

W. BRONIEWSKI.

**ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY ZMIANĄ OPORU ELEKTRYCZNEGO  
I ROZSZERZALNOŚCIĄ METALI WIELOATOMOWYCH.**

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

W poprzedniej rozprawie<sup>1)</sup> wykazałem zależność pomiędzy rozszerzalnością i oporem elektrycznym metali jednoatomowych i podałem granice, w których wyprowadzone wzory dają się stosować.

W tym artykule badam stosowalność wyprowadzonych związków do metali wieloatomowych i określam opór właściwy graniczny.

**I. Metale wieloatomowe.**

Atomowość metali według rozszerzalności, gęstości pary oraz kryoskopii.—Podział metali wieloatomowych.—Pierwsza grupa: uwagi ogólne.—Druga grupa: rozszerzalność, zmiana objętości podczas topienia, ciepło utajone, zmiana oporu podczas topienia oraz z temperaturą.—Przykłady na zmianę oporu metali drugiej grupy z temperaturą.

Uważać będziemy za metale te ciała proste, których opór elektryczny wzrasta z temperaturą. U niektórych ciał tylko pewna forma alotropijna

<sup>1)</sup> Prace mat.-fiz. 18—171—1907.

zaliczona być może do rzędu metali (arsen i antymon). U selenu i telluru opór elektryczny wzrasta aż do pewnej temperatury, następnie się zmniejsza, wykazując więc one kolejno cechy charakterystyczne metali i metaloidów.

Uważać będziemy za metale wieloatomowe te, których zawiła rozszerzalność (niejednakowa rozszerzalność wzdłuż rozmaitych osi, minimum objętości, zmiana ustroju, kureczenie się podczas topienia) nie może być objaśniona inaczej, jak przez budowę wieloatomową. Tak więc za metale wieloatomowe uważane być mogą: antymon, bizmut, gal, tal, ind, arsen, selen, tellur, żelazo, kobalt i nikiel oraz zapewne inne metale z grupy żelaza (Cr, Mn, Mo, W, U).

Jako metale jednoatomowe uważać będziemy te metale (Ag, Al, Au, Cd, Cu, K, Pd, Pt), których współczynnik rozszerzalności przedstawiony być może przez prostą funkcję  $\alpha = \left(1 + \frac{T}{F}\right) \text{const.}$ , gdzie  $F$  jest bezwzględna temperatura topienia,  $T$  bezwzględną temperaturą ciała.

Podział ten wyjaśnia znaczną liczbę zjawisk i zgadza się z dotychczasowymi wiadomościami o budowie ciał, otrzymanymi za pośrednictwem gęstości pary oraz przez kryoskopię.

Zważmy względną wartość obu tych metod.

Dane, otrzymane z rozważania gęstości pary, są najważniejsze. Gdyby ciało, zaliczone do jednoatomowych z powodu swej rozszerzalności, miało parę wieloatomową, klasyfikacja nasza musiałaby być uznana za niedokładną. Natomiast ciała wieloatomowe w stanie stałym z łatwością dać mogą parę jednoatomową, gdyż dysocjacja wytwarza się zazwyczaj wraz z wzrostem temperatury.

Srebro<sup>2)</sup>, kadm<sup>3) 1)</sup> i potas<sup>4)</sup>, uznane za jednoatomowe z powodu swej rozszerzalności, mają też parę jednoatomową narówni z rtęcią<sup>5)</sup>, cynkiem<sup>6) 1)</sup> i sodem<sup>4)</sup>, o rozszerzalności których nie mamy wystarczających danych.

<sup>2)</sup> Wartenberg, Ber. Chem. Gesell. 39—381—1906 Ag, przy 2000°.

<sup>3)</sup> Deville i Troost, C. R. 49—239—1859 Cd, przy 1000°.

<sup>4)</sup> Dewar i Scott, Chem. News, 40—239—1879. W platynowym naczyniu gęstość pary przy 1000° daje K, i Na<sub>2</sub>; doświadczenia w żelaznym naczyniu, które dały K<sub>2</sub> i Na<sub>2</sub>, uznane zostały za niedokładne, gdyż żelazo pochłania pary metali alkalicznych. Dewar i Dittmar, Chem. News 27—121—1873; Dewar i Scott, Proc. Roy. Soc. 29—206—1879.

