°, popelnia błąd 9° z powodu zmiany kierunku krzywej oporu.

Holborn (1901), Travers i Gwyer zaznaczają, że platynowy termometr, kalibrowany przy wysokich temperaturach, nie może być ekstrapolowany dla niskich temperatur.

Dewar (1901 i 1904) znajduje, że pomiędzy temperaturami wrzenia tlenu i wodoru forma krzywych oporu większości metali tak się zmienia, że nie może już być przedstawiona wzorem parabolicznym.

Meilink (1904) twierdzi, że zmiana oporu platyny nie może być przedstawiona poniżej —197° nawet przez wzór 3-go stopnia.

Fig. 1 przedstawia zmianę oporu żelaza według Morrisa (1897), niklu według Le Chateliera (1890) i miedzi według Dewara i Fleminga (1893), Dewara (1901) i Wróblewskiego (1885).

¹⁾ Wskazówki bibliograficzne umieszczone są w rozdz. IV-ym.

Zmiana oporu żelaza, niklu i miedzi.

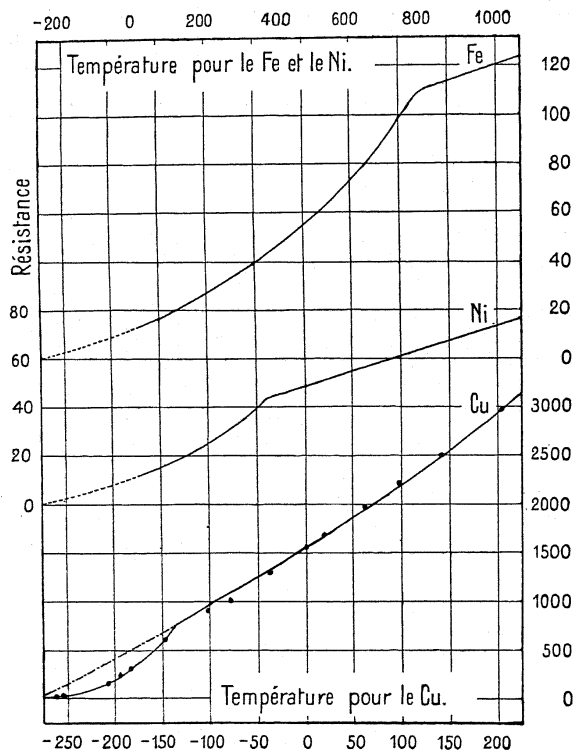


Fig. 1.

W tablicy I-ej dane Dewara i Wróblewskiego zastosowane zostały do jednostki oporu, użytej przez Dewara i Fleminga. Wartości kolumny (r_t) obliczone są według wzoru $\frac{r_t}{(2F+T)T} = \text{const.}$; Δ ozna-

cza zboczenie oporu czyli daje w procentach różnice, odniesione do r_0 pomiędzy wartościami znalezionymi i obliczonymi: $\Delta = 100 \frac{r'_t - r_t}{2r_0}$.

TABLICA I.
Zmiana oporu miedzi.

t	r_t oblicz.	r'_t znalezione	Δ	t	r_t oblicz.	r'_t znalezn.	Δ
205,0	2921	2927 Dewar i Fleming	+0,4	-103,0	939	895 Wróblewski	- 2,8
141,1	2480	2498 "	+1,2	-146,0	(691)	587 Wróblewski	- 6,7
98,0	2191	2216 "	+1,6	-183,0	(483)	289 Dewar i Fleming	-12,4
60,0	1942	1961 "	+1,2	-193,0	(428)	222 Dewar	-13,2
18,3	1676	1682 "	+0,4	-205,9	(312)	144 Dewar i Fleming	-14,0
0,6	1565	1564 "	+0	-253,0	(107)	15 Dewar	- 5,9
-37,8	1328	1298 "	-1,9	-258,0	(78,4)	13,6 Dewar	- 4,2
-78,0	1085	1024 "	-3,9				

Tablica II-ga zawiera w dwóch pierwszych kolumnach współczynniki temperatury pomiędzy 0 i 100° obliczone i znalezione; w kolumnach następnym zboczenia oporu przy -183° i -253°. Wiemy, że ślady ciał obcych zmniejszają współczynnik temperatury metali. Różnice więc pomiędzy wartościami dwóch pierwszych kolumn dać mogą wyobrażenie o stopniu czystości ciała. Liczby kolumn następujących wskazują nam, że, pomimo zanieczyszczeń, opór większości metali zmniejsza się przy niskich temperaturach prędzej, niżby się tego spodziewać było można.

TABLICA II.
Zboczenie oporu przy niskich temperaturach.

	Spółczynnik temperatury od 0 do 100		Δ zboczenie oporu		Autorowie
	obliczony	znaleziony	przy -183°	przy -253°	
Al	0,0043	0,0042	-8,1	—	Dewar i Fleming (1893)
Mg	0,0043	0,0038	-7,1	—	"
Pt	0,0040	0,0038	-5,5	-4,7	Dewar (1904)
Pd	0,0040	0,0035	-3,8	-1,0	"
Zn	0,0045	0,0041	-3,2	—	Dewar i Fleming (1893)
Ag	0,0042	0,0039	-3,0	-2,9	Dewar (1901)
Sn	0,0047	0,0044	-2,2	—	Dewar i Fleming (1893)
Au	0,0041	0,0039	-1,9	-3,6	Dewar (1901)

Zboczenia oporu magnu, palladu i cynku są znacznie zmniejszone przez zanieczyszczenia. Złoto zmienia ustrój zapewne tylko pomiędzy -183° i -253° . Rtęć, ołów i kadm nie wykazują zmiany ustroju przy -183° (nie posiadamy danych przy niższych temperaturach). Metale te mogą więc z lepszym skutkiem być użyte dla pomiarów niskich temperatur, aniżeli platyna, która, jak widzieliśmy, wykazuje liczne nieregularności.

Rozszerzalność. Gore²⁾ znalazł, że żelazo, ogrzane do jasnej czerwoności i powoli oziębione, rozszerza się raptownie przy temperaturze krytycznej. Barret³⁾ potwierdza to spostrzeżenie i znajduje podczas ogrzewania odpowiednie kurczenie się. Le Chatelier⁴⁾, Swedelius⁵⁾, Charpy i Grenet⁶⁾ badają ilościowo te zjawisko dla żelaza i stali.

Dla niklu zjawisko Gore'a nie zostało spostrzeżone⁷⁾. Wobec tego, że nikiel trudniej otrzymać się daje w stanie czystym, aniżeli żelazo, brak kurczenia się przy temperaturze krytycznej mógłby być powodowany przez nieczystości, które zmniejszają zjawisko Gore'a i mogą je nawet znieść.⁸⁾

Wiemy (str. 4 i 5), że współczynnik rozszerzalności żelaza i niklu zmienia się poniżej temperatury krytycznej prędkiej, niż u ciał jednoatomowych. Powyżej tej temperatury rozszerzalność niklu jest normalna, żelazo niedostatecznie zostało zbadane.