<sup>5)</sup> Dumais, Ann. chim. et phys. (2)—33—337—1826 Hg, przy 446°; Troost, C. R. 95—135—1882 Hg, przy 440°; W. Meyer i C. Meyer, Ber. Chem. Gesell. 12—1426—1879 Hg, przy 440° i przy 1567°; Nernst, ZS. f. Electrochem. 9—622—1903 Hg, przy 1952°.

<sup>6)</sup> Mensching i V. Meyer, Ber. Chem. Gesell. 19—3295—1886 Zn, przy 1400°.

<sup>7)</sup> Biltz, ZS. phys. Chem. 19—385—1896 Cd, i Zn, przy 1700°.

Zgodnie też z naszym podziałem, tal, bizmut, antymon, arsen, selen i tellur uznane za wieloatomowe z powodu swej rozszerzalności, mają parę wieloatomową<sup>8)</sup>.

Dane kryoskopii mają znacznie mniejszą wartość. Jednoatomowość metali w roztworach nie daje żadnych wskazówek co do ich budowy w stanie stałym. Wieloatomowość metali w roztworach prawie nigdy nie jest pewna, gdyż większość metali tworzy aliaże z rozpuszczalnikiem, i trudnem staje się zbadanie, czy uważana depresja kryoskopijna lub toniczna spowodowana została przez metal niezdysojowany, czy też przez aliaż.

Dotychczas zbadana została zbyt słabą depresją, spowodowaną przez rozpuszczone metale na ciśnienie pary rtęci<sup>9)</sup> i na punkt topienia rtęci, sodu i cyny<sup>10)</sup>.

Z tych doświadczeń, częstokroć sprzecznych, wyprowadzić można wniosek, że wszystkie metale stają się jednoatomowymi w roztworach dostatecznie słabych. Te metale, które dają zbyt słabą depresję, tworzą aliaże z rozpuszczalnikiem i nie mogą być uważane z pewnością za wieloatomowe. Najsilniejsze nieprawidłowości wykazują ind i cyna.

Uznać jednakże musimy za wieloatomowe metale z grupy żelaza, aczkolwiek są one jednoatomowymi w roztworach. Metale te, oddzielone od rtęci przez dystylację w próżni poniżej 250°, wykazują własności odmienne, aniżeli w stanie normalnym; objaśnić to możemy, zakładając z Prof. Guntzem, że w tych warunkach układ wieloatomowy, normalny nie jest osiągnięty. Hypoteza ta została potwierdzona przez wyznaczenie ciepła polimeryzacji manganu<sup>11)</sup>.

Przejdźmy teraz do zależności pomiędzy rozszerzalnością i zmianą oporu elektrycznego metali wieloatomowych. Według tej zależności możemy podzielić metale wieloatomowe na dwie grupy:

<sup>8)</sup> Deville i Troost, C. R. 56—89118—63 As<sub>4</sub> przy 860°, Se<sub>2</sub> przy 1420°, Te<sub>2</sub> przy 1390° i 1439°. Temperatury, mierzone termometrem jodowym, są zbyt wysokie.

<sup>9)</sup> Biltz i V. Meyer, Ber. Chem. Gesell. 22—725—1889 As<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub> pomiędzy 1600° i 1700°, bizmut daje wartości pośrednie pomiędzy Bi<sub>1</sub> i Bi<sub>2</sub>.

<sup>10)</sup> Biltz, ZS. anorg. Chem. 19—385—1896 As<sub>2</sub> i Tl<sub>2</sub> przy 1700°; Se<sub>2</sub> i Te<sub>2</sub> pomiędzy 1750° i 1800°.

<sup>11)</sup> Ramsay, Jour. Chem. Soc. 55—521—1889; Ag, Al, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn w rtęci.

<sup>12)</sup> Tamann, ZS. phys. Chem. 3—441—1889; Au, Bi, Cd, K, Na, Pb, Sn, Tl, Zn w rtęci i Au, Cd, Hg, K, Pd, Sn, Tl w sodzie.

<sup>13)</sup> Heycock i Neville, Jour. Chem. Soc. 55—666—1889; Au, Cd, Hg, In, K, Li, Mg, Pb, Tl w sodzie i Au, Na, Tl w potasie.

<sup>14)</sup> Heycock i Neville, Jour. Chem. Soc. 57—376—1890; Ag, Al, Au, Bi, Ca, Cd, Cu, Hg, In, Mg, Na, Ni, Pb, Pd, Tl, Zn w cynie.

<sup>15)</sup> Guntz, C. R. 122—465—1896.