Fig. 2 przedstawia rozszerzalność żelaza podczas ogrzewania i oziębiania według Swedeliusa.⁹⁾

Krzywa oporu elektrycznego żelaza nie wskazuje na kurczenie się przy temperaturze krytycznej. Zrozumiałem się to stanie, gdy zauważyliśmy, że przy tej to temperaturze ma miejsce dysocjacja. Przed dysocjacją przestrzeń wolna składa się z dwóch części: ze spójności właściwej, czyli przestrzeni wolnej pomiędzy molekułami oraz z przestrzeni pomiędzy atomami, tworzącymi molekułę. Tylko spójność wpływa na opór elektryczny, gdyż przestrzeń pomiędzy atomami jest częścią składową molekuły. Po dysocjacji przestrzeń pomiędzy atomami, które się stały niezależnymi, wchodzi do spójności. Opór powinien więc wzrosnąć proporcjonalnie do tego wzrostu spójności, nawet wtedy, gdyby objętość zewnętrzna się nie zmieniła. Kurczenie się równoważy tylko częściowo lub całkowicie ten wzrost spójności.

²⁾ Gore, Phil. Mag. (4)—38—59—1869; Proc. Roy. Soc. 17—260—1869. ³⁾ Barret, Phil. Mag. (4)—46—472—1873; ⁴⁾ Le Chatelier, C. R. 108—1096—1889; C. R. 129—181. 279, 331—1899; ⁵⁾ Swedelius, Phil. Mag. (5)—46—173—1898; ⁶⁾ Charpy i Grenet, C. R. 134—540, 598—1902; ⁷⁾ W. Kohlrausch, Wied. Ann. 33—58—1888; Harrison, Phil. Mag. (6)—7—626—1904; ⁸⁾ Nie należy utożsamiać kurczenia się żelaza podczas zmiany ustroju molekularnego z kurczeniem się stali przy oddzielaniu się węgla. Te ostatnie zjawisko dochodzi do maximum przy 0,8% węgla (Charpy i Grenet); ⁹⁾ Swedelius, l. cit. p. 186 fig. 18.

Dla niklu, o ile się on nie kurczy przy temperaturze krytycznej, oczekiwać należy zmiany oporu, silniejszej od zmiany spójności.

Jeżeli istnieją punkty krytyczne przy niskich temperaturach, wpływać one winny na rozszerzalność.

Dla ciał, któreby się zachowywały, jak żelazo, rozszerzenie się przy temperaturze krytycznej (podczas oziębiania) winno nadać pozór anormalnego zmniejszenia współczynnika rozszerzalności.

Dla ciał, któreby się zachowywały, jak nikiel, współczynnik rozszerzalności wzrósłby przy niskich temperaturach, zamiast się zmniejszać.

Rozszerzalność żelaza.

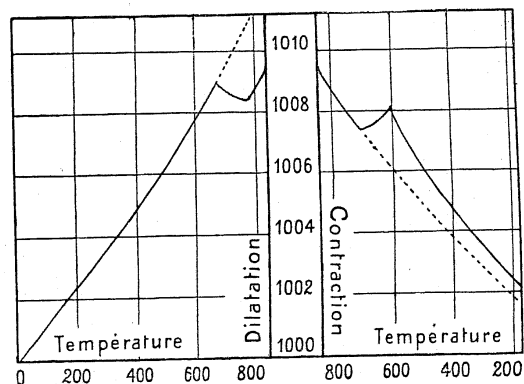


Fig. 2.

Nieznaczna ilość danych, które posiadamy na rozszerzalność przy niskich temperaturach, odpowiada pierwszemu przypadkowi.

Według A y r e s'a¹⁰⁾ mamy:

dla srebra przy 75° , $\alpha = 1890 \cdot 10^{-8}$,
 „ „ pomiędzy -150° i -184° , $\alpha = 1510 \cdot 10^{-8}$,
 „ glinu przy 59° , $\alpha = 2360 \cdot 10^{-8}$,
 „ „ pomiędzy -160° i -185° , $\alpha = 1390 \cdot 10^{-8}$.

Według S c h e e l'a:¹¹⁾

dla platyny przy 58° , $\alpha = 903 \cdot 10^{-8}$,
 „ „ pomiędzy 16° i -190° , $\alpha = 799 \cdot 10^{-8}$,
 „ palladu przy 58° , $\alpha = 1199 \cdot 10^{-8}$,
 „ „ pomiędzy 16° i -190° , $\alpha = 1025 \cdot 10^{-8}$.

¹⁰⁾ Ayres, Phys. Rev. 20—38—1905; ¹¹⁾ Scheel, Verh. Phys. Gesell. 9—1—1907.

Zakładając, że współczynnik rozszerzalności zmienia się przy niskich temperaturach tak samo, jak przy temperaturze zwykłej, otrzymujemy:

dla srebra	między -150° i -184° ,	$\alpha = 1600 \cdot 10^{-8}$,
" glinu	" -160° i -185° ,	$\alpha = 1710 \cdot 10^{-8}$,
" platyny	" 16° i -190° ,	$\alpha = 848 \cdot 10^{-8}$,
" palladu	" 16° i -190° ,	$\alpha = 1105 \cdot 10^{-8}$.

Różnica pomiędzy obliczonymi i znalezionymi wartościami odpowiadaćby mogła raptownemu rozszerzeniu się o 0,015% dla srebra, o 0,055% dla glinu, o 0,010% dla platyny i o 0,016% dla palladu.

Termoelektryczność. Tait¹³⁾ zauważył, że linia zdolności termoelektrycznej żelaza i niklu nie jest ciągła przy temperaturze krytycznej, gdzie się ostro załamuje. Le Chatelier¹⁴⁾ potwierdza te spostrzeżenie Taita, Harrison¹⁴⁾ i Belloc¹⁵⁾ uzupełniają je.

Nieciągłość zdolności termoelektrycznej przy niskich temperaturach zauważona została dla kilku metali.

Wróblewski¹⁶⁾, używając dla pomiaru niskich temperatur parę i miedź—najzylber zauważył, że poniżej -193° temperatury, określone termoelektrycznie, nie zgadzały się z danymi przez termometr wodorowy. Zdaniem Wróblewskiego różnica ta powodowana była przez to, że się wodor zbliżał do temperatury krytycznej i nie odpowiadał już prawu Gay-Lussaca.

Olszewski¹⁷⁾ wykazał, że tłumaczenie to nie jest dopuszczalne i że przy niskich temperaturach miarodajnymi są wskazówki termometru wodorowego, a nie pary termoelektrycznej.

Już te zjawisko nasunęło przypuszczenie, że zdolność termoelektryczna miedzi zmienia się raptownie przy niskich temperaturach.

Doświadczenia Dewara i Fleminga¹⁸⁾ wykazują, że zmiana zdolności termoelektrycznej (w stosunku do ołowiu) znacznej ilości metali nieregularną się staje przy niskich temperaturach. Zdolność termoelektryczna miedzi wzrasta przy -175° , następnie mocno spada, przy -181° przyjmuje wartość ujemną. Glin, zamiast wytworzyć punkt obojętny z ołowiem, zmienia kierunek, wykazując nieciągłość przy -45° i -150° . Linia magnu ma wygląd krzywej wklęsłej w kierunku ołowiu; załamuje się ona w okolicach -80° . Linia platyny wykazuje nieciągłość przy -100° i -180° .