- 1) metale, w których przestrzeń pomiędzy atomami jest stała;
- 2) metale, w których przestrzeń pomiędzy atomami jest zmienna.

Grupa pierwsza. Zaliczyć do niej musimy żelazo, kobalt, nikiel i zapewne też inne metale z rodziny żelaza (Cr, Mn, Mo, W, U). Do tejsze grupy dołączyć należy metale jednoatomowe po zmianie budowy wewnętrznej na wieloatomową przy niskich temperaturach.

Podaliśmy już dane doświadczalne, dotyczące metali tej grupy<sup>12)</sup>, ograniczymy się więc tu do kilku uwag ogólnych.

Metale, należące do tej grupy, dysocjują się całkowicie lub prawie całkowicie przy temperaturze krytycznej. Na znacznej odległości od temperatury krytycznej zmiana oporu jest proporcjonalna do zmiany spółobjętości cząsteczkowej (przestrzeń wolna pomiędzy cząsteczkami), obliczonej ze zmiany objętości zewnętrznej; zmiana ta jest silniejsza, niż u ciał jednoatomowych. W miarę zbliżenia do temperatury krytycznej zmiana oporu większą się staje, aniżeli zmiana spółobjętości w ten sposób obliczonej.

Objasnić możemy te zjawisko, zakładając, że spółobjętość cząsteczkowa tych metali zmienia się silniej, aniżeli u metali jednoatomowych, wtedy gdy spółobjętość atomowa<sup>13)</sup> pozostaje stałą. O ile niema dysocjacji, istnieje proporcjonalność pomiędzy rozszerzalnością i oporem elektrycznym, i w tym przypadku zmiana spółobjętości cząsteczkowej (która jedynie wpływa na zmianę oporu) przedstawiona być może przez zewnętrzną zmianę objętości.

Przy dysocjacji spółobjętość atomowa cząsteczek zdysocjowanych wchodzi do spółobjętości cząsteczkowej, która wzrasta wtedy mocniej, aniżeli objętość zewnętrzną.

Opierając się na tej hipotezie, można obliczyć stopień dysocjacji przez porównanie rozszerzalności z oporem elektrycznym. Dane jednak doświadczalne, zbyt nieliczne i za mało dokładne, nie pozwalają jeszcze na wykonanie tego rachunku z pożądaną ścisłością.

Grupa druga. Znaczna liczba metali, należących do tej grupy, zbliża się przez swe własności do metaloidów; niektóre uważane być muszą za metal lub za metaloid zależnie od modyfikacji alotropijnej. Zaliczać będziemy do tej grupy antymon, bizmut, gal (który się kurczy podczas

<sup>12)</sup> Prace mat.-fiz 18—175, 189, 195 i 198—19.7.

<sup>13)</sup> Przestrzeń wolna pomiędzy atomami, tworzącymi cząsteczkę. Przyjęliśmy w zasadzie terminologię J. Traube'go (Ann. d. Phys. (4)—22—520—1907), który jeden z pierwszych wykazał wybitny wpływ, wywierany przez przestrzeń pomiędzy cząsteczkami na własności fizyczne ciał. Spolszczenie niemieckiego terminu „Covolumen” za wdzięczam uprzejmości Prof. J. Łośia.

topienia), tal, ind, arsen, selen i tellur. Cyna, której rozszerzalność mało jest znana, należy zapewne do tej grupy, przynajmniej szara jej odmiana<sup>14)</sup>.

Pozostawimy na uboczu selen i tellur. Na zmianę ich oporu elektrycznego wpływają też inne czynniki równoległe do zmiany temperatury i które powinny być osobno zbadane.

Spółczynnik rozszerzalności metali, należących do drugiej grupy, zmienia się prędzej, niż u metali jednoatomowych. Opór elektryczny zmienia się tak, jak u metali jednoatomowych.

Przyjąć więc musimy, że ruch cząsteczek w tych metalach jest identyczny z ruchem atomów metali jednoatomowych i że różnica w rozszerzalności pochodzi od zmiany spółobjętości atomowej, która na zmianę oporu elektrycznego nie wpływa.

Przedstawimy współczynnik rozszerzalności w postaci:

$$\alpha_t = \alpha_0(1+kt) = \alpha_0 \frac{nF_0 + T}{nF_0 + T_0}, \text{ więc } n = \frac{1-KT_0}{KF};$$

$F$  jest bezwzględną temperaturą topienia,  $T_0=273^\circ$ ,  $T$ —bezwzględną temperaturą ciała  $T=T_0+t$ .

Zaliczyliśmy do jednoatomowych metale, dla których  $n=1$ ; dla metali z grupy żelaza  $n$  zbliża się do  $\frac{1}{4}$ <sup>15)</sup>. Dla metali, należących do tej grupy, wartości na  $n$  są niejednostajne i znacznie odmienne od jedności. Rozszerzalność bizmutu i antymonu jest niejednakowa wzdłuż rozmaitych osi kryształicznych.

Ciało	Uwaga	Temp.	$10^6 \alpha_t$	$10^6 K$	$F$	$n = \frac{1-KT_0}{KF}$
Bi	do osi głównej	10—70	$1621 + 2,09(t-40)$ Fizeau <sup>16)</sup>	129	541 (268) Heycock i Neville <sup>19)</sup>	0,93
	⊥ do osi	10—70	$1208 + 3,11(t-40)$ Fizeau <sup>16)</sup>	257		0,21
	średnia	0—100	$1167 + 2,93t$ Matthiessen <sup>17)</sup>	255		0,22
Sb	do osi głównej	10—70	$1622 - 0,94t - 40$ Fizeau <sup>16)</sup>	-54	903 (630) Heycock i Neville <sup>19)</sup>	-2,35

<sup>14)</sup> Cohen i v. Eyk, ZS. phys. Chem. 30—601—1899.

<sup>15)</sup> Prace mat.-fiz. 18—172, 175—1907.

	$\perp$ do osi				
	10-70	882+1,34 ( $t-40$ )	162		0,38
	średnia	Fizeau <sup>10)</sup> 923+2 64t	286		0,08
		Matthiessen <sup>17)</sup>			
Tl	10-70	3021+11,41 ( $t-40$ )	445	563 (290) Lamy <sup>20)</sup>	-0,08
		Fizeau <sup>10)</sup>		(446)	
Te	0-60	3201+14,9t Spring <sup>18)</sup>	450	719 (446)	-0,07
				Fay i Ashley <sup>21)</sup>	
As	10-70	559+4,32 ( $t-40$ )	1120	770 (550)	-0,24
		Fizeau <sup>16)</sup>		Guntz i Broniewski <sup>22)</sup>	
Se	0-60	4480+44,7t Spring <sup>18)</sup>	997	490 (217)	-0,35
				Hittorf <sup>23)</sup>	
In	10-70	4170+42,38 ( $t-40$ )	1710	449 (176)	-0,47
		Fizeau <sup>16)</sup>		Winkler <sup>24)</sup>	

Rozszerzalność metaloidów, które, jak wiadomo, są wieloatomoweni, daje na  $n$  podobne wartości. Tak więc mamy dla siarki  $n = -0,30$  (Fizeau), dla białego fosforu  $n = -0,12$  (Kopp), dla krzemu ukryształizowanego  $n = -0,07$  (Fizeau), dla dyamentu, przyjmując jako punkt topnienia 3000°,  $n = -0,07$  (Fizeau).

Ciała, dla których  $n$  jest ujemne, mają minimum objętości przy temperaturze bezwzględnej  $T = -nF$ .

Dane, któremi rozporządzamy, nie pozwalają jeszcze na wyznaczenie zależności pomiędzy wartością  $n$  i liczbą atomów, zawartych w cząsteczce. Przyjąć tylko możemy, że ciała, mające tę samą wartość na  $n$ , są zapewne równoatomowe i że liczba atomów wzrasta, gdy  $n$  się zmniejsza.

Pożytecznym by było zbadanie pod tym względem rozmaitych odmian alotropijnych tego samego ciała, np. Se, Te, P, As i S.

<sup>10)</sup> Fizeau, C. R. 68 - 1125-1869.

<sup>17)</sup> Matthiessen, Pogg. Ann. 130 - 51 - 1867

<sup>18)</sup> Spring, Bull. Acad. Belg. (3) - 2 - 88-1881.

<sup>19)</sup> Heycock i Neville, J. chem. Soc. 65 - 65 - 1894 (Bi); 67 - 160 - 1895 (Sb.)

<sup>20)</sup> Lamy, Ann. chim. et phys. (3) - 67 - 385 - 1863.

<sup>21)</sup> Fay i Ashley, Amer. Chem. J. 27 - 95 - 1902.

<sup>22)</sup> Guntz i Broniewski, Chemik Polski 7 - 492 - 1907.