¹³⁾ Tait, Trans Edinb. Soc. 27—125—1872/3; Pogg. Ann. 152—427, 443—1874; ¹⁴⁾ Le Chatelier, C. R. 102—819—1886; ¹⁵⁾ Harrison, Phil. Mag. (6) 3—177—1902; ¹⁶⁾ Belloc, C. R. 131—336—1900; Thèse de doctorat. Paris 1903; ¹⁷⁾ Wróblewski, Wiener Ber., Mat. nat. Kl. 91—2-o Abh.—708—1885; ¹⁸⁾ Olszewski, Wied. Ann. 31—71—1887; ¹⁹⁾ Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5)—40—95—1895; nieciągłość widoczniejszą się staje przy zamianie siły elektrycznej na zdolność termoelektryczną.

Holborn¹⁹⁾ znajduje, że zdolność termoelektryczna platyny nieregularną się staje poniżej -100° . Od tej temperatury krzywa oporu elektrycznego platyny również zmienia kierunek.

Ciepło właściwe. Żelazo pochłania ciepło (5,3 kal.) w pasie krytycznym w okolicach 830° , ale wydziela ciepło (od 4 do 6 cal.) przy temperaturze krytycznej dodatkowej przy 1200° .²⁰⁾

Nikiel pochłania ciepło (4,6 kal.) w pasie krytycznym w okolicach 370° .²⁰⁾

Tablica III wskazuje ciepło właściwe metali przy niskich temperaturach według Beerna.²¹⁾ C oznacza ciepło właściwe atomowe pomiędzy 18° i 100° . C' pomiędzy 18° i -79° ; C'' pomiędzy -79° i -186° . D i D' oznaczają odpowiednio zmniejszenia ciepła właściwego pomiędzy pierwszym i drugim okresem oraz pomiędzy drugim i trzecim okresem; $D=C-C'$, $D'=C'-C''$.

TABLICA III.

Zmiana ciepła właściwego przy niskich temperaturach.

metal	C			metal	C		
	od 18° do 100°	$D=C-C'$	$D'=C'-C''$		od 18° do 100°	$D=C-C'$	$D'=C'-C''$
Fe	6,3	0,7	1,6	Pd	6,3	0,3	0,8
Ni	6,4	0,6	1,5	Zn	6,1	0,3	0,6
Cu	6,0	0,4	1,1	Ag	6,0	0,3	0,5
Al	6,0	0,7	1,1	Sn	6,5	0,4	0,3
Mg	6,1	0,4	1,1	Cd	6,3	0,3	0,4
Pt	6,3	0,2	0,7	Pb	6,4	0,2	0,2

Widzimy, że ciepło właściwe najmocniej się zmienia u metali, które wykazują najsilniejsze nieregularności przy zmianie oporu elektrycznego, mianowicie u żelaza i niklu, do których się zbliżają miedź, glin i magn. Metale te nie pochłaniają więc ciepła, możliwym jest jednak wydzielenie ciepła, podobnie jak żelazo przy 1200° .

Stosowanie metody pyrrometrycznej, użytej przez Osmonda przy badaniu przemian żelaza i stali, wykazać by mogło, czy istnieje takie wydzielenie ciepła przy niskich temperaturach.

¹⁹⁾ Holborn, Ann. d. Phys. (4)—6—251—1901; ²⁰⁾ Pionchon, Ann. chim. et phys. (6)—11—33—1887; Pionchon oznacza temperatury krytyczne nieco niżej, niż nowocześni badacze; ²¹⁾ Beerna, Ann. d. Phys. (4)—1—257—1900; ²²⁾ Osmond, C. R. 103—743, 1135—1886;

Dysocjacja dodatkowa. Zmiana ustroju przy niskich temperaturach może być niepełna dla niektórych ciał i wymagać dysocjacji dodatkowej przy temperaturze wyższej, podobnie jak żelazo przy 1200°.

Gore znajduje dla miedzi ogrzanej do czerwoności nieregularną rozszerzalność, której towarzyszy lekkie kurczenie się.

Le Chatelier wskazuje metodą oporu elektrycznego punkt krytyczny dla cynku przy 360°.

Harrison twierdzi, że krzywa oporu miedzi wykazuje wklęsłość powyżej 500°.

Zmiana oporu elektrycznego i współczynnika rozszerzalności winna być dla ciał niezupełnie zdysocjowanych nieco większa, niż dla ciał jednoatomowych. Tak więc współczynnik temperatury miedzi elektrolitycznej pomiędzy 0 i 100° zbliża się do 0,0043, gdy jego wartość teoretyczna jest 0,0041. Zmiana współczynnika rozszerzalności miedzi też wydaje się być nieco większą, niż u ciał jednoatomowych.

Dysocjacja dodatkowa winna powodować lekkie kurczenie się lub opóźnienie w rozszerzalności, co włączone do wyników ogólnych, wywołać może wrażenie, że współczynnik rozszerzalności przy wysokich temperaturach mniej się zmienia, niż przy temperaturze zwykłej.

Zjawisko to daje się zauważyć dla pewnej liczby ciał, bez tej dokładności jednak, która niezbędna jest dla ścisłej klasyfikacji.

Wnioski. Możemy więc rozszerzyć i uogólnić wnioski, do których doszedł był Le Chatelier: „metale z punktu widzenia zmian molekularnych zachowują się zupełnie tak samo, jak inne ciała, które Chemia bada; czyli zmiana ustroju jest albo raptowna i metal wtedy się zachowuje, jak wszystkie ciała krystaliczne, lub stopniowa w przypadku aliaży, które się zachowują, jak mieszaniny amorfne.”²³⁾

Metale nie zmieniają swego wyglądu przy zmianie ustroju, jak na przykład częstokroć metaloidy, lecz zmiana ich własności fizycznych jest niemiłej głęboka.

Niektóre metale pozostają zapewne wieloatomowymi aż do temperatury topienia lub nawet powyżej (Bi, Sb, In, Tl). Inne (Fe, Co, Ni) nie dysocjują się, aż przy wysokich temperaturach, lecz większość metali zmienia swój ustrój całkowicie lub prawie całkowicie już pomiędzy —190° i —100°.

Wzory, ustalone na zmianę oporu i rozszerzalności, są stosowalne tylko dla ciał całkowicie lub prawie całkowicie zdysocjowanych. Poniżej tem-

²³⁾ Gore Phil. Mag. (4)—38—63—1869; ²⁴⁾ Le Chatelier Jour. de phys. (2)—10—369—1891; ²⁵⁾ Harrison, Phil. Mag. (6)—3—193—1902.

peratury krytycznej rozszerzalność i opór elektryczny przedstawione być winny przez odrębne wzory.

Sądźmy wszakże, że ogólna zasada proporcjonalności pomiędzy oporem elektrycznym i spółobjętością pozostaje prawdziwa nawet dla metali wieloatomowych.

IV. Bibliografia.

(1821—1905).