<sup>23)</sup> Hittorf, Pogg. Ann. 84 - 214 - 1851.

<sup>24)</sup> Winkler, J. f. prakt. Chem. 102 - 273 - 1867.

Zmiana objętości atomowej metali tej grupy podczas topienia jest bardzo różna. Bismut, antymon i gal kureczą się, selen i telur rozszerzają się znacznie więcej, aniżeli metale jednoatomowe, wtedy gdy tal pozostaje w granicach normalnych.

Ciepło utajone topienia jest stosunkowo znacznie większe u metali, które się kureczą. Ciepło utajone talu zbliża się do ciepła metali jednoatomowych.

W tablicy poniższej oznaczamy przez  $O$  objętość atomową, przez  $V$  zmianę objętości atomowej podczas topienia, przez  $A$  ciężar atomowy, przez  $F$  bezwzględną temperaturę topienia i przez  $k$  wartość  $\frac{LA}{F}$ , która dla metali jednoatomowych równa się przeciętnie 2,37.

	$O$	$V$	$A$	$F$	$L$	$k = \frac{AL}{F}$
Bi	21,12 Spring <sup>25)</sup>	-0,707 Toepler <sup>26)</sup>	208,0	541	12,64 Person <sup>29)</sup>	4,36
Sb	17,94 Kahlbaum <sup>26)</sup>	-0,264 Toepler <sup>28)</sup>				
Ca	11,74 Berthelot <sup>27)</sup>	-0,217 Berthelot <sup>27)</sup>	70	303 <sup>27)</sup>	19,11 Berthelot <sup>27)</sup>	4,41
Tl	17,21 Lamy <sup>20)</sup>	0,551 Toepler <sup>28)</sup>	204,1	563	5,12 Heycock i Neville <sup>30)</sup>	1,86
Se	16,50 Hittorf <sup>23)</sup>	1,422 Toepler <sup>28)</sup>				
Te	20,44 Fay i Ashley <sup>21)</sup>	1,562 Toepler <sup>28)</sup>				

Dla metali jednoatomowych tej grupy niepodobna dokładnie obliczyć spółobjętości cząsteczkowej przy temperaturze topienia i to z powodu wpływu spółobjętości atomowej, która nie niknie przy zerze bezwzględnym i zmienia się równocześnie ze spółobjętością cząsteczkową.

Także podczas topienia zmiana objętości atomowej nie może być utożsamiona ze zmianą spółobjętości cząsteczkowej. Dla niektórych ciał

<sup>25)</sup> Spring, J. ch. ph. 1 - 593 - 1903.

<sup>26)</sup> Kahlbaum i Sturm, ZS. anorg. Chem. 46 - 217 - 1905.

<sup>27)</sup> Berthelot, C. R. 86 - 786 - 1878.

<sup>28)</sup> Toepler, Wied. Ann. 53 - 343 - 1894.

<sup>29)</sup> Person, Ann. chim. et phys. (3) - 24 - 129 - 1848.

<sup>30)</sup> Heycock i Neville, Chem. News, 73 - 224 - 1896.

prawdopodobną jest dysocjacja częściowa podczas topienia. Naprzykład kurczenie się objętości atomowej bizmutu podczas topienia ( $0,71 \text{ cm.}^3$ ) większą jest, aniżeli wzrost tej objętości od zera bezwzględnego aż do temperatury topienia ( $0,42 \text{ cm.}^3$ ), co z trudnością tylko dałoby się objaśnić, nie zakładając dysocjacji.

Opór elektryczny zmienia się podczas topienia w tym samym kierunku, jak i objętość; zmniejsza się on dla metali, które się kurczą i wzrasta dla tych, które się rozszerzają. Stosunek oporu metali w stanie ciekłym do oporu w stanie stałym przy temperaturze topienia jest następujący:

dla bizmutu 0,47 (De la Rive<sup>31</sup>);

„ antymonu 0,72 (De la Rive<sup>32</sup>);

„ talu 2,00 (Vincentini i Omodei<sup>32</sup>).

Dla metali tej grupy zmiana oporu elektrycznego z temperaturą może być dokładnie wyrażona przez wzór ustalony dla metali jednoatomowych:

$$\frac{r_1}{(2F+T)T} = \text{const.}$$

Stosowalność tego wzoru wykazana być może przez graficzne porównanie wartości, otrzymanych przez wzór z danymi doświadczalnymi (Fig. 1).

Wartości, otrzymane dla bizmutu i antymonu, odnoszą się do gatunków prawie izotropowych.