Literatura, dotycząca oporu właściwego i zmiany oporu metali czystych, bardzo liczna, porzucana jest po rozmaitych pismach periodycznych. Zwykle źródła bibliograficzne dają o niej tylko przybliżone i nie zawsze poprawne pojęcie. Uważamy więc za pożyteczne wskazać prace, któremi posługiwaliśmy się i które stanowią literaturę prawie zupełną tego przedmiotu.

Tytuły prac, których nie mogliśmy dostać w oryginale, umieszczone są w nawiasie z zaznaczeniem, gdzie te prace zostały cytowane lub streszczone.

Używać będziemy następujących skrótów: RS.—opór właściwy; R_0 i R_t —opory przy zerze i temperaturze t ; C_0 i C_t —przewodnictwo (odwrotność oporu) przy zerze i temperaturze t ; T —temperatura bezwzględna = $273+t$; a , b , c —współczynniki doświadczalne.

- 1821 Humphry Davy, Phil. Trans. Roy. Soc. 1821—I-a część p. 430 (RS. Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Pd, Pt; doświadczenia ilościowe nad zmianą oporu Pt zależnie od temperatury).
- 1826 M. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3)—32—420—1826 (RS. Ag, Au, Cu, Fe, Hg, Na, Pb, Pt, Sn, Zn).
- 1827 Harris, Phil. Trans. Roy. Soc. 1827—I-a część—p. 18 (RS. Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Pt, Sn, Zn względem elektryczności statycznej).
- 1829 Pouillet, (Eléments de physique expérimentale v. 1—p. 754) Pogg. Ann. 15—91—1829 (RS. Ag, Au, Cu, Fe, Pt).
- 1833 Christie, Phil. Trans. Roy. Soc. 1833—I-a część p. 133 (RS. Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Pt, Sn, Zn).
Forbes (Proc. Edinb. Soc. 1—5—1833) Trans. Edinb. Soc. 23—133—1861/2. (Stosunek pomiędzy przewodnictwem elektrycznym i termicznym).
- 1835 Lenz Pogg. Ann. 34—418—1835. (Pierwsze doświadczenia ilościowe nad zmianą oporu elektrycznego; Ag, Cu, Fe, Pt, od 0 do 200°; wzór wadliwy $C_t = C_0(1 - at + bt^2)$ daje maximum oporu pomiędzy 300° i 400°).
- 1837 Pouillet, C. R. 4—795—1837 (RS. Co, Pd, Pt).
- 1838 Lenz, Pogg. Ann. 44—342—1838; 45—105—1838 (RS. Bi, Hg, Sb, Au, Pb, Sn od 15° do 200°; wzór poprzedni).

- Riess, Pogg. Ann. **45**—1—1838 (RS. Ag, Au, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn).
- 1846** Ed. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3)—**17**—242—1846; C. R. **22**—413—1846; (Ag, Au, Cd, Cu, Hg, Fe, Pb, Pt, Sn, Zn od 10° do 100°; wzór liniowy $R_t = R_0(1 + at)$).
- 1847** Buff, Jahresberichte f. **1847** p. 286 (RS. Ag i Cu).
- 1848** J. Müller (in Halle), Pogg. Ann. **73**—434—1848 (Zależność pomiędzy ciepłem właściwym i współczynnikiem temperatury; Fe, Hg i Zn od 0 do 150°).
- 1853** G. Wiedemann i Franz, Pogg. Ann. **89**—497—1853 (Stosunek pomiędzy przewodnictwem elektrycznym i termicznym).
- 1855** Sainte-Claire Deville, Ann. chim. et phys. (8)—**43**—10—1855 (RS. Al i Fe).
- 1856** Lam y, C. R. **43**—695—1856) Ann. chim. et phys. (3)—**51**—316—1856 (RS. K i Na).
Poggendorf, Pogg. Ann. **97**—643—1856 (RS. Al).
Matthiessen, Phil. Mag. (4)—**42**—199—1856 (K i Na od 0 do 12°; wzór Lenza).
- 1857** Matthiessen, Phil. Mag. (4)—**43**—81—1857; Pogg. Ann. **100**—177—1857 (K i Na od 0° do 120°; RS. Ca, Li, Mg, Sr).
Buff, Lieb. Ann. **102**—265—1857 (RS. Ag, Al, Cu, Fe).
- 1858** J. Müller (in Wessel), Pogg. Ann. **103**—176—1858 (Cu, Fe, Pt przy wysokich temperaturach).
Matthiessen, Phil. Trans. Roy. Soc. **148**—333—1858; Pogg. Ann. **103**—428—1855; (RS. Ag, Al, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Zn).
Arndsen, Pogg. Ann. **104**—1—1858 (Ag, Al, Cu, Fe, Pb, Pt od 0° do 160°; wzór liniowy).
Clausius, Pogg. Ann. **105**—650—1858 (Wygłasza hipotezę, że opór metali jest proporcjonalny do temperatury bezwzględnej).
Arndsen, Pogg. Ann. **108**—148—1858 (RS. Ni).
- 1859** G. Wiedemann, Pogg. Ann. **108**—393—1859. (Przewodnictwo elektryczne; p. 405 (RS. Cu, Sn, Zn)).
- 1860** W. Siemens, Pogg. Ann. **110**—1—1860. (Proponuje Hg jako jednostkę oporu; zmiana oporu Ag i Pt; wzór liniowy).
Matthiessen, Phil. Trans. Roy. Soc. **150**—175—1860; Pogg. Ann. **109**—526—1860 (RS. Au).
Matthiessen, Phil. Trans. Roy. Soc. **150**—85—1860; Pogg. Ann. **110**—222—1860. (RS. różnych gatunków miedzi).
Schröder von der Kolk, Pogg. Ann. **110**—452—1860 (Hg od 10° do 90°).
- 1861** W. Siemens, Phil. Mag. (4)—**21**—25—1861 (patrz 1860 r.).
W. Siemens, Pogg. Ann. **113**—91—1861 (Hg i Cu od 0° do 100°; Sn od 0° do 280°; przyjmuje hipotezę Clausiusa; wzór liniowy).
- 1862** Neumann, Ann. chim. et phys. (3)—**66**—183—1862. (Przewodnictwo elektryczne i termiczne, p. 185; RS. Cu, Fe, Zn).
Matthiessen i v. Bose, Phil. Trans. **152**—1—1862; Pogg. Ann. **115**—353—1862 (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn od 0° do 100°; sądzi, że współczynniki temperatury są jednakowe dla wszystkich metali czystych; wzór Lenza).

- 1863** De la Rive, C. R. **56**—588—1863 (Tl od 15° do 50°).
Matthiessen i Vogt, Phil. Trans. **153**—369—1863; Pogg. Ann. **118**—431—1863; (Co, Fe, Ni, Tl od 0° do 100°).
- 1871** C. W. Siemens, Proc. Roy. Soc. **19**—443—1871; Les Mondes, **24**—313—1871; **28**—305—1872. (Proponuje mierzenie wysokich temperatur zmianą oporu elektrycznego; Cu, Fe, Pt przy wysokich temperaturach; wzór $R_t = R_0(a + bT^2 + CT)$).
- 1872** L. Lorenz, Pogg. Ann. **147**—429—1872 (p. 434—przewodnictwo elektryczne i termiczne).
- 1873** Benoit, Études sur la résistance électrique des métaux (Rozprawa doktorska). Paris, 1873; C. R. **76**—342—1873; Phil. Mag. (4)—**45**—314—1873 (Ag, Al, Au, Cd, Cu, Fe, Hg, Mg, Pt, Pd, Pt, Sn, Tl, Zn od 0° do wysokich temperatur, niektóre do 800°; wzór paraboliczny $R_t = R_0(1 + at + bt^2)$).
- 1875** Macfarlane, (Proc. Edinb. Soc. **8**—626—1875); Wiedemann, Electricität, Braunschweig 1893 v. 1 p. 494. (Opór żelaza przy wysokich temperaturach).
C. W. Siemens, (Trans. Soc. Electr. Eng. 1875); Callendar, Phil. Mag. (5)—**32**—104—1891. (Termometr oparty na zmianie oporu).
- 1878** Auerbach, Wied. Ann. **5**—289—1878. (Zależność pomiędzy magnetyzmem i współczynnikiem temperatury żelaza).
Tait, Trans. Edinb. Soc. **28**—717—1877/8. (Przewodnictwo elektryczne i termiczne; p. 739 RS. Cu, Fe, Pb).
- 1879** Auerbach, Wied. Ann. **8**—479—1879. (Stosunek pomiędzy oporem elektrycznym i ciepłem właściwym).
- 1880** H. F. Weber (aus Zürich). Berl. Ber. 1880 p. 457. (Związek pomiędzy przewodnictwem elektrycznym i termicznym oraz ciepłem właściwym; pp. 469 i 475. RS. Ag, Bi, Cd, Cu, Sn, Zn).
- 1881** Kirchhoff i Hansemann, Wied. Ann. **13**—406—1881. (Przewodnictwo elektryczne i termiczne p. 410. RS. Cu, Fe, Pb, Sn, Zn).
L. Lorenz, Wied. Ann. **13**—422—592—1881. (Zmiana stosunku pomiędzy przewodnictwem elektrycznym i termicznym; p. 598 Al, Bi, Cu, Cd, Fe, Mg, Pb, Sb, Sn, od 0° do 100°).
Ehrhardt, Wied. Ann. **14**—404—1881 (In od 0° do 110°).
- 1882** Nichols, Phil. Mag. (5)—**13**—38—1882. (Rozszerzalność i opór Pt przy wysokich temperaturach).
- 1883** Strouhal i Barus, Wied. Ann. **20**—525—1883. (Fe i stal od 0° do 35°).
Rayleigh i Sidgwich, Phil. Trans. Roy. Soc. **174**—173—1883. (Hg od 0° do 12°).
- 1884** Mascart, Neville i Benoit, Jour. de phys. (2)—**3**—230—1884. (Hg od 0° do 100°).
Leduc, J. de phys. (2)—**3**—133, 362—1884 (Bi od 12° do 60°).
Righi, J. de phys. (2)—**3**—355—1884. (RS. Bi).
Strouhal i Barus, Abh. Böm. Gesell. d. Wiss. (6)—**12**—mat. nat.—N14—1883/4. (Amalgamy srebra; p. 15, RS. Ag, Au, Cu, Pt, Zn).
Emo, (Atti R. Inst. Veneto (6)—**2**—43—1884), Beibl. **9**—265—1885. (Ag, Al, Au, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn, Zn, od 0° do 300°; wzór C. W. Siemens).

- 1885** Cailleteti Bouty, C. R. **100**—1188—1885. (Ag, Al, Cu, Fe, Hg, Mg, Sn, od 0° do -100°; pierwsze doświadczenia przy niskich temperaturach).
Wróblewski, C. R. **101**—160—1885; Wied. Ann. **26**—27—1885. (Cu od 0° do -200°).
Erhardt, Wied. Ann. **24**—229—1885. (Pt od 0° do 600°).
L. Lorenz, Wied. Ann. **25**—1—1885. (Hg od 0° do 35°).
C. L. Weber, Wied. Ann. **23**—245—1885. (Hg od 0° do -55°).
Strecker, Wied. Ann. **25**—252, 456—1885. (Hg od 0° do 20°).
Schleiermacher, Wied. Ann. **26**—287—1885. (Graficzne przedstawienie oporu Pt od 0° do 1000°).
Wehler, (Central-ZS. f. Opt. u. Mech. **6**—26—1885) (i Beibl. **9**—525—1885. (RS. Ag, Al, Au, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn).
Glazebrook, Phil. Mag. (5)—**20**—343—1885. (Hg od 0° do 150°).
Poloni, (N. Cimm. (3)—**15**—279—1885; **16**—42—1885) Beibl. **9**—743—1885. (Zależność pomiędzy sprężystością i oporem elektrycznym).
1886 Upenborn, (Centralbl. f. Elektrot. **7**—564—1886) Beibl. **10**—772—1886. (Ag, Al, Au, Bi, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Pt, Sn, Zn, od 0° do 100°).
Humpidge, Proc. Roy. Soc. **39**—15—1885/6. (Pt od 0° do 940°).
Knott, Trans. Edinb. Soc. **33**—187—1885/6. (Ni, Pd, Pt od 0° do 300°; wzór wykładniczy).
1887 L. Meyer, Théories modernes de la chimie, Paris 1887 p. 174. (Opór właściwy jest funkcją peryodyczną ciężaru atomowego).
Oberbeck i Bergmann, Wied. Ann. **31**—792—1887. (RS. Al, Cu, Cd, Bi, Mg, Pb, Sb, Sn, Zn wagą indukcyjną).
Krüger, Wied. Ann. **32**—572—1887. (Przewodnictwo cienkich warstw Ag, Al, Au).
Callendar, Phil. Trans. Roy. Soc. (A)—**178**—161—1887. (Wprowadza pojęcie temperatury platynowej $\tau = \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0}$, skąd $t - \tau = a \left\{ \left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right\}$; opór Pt i Fe od 0° do 600°, Sn od 0° do 200°).
Preece, (Brit. Ass. Repp. Manchester 1887) Beibl. **12**—73—1888. (RS. Ag, Cu, Fe).
1888 W. Kohlrausch, Wied. Ann. **33**—42—1888. (Graficzne przedstawienie zmiany oporu Fe i Ni przy wysokich temperaturach).
Kundt, Wied. Ann. **34**—469—1888. (Stosunek pomiędzy szybkością czerwonego światła w metalach i ich przewodnictwem elektrycznym).
Grünmach, Wied. Ann. **35**—764—1888. (Hg od 20° do -90°).
Glazebrook i Fitzpatrick, Phil. Trans. Roy. Soc. (A)—**179**—351—1888. (Hg od 0° do 100°).
Hopkinson, Proc. Roy. Soc. **45**—457—1888. (Graficzne przedstawienie zmiany oporu Fe od 20° do 1000°).
Batelli, (Atti Acc. di Torino **22**—169—1888) Beibl. **12**—589—1888. (Ni od 0° do 360°).
1889 E. v. Auhel, C. R. **108**—1102—1889; Ann. chim. et phys. (6)—**18**—433—1889; Phil. Mag. (5)—**38**—342—1889. (Bi od 0° do 100°).
Tomlinson, Lum. Electr. **34**—591—1889. (Fe od 17° do 100°).

- 1889** Kundt, Wied. Ann. **36**—820—P889. (Związek pomiędzy zmianą szybkości światła w metalach i zmianą ich przewodnictwa zależnie od temperatury).
C. L. Weber, Wied. Ann. **37**—587—1889. (Krytyka doświadczeń Grünmacha).
Grünmach, Wied. Ann. **37**—508—1889. (Odpowiedź Weberowi).
Giese, Wied. Ann. **37**—576—1889. (Elektryczna teoria elektryczności, p. 592—przewodnictwo metali).
C. L. Weber, Wied. Ann. **38**—227—1889. (Dalszy ciąg polemiki z Grünmachem).
Hopkinson, Phil. Trans. Roy. Soc. (A)—**180**—443—1889. (Patrz 1888r.).
1890 Berget, C. R. **110**—76—1890. (Przewodnictwo elektryczne i termiczne; p. 77. RS. Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Sn, Zn).
Le Chatelier, C. R. **110**—283—1890. (Fe od 0° do 1000°).
Le Chatelier, C. R. **111**—454—1890. (Ag, Cu, Fe, Ni, Pt, Zn od 0° do 1000°; wzór liniowy).
Chwolison, Mém. Acad. St.-Petersbourg (7)—**37**—N12—1890. (Przewodnictwo elektryczne i termiczne Cu i Fe).
Lenard, Wied. Ann. **39**—619—1890. (Bi od 0° do 100°).
Passavant, Wied. Ann. **40**—505—1890. (Hg od 0° do 34°).
Tomlinson, Phil. Mag. (5)—**29**—77—1890 (Patrz 1889r.).
Vincentini i Omodei, Atti Acc. di Torino, **25**—30—1889/90. (Bi, Cd, Pb, Sn, Tl od 0° do 350°; wzór 3-go stopnia).
1891 Le Chatelier, J. de phys. (2)—**10**—369—1891 (Patrz C. R. **111**—1890).
Leduc, J. de phys. (2)—**10**—112—1891. (Bi od 0° do 150°, nieczysty).
Jones, Proc. Roy. Soc. **48**—434—1891 (RS. Hg).
Knott, Proc. Edinb. Soc. **18**—303—1890/91. (Co od 0° do 250°, wzór wykładniczy).
1892 Guillaume, C. R. **115**—414—1892. (Hg od 0° do 61°).
Kriechgauer i Jaeger, Wied. Ann. **47**—513—1892. (Hg od 15° do 28°).
Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5)—**34**—326—1892. (Ag, Al, Au, Cu, Fe, Ni, Pt, Sn od 100° do -183°).
Oberbeck, Wied. Ann. **46**—265—1892; **47**—353—1892. (Przewodnictwo cienkich warstw srebra).
1893 E. v. Auhel, J. de phys. (3)—**2**—407—1893. (Bi od 0° do 100°).
Guillaume, C. R. **116**—51—1893. (O doświadczeniach Kriechgauera i Jaegera).
Kennelly i Fessenden, Lum. Electr. **50**—194—1893. (Cu od 20° do 250°).
De Heen, La Chaleur, Liège (1893) p. 337. (Związek pomiędzy przewodnictwem i rozszerzalnością).
Ostwald, ZS. f. phys. Chem. **11**—515—1893. (Objasnia opór termoelektrycznością).
G. Wiedemann, Elektrizität, Braunschweig, 1893 s. 1 p. 471. (Związek pomiędzy współczynnikiem temperatury i temperaturą topienia).
Lagarde, Elektrotechn. ZS. **14**—531—1893. (Cu elektrolityczna od 0° do 40°).

- Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5)—**36**—271—1893. (Ag, Al, Au, Cu, Cd, Fe, Mg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn, Tl, Zn od 200° do —183°; opór zbliża się do zera przy zerze bezwzględnej).
- 1894** Vachy, C. R. **118**—1324—1894. (Istota przewodnictwa metalicznego).
- Ebert, Wied. Ann. **51**—268—1894; **52**—417—1894. (Teoria elektryczności według Maxwella; **51**—296 i **52**—428—przewodnictwo metali).
- Haas, Wied. Ann. **52**—673—1894. (Cu, Zn i ich aliaże).
- Swan i Rhodin, Proc. Roy. Soc. **56**—64—1894. (Cu elektrolityczna od 12° do 90°).
- Burton, Phil. Mag. (5)—**38**—55—1894. (Istota przewodnictwa metalicznego).
- 1895** Holborn i Wien, Wied. Ann. **56**—379—1895. (Ir, Pd, Pt, Rh, od 0° do 100°; mierzenie wysokich temperatur).
- Dorn, Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst. **2**—257—1895. (Streszcza prace nad oporem Hg).
- Schweidler, Wiener Ber., Mat.-nat. Kl. **104**—II Abt.—273—1895. (Hg od 8° do 45°).
- Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5)—**40**—303—1895. (Bi od 100° do —210°, nieczysty).
- Olszewski, Phil. Mag. (5)—**40**—202—1895. (Pt—termometr oporowy od 0° do —208°).
- 1896** Scott i Richards, Eclair. electr. **8**—412—1896. (Al od 25° do 80°).
- Holborn i Wien, Wied. Ann. **59**—213—1896. (Pt—termometr od 100° do —190°; podaje dla Pt wzór $t = a + bR_t + cR_t^2$).
- Ihle, (Jahresber. d. K. Gymn. Dresden-Neustadt **22**—3—1896) Landolt-Bernstein's Tabellen, Berlin 1905 p. 716 i nast. (Ag, Au, Cd, Fe, Mg od 20° do 100°).
- Witkowski, Phil. Mag. (5)—**41**—312—1896. (Pt i Fe od 0° do —180°).
- Fleming, (Roy. Inst. Great Brit. 1896) Beibl. **20**—885—1896. (Ag, Al, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Mg, Pd, Pb, Pt, Sn, Tl, Zn od 0° do 100°).
- 1897** Houlléviq, J. de phys. (3)—**6**—246—1897. (RS. żelaza elektrolitycznego).
- Morris, Phil. Mag. (5)—**44**—213—1897. (Fe od 0° do 1200°, zwłaszcza przy temperaturze krytycznej).
- Dickson, Phil. Mag. (5)—**44**—445—1897. (Podaje dla Pt—termometru wzór paraboliczny $(R_t - a)^2 = c(t + b)$).
- Dewar i Fleming, Proc. Roy. Soc. **60**—72—1896/7 (czysty Bi od 60° do —186°).
- Dewar i Fleming, Proc. Roy. Soc. **60**—76—1896/7. (Hg od 35° do —183°).
- 1898** Vincent, C. R. **126**—820—1898. (Przewodnictwo cienkich warstw Ag).
- Riecke, Wied. Ann. **66**—353, 545—1898. (Elektroniczna teoria elektryczności; p. 377—opór metali).
- Liebenow, ZS. f. Elektrochemie, **4**—201, 217, 458—1897/8. (Objasnia termoelektrycznością opór elektryczny).
- Silberstein, Prace matemat.-fizyczne **9**—103—1898. (Teoria przewodnictwa metali).
- 1899** Callendar, Phil. Mag. (5)—**47**—191—1899. (Przegląd krytyczny wzorów, używanych dla termometrów oporowych).

- 1899** Waidner i Millory, Phil. Mag. (5)—**48**—1—1899. (Porównanie Pt—termometru z termometrem Rowlanda i normalnym termometrem).
- 1900** Vincent, J. de phys. (3)—**9**—78—1900. (Patrz 1898 r.).
- Drude, Ann. d. Phys. (4)—**4**—566—1900. (Elektroniczna teoria elektryczności; p. 575—o przewodnictwie).
- Reinganum, Ann. d. Phys. (4)—**2**—398—1900. (Przewodnictwo elektryczne i termiczne według teorii elektronów).
- Eckhardt i Graefe, ZS. anorg. Chem. **23**—378—1900. (RS. Cs).
- Jaeger i Disselhorst, Abh. de Phys. Techn. Reichsanst. **3**—269—1900. (Przewodnictwo elektryczne i termiczne; p. 355 Ag, Al, Au, Bi, Cd, Cu, Ni, Pd, Pt, Sn od 0° do 100°).
- Longden, Phys. Rev. **11**—40, 85—1900. (Przewodnictwo cienkich warstw Ag, Au, Pt).
- Fleming, Proc. Roy. Soc. **66**—50—1900. (Ni elektrolityczny od 100° do —183°).
- Tory, Phil. Mag. (5)—**50**—421—1900. (Pt—termometry rozmaitych stopni czystości od 0° do 1000°).
- Harker i Chappius, Phil. Trans. Roy. Soc. (A)—**194**—37—1900. (Porównanie Pt—termometru z termometrem gazowym od 0° do 460°).
- J. J. Thomson, Nature. (angielska) **62**—31—1900. (Elektroniczna teoria oporu metali).
- 1901** Holborn, Ann. d. Phys. (4)—**6**—242—1901. (Pt od —78° do —190° i od 300° do 500°).
- Reichardt, Ann. d. Phys. (4)—**6**—832—1001 (Co i Cu i ich aliaże od 20° do 160°).
- E. v. Aubel, J. de Phys. (3)—**10**—389—1901; Phys. ZS. **2**—371—1901. (Krytyka doświadczeń Dewara i Fleminga).
- Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**—360—1901 (Ag, Au, Cu, Fe, Pt od 100° do —253°).
- 1902** Hagen i Rubens, Ann. d. Phys. (4)—**8**—432—1902. (Związek pomiędzy przezroczystością i oporem elektrycznym Ag, Au, Pt).
- Streintz, Ann. d. Phys. (4)—**8**—847—1902. (Spółczynnik temperatury jest funkcją periodyczną ciężaru atomowego, równoległą do temperatury topienia).
- Schulze, Ann. de Phys. (4)—**9**—555—1902. (Przewodnictwo elektryczne i termiczne amalgam; p. 579, R3. Bi, Pb, Sn, Zn).
- Lownds, Ann. d. Phys. (4)—**9**—681—1902. (Bi krystaliczny od 15° do —186°).
- Benediks, ZS. f. phys. Chem. **40**—545—1902 (RS. żelaza; wpływ zanieczyszczeń).
- Harrison, Phil. Mag. (6)—**3**—177—1902 (Fe i Ni od 1050° do —200°).
- Harrison, Nature (angielska) **66**—343—1902 (Fe przy —253°).
- Williams, Phil. Mag. (6)—**3**—515—1902. (Teoria przewodnictwa metali; wzór $R_t = R_0(1 + 0,00366t)(1 + at)$, gdzie a zależy od rozszerzalności i ciepła właściwego).
- 1903** Hagen i Rubens, Ann. de Phys. (4)—**11**—873—1903. (Zależność pomiędzy zdolnością emisyjną i przewodnictwem metali).
- Mewes, Elektrochem. ZS. **9**—80—1902/3. (Opór zmienia się proporcjonalnie do spółbjętości według wzoru wykładniczego).

- 1903** Grossman, (Diss. Zürich 1903) Beibl. **29**—178—1905 (Cu, Sn i ich aliaże od 0° do 100°).
- 1904** Lombardi, Elektrot. ZS. **25**—41—1904 (Os od 100° do 300°).
Lohr, Wiener Ber.; Mat.-nat. Kl. **113**—911—1904 (Na od 20° do 70°).
Bernini, Phys. ZS. **5**—241, 406—1904 (K i Na od 0° do 130°).
Bernini, N. Cim. (5)—**8**—269—1904 (Li od 0° do 230°).
Sturm, (Diss. Rostock, 1904) Beibl. **29**—143—1905 (Al, Zn i ich aliaże od 0° do 100°).
Dewar, Proc. Roy. Soc. **73**—244—1904 (Ag, Au, Cu, Ni, Pd, Pt od 100° do —253°; wskazuje nieciągłość zmiany oporu przy niskich temperaturach).
Sutherland, Phil. Mag. (6)—**7**—417—1904. (Elektryczne pochodzenie światła; p. 423—przewodnictwo metali).
Harker, Phil. Trans. Roy. Soc. (A)—**203**—343—1904; Proc. Roy. Soc. **73**—217—1904. (Porównanie Pt—termometru od 500° do 1000° z termometrem gazowym i parą Pt—Pt Rh).
Smith, Phil. Trans. Roy. Soc. (A)—**204**—57—1904; Proc. Roy. Soc. **79**—239—1904 (Hg od 0° do 24°).
Meilink, (Comm. Phys. Lab. Leiden N93—1904). Beibl. **29**—66—1905 (Pt od 0° do —197°; wzór 3-go stopnia).
1905 Moissan i Chavanne, C. R. **140**—121—1905 (RS. Ca).
Copaux, C. R. **140**—657—1905 (Co, Ni od 0° do 100°).
Bolton, ZS. f. Elektrochem. **11**—45—1905 (Ta od 0° do 350°).
Reinganum, Ann. d. Phys. (4)—**11**—958—1905 (Elektrooptyka metali).
Reinganum, ZS. f. Elektrochemie **11**—851—1905. (Zależność pomiędzy oporem właściwym i ekwiwalentem elektrochemicznym).
Travers i Gwyer, Proc. Roy. Soc. **74**—528—1905 (Pt—termometr przy wysokich i niskich temperaturach).

Zmiana oporu podczas topienia.

- 1855** Matteucci, C. R. **40**—541, 913—1855; Ann. chim. et phys. (3)—**43**—472—1885 (Bi).
- 1857** Matthiessen, Phil. Mag. (4)—**13**—81—1857; Poggg. Ann. **100**—177—1857 (K i Na).
- 1861** W. Siemens, Pogg. Ann. **113**—99—1861 (Sn).
- 1862** Matthiessen, Pogg. Ann. **116**—379—1862 (Pb).
- 1863** De la Rive, C. R. **57**—698—1863 (Bi, Cd, Pb, Sb, Sn, Zn).
- 1885** Cailletet i Bouty, C. R. **100**—1188—1885 (Hg).
C. L. Weber, Wied. Ann. **25**—244—1805 (Hg).
- 1888** Grünmach, Wied. Ann. **35**—764—1888 (Hg).
C. L. Weber, Wied. Ann. **34**—580—1888 (Bi).
- 1889** C. L. Weber, Wied. Ann. **36**—587—1889 (Hg).
Grünmach, Wied. Ann. **37**—588—1889 (Hg).
C. L. Weber, Wied. Ann. **38**—227—1889 (Hg).
- 1890** Vincentini i Omodei, Atti Acc. di Torino **25**—30—1889/90 (Bi, Cd, Pb, Sn, Tl).

- 1892** Vassura, (N. Cim. (3)—**31**—25—1892) Beibl. **16**—545—1892 (Bi, Cd, Sn).
- 1897** Dewar i Fleming, Proc. Roy. Soc. **60**—76—1896/7 (Hg).
- 1904** Bernini, Phys. ZS. **5**—241, 406—1904 (K, Na).
Bernini, N. Cim. (5)—**8**—269—1904 (Li).

W rozwoju poglądu na zmianę oporu elektrycznego metali rozróżnić możemy trzy okrasy:

- I. od Lenza (1835) do Benoita (1873).
- II. od Benoita do Callendara (1887).
- III. od Callendara.

Zcharakteryzujemy je kilka rysami.

I (1835—1873). Temperatury zwykle. Niezgoda pomiędzy zwolennikami Lenza i Becquerela charakteryzuje ten okres. Lenz (1885—38), który pierwszy wykonał doświadczenia ilościowe nad zmianą oporu elektrycznego, wyraził je wzorami, które, estrapolowane, wskazywały maximum oporu pomiędzy 300° i 400°. Becquerel (1846) sądził, że opór wzrasta proporcjonalnie do zmiany temperatury i może być wyrażony wzorem liniowym.

Matthiessen (1856—63) przyjmuje dla swych licznych doświadczeń wzór Lenza. Arndsen (1858) i W. Siemens (1860—61), znalazłszy, że zmiana oporu nie zmniejsza się z temperaturą, co powinno by poprzedzać maximum Lenza, stają po stronie Becquerela.

Kwestya istnienia maximum oporu nie została rozwiązana eksperymentalnie, gdyż doświadczenia ograniczone były do temperatur, które otrzymać można przez ogrzewanie w oliwie (od 0 do 200°).

Podczas tego okresu ogłoszone zostały znane hipotezy: zmiana oporu jest ta sama dla wszystkich metali (Matthiessen); jest ona proporcjonalna do temperatury bezwzględnej (Clausius).

II (1873)—1887). Wysokie i niskie temperatury. Podstawy nowoczesnych poglądów na zmianę oporu elektrycznego wypracowane zostały w tym okresie. Zakres doświadczeń rozciąga się od +1000° do —200°.

Benoit (1873) rozwiązał doświadczalnie znaczną ilość pytań, które się nasunęły w poprzednim okresie: że opór wzrasta aż do najwyższych temperatur, że zmienia się on zazwyczaj prędzej od temperatury bezwzględnej i niejednakowo dla rozmaitych metali.

Doświadczenia przy niskich temperaturach (Cailletet, Bauty, Wróblewski—1885) podnoszą nowe zagadnienie: minimum oporu. Stwierdzono, że opór zmienia się przy niskich temperaturach prędzej od temperatury bezwzględnej; prawdopodobnem się stało wobec tego przypusz-

czenie, że zdąża on do zera lub do minimum w granicach dostępnych dla doświadczeń.

Wzór *Lenza* został porzucony, lecz znaczna liczba nowych wzorów służy do szeregowania doświadczeń. Obok liniowego wzoru *Becquerela* znajdujemy wzór paraboliczny *Benoit*a, który pozostał klasycznym, zawiły wzór *C. W. Siemensa*, wzory 3-go stopnia i wzory wykładnicze. Czuć się daje wysiłek odkrycia charakteru funkcji, której odpowiada zmiana oporu.

III (1887—1905). Zastosowanie do mierzenia temperatury. Znaczna liczba prac tego okresu ma na celu mierzenie temperatur zmianą oporu. Pierwsza myśl termometru oporowego pochodzi od *C. W. Siemensa* (1871), ale tylko prace *Callendar*a dały niezbędną dla jej rozwoju podstawę.

Callendar (1879—99) zbadał krytycznie rozmaite wzory, używane na zmianę oporu elektrycznego, i znalazł, że wzór paraboliczny przedstawia ją dokładnie. Opracował on budowę, kalibrowanie i użycie platynowego termometru oporowego.

Dewar (1892—1904) zpopularyzował użycie termometru oporowego, którym się posługiwał przy swych licznych pracach. On też ponownie opracował zmianę oporu większości metali, zwłaszcza przy niskich temperaturach, i znalazł, że opór wciąż się zmniejsza z temperaturą, lecz że bieg krzywej oporu znacznie się zmienia przy niskich temperaturach.

Holborn i Wien (1895—1896), *Holborn* (1901), *Chappuis i Harker* (1904) starannie porównywały platynowy termometr oporowy z termometrem gazowym.

Williams (1902) znajduje zależność pomiędzy dwoma współczynnikami parabolicznego wzoru na zmianę oporu.

Kolejno, pod wpływem teorii *Maxwella* i teorii elektronów, wznowie zostają wysiłki objaśnienia oporu elektrycznego metali.

Prace, dotyczące zmiany oporu elektrycznego, są bardzo nieregularnie podzielone pomiędzy rozmaite metale. Gdy bardzo znaczna ilość prac, które się częściowo powtarzają, poświęcona jest rtęci, miedzi, żelazu i platynie, posiadamy tylko ograniczone dane, dotyczące głównych metali alkalicznych (K, Na, Li), kobaltu, irydu, osmu, rhodu, tantalu, indu i antymonu; nie posiadamy żadnych danych co do rubidu, cezu, metali ziem alkalicznych (Ca, Sr, Ba), niektórych metali z grupy żelaza (Mn, Cr, Mo, W, U), rutenu, gallu, germanu, metali ziem rzadkich.

Zakończenie.

Zasada proporcjonalności pomiędzy spółobjętością i oporem zadawająco objaśnia zmianę oporu metali z temperaturą. Niepodobna jednak uważać zmiany spółobjętości za jedyny czynnik, mogący wpływać na opór. Naprzykład przy zmianie oporu pod wpływem ciśnienia przyjąć musimy ciśnienie, jako czynnik niezależny, zwiększający opór. Wpływ ciśnienia na opór uważać wtedy można za spowodowany przez dwa czynniki przeciwne, lecz nie ściśle proporcjonalne: zmniejszona spółobjętość i zwiększone ciśnienie.

Znaczenie ustalonych wzorów z łatwością zostanie zrozumiane, o ile założymy, że dla ciał stałych istnieją stany odpowiednie,¹⁾ tak że mierząc masę—masą molekularną, objętość—objętością molekularną, temperaturę—temperaturą topienia, dojść można do wniosków prostszych, niż przyjmując jako jednostki pomiarów wartości niezależne od charakteru ciała.

Nancy, luty 1907 r.

¹⁾ Niekoniecznie stany odpowiednie *van der Waals*a, jak sądzi *S. Traube*, *Anorg. Chem.* 34—413—1902.