Dla talu dane Dewara i Benoita dostosowane zostały do jednostki oporu, użytej przez Matthiessena.

Zmiana oporu bizmutu, antymonu, indu, arsenu i talu.

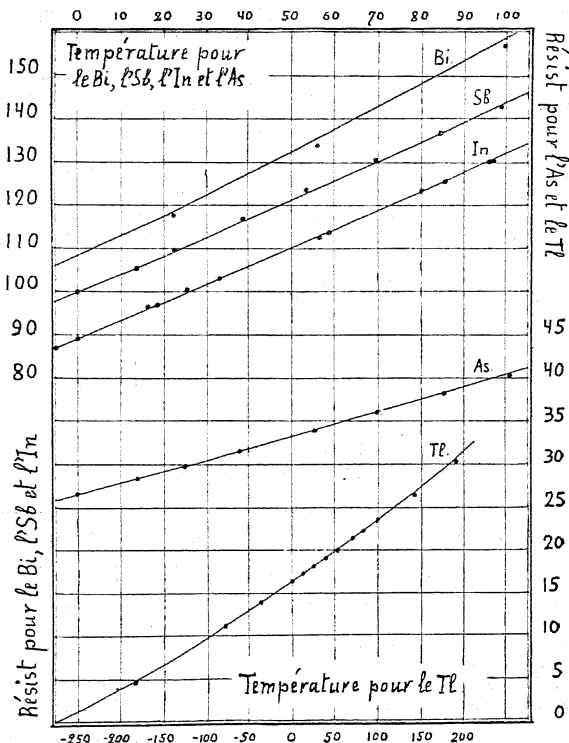


Fig. 1.

<sup>31</sup>) De la Rive, C. R. 57—698—1863.

<sup>32</sup>) Vincentini i Omodei, Atti Acc. Torino, 25—30—1889/90.

Do wykreślenia krzywych służyły następujące dane.

Oznaczmy przez  $t$  temperaturę, przez  $r'$  opór znaleziony,  $r_t$  opór obliczony,  $\Delta$  różnice w procentach, brane w stosunku do  $r_0$ , tak że  $\Delta = 100 \frac{r' - r_t}{r_0}$ ;

$\gamma_{0-100}$  współczynnik temperatury pomiędzy 0 i 100°.

1. Tal według Matthiessena (M), Benoita (B) i Dewara (D)<sup>33)</sup>.

$$F=563; r=15,925; r_t=0,000\ 041\ 69 (2F+T)T.$$

$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$	Autor	$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$	Autor
190,0	30,687	30,411	-1,7	B.	25,23	17,708	17,695	-0,1	M.
142,0	26,672	26,371	-1,9	B.	13,75	16,878	16,848	-0,2	M.
99,57	23,285	23,317	+0,7	M.	0	(15,925)	15,925	—	M.
82,71	21,980	21,997	+0,1	M.	-43,1	12,996	13,032	+0,2	D.
70,56	21,055	21,062	0	M.	-78,0	10,739	10,683	-0,4	D.
54,68	19,864	19,884	+0,1	M.	-183,0	4,562	4,415	-0,9	D.
38,80	18,694	18,701	0	M.					

$\gamma_{0-100}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{obliczone } 0,0046 \\ \text{znalezione } 0,0046 \end{array} \right.$

2. Ind według Erhardta<sup>34)</sup>.

$$F=449; r_0=8,903; r_t=0,000\ 027\ 85 (2F+T)T.$$

$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$	$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$
-5,4	8,69	8,70	+0,1	56,4	11,26	11,22	-0,4
0	(8,903)	8,903	—	59,0	11,37	11,36	-0,1
16,5	9,57	9,62	+0,6	80,0	12,30	12,31	+0,1
18,5	9,66	9,69	+0,3	85,5	12,54	12,52	-0,2
25,7	9,95	10,01	+0,7	96,0	13,02	12,99	-0,3
38,7	10,52	10,52	+0,7	96,4	13,04	12,99	-0,6

$\gamma_{0-100}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{obliczone } 0,0048 \\ \text{znalezione } 0,0047 \end{array} \right.$

<sup>33)</sup> Matthiessen i Vogt, Pogg. Ann. 118—433—1863; próbka od Lamy.  
Benoit, Rozprawa doktorska, Paryż 1873 p. 40.  
Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5)—36—271—1893.

<sup>34)</sup> Erhardt, Wied. Ann. 14—504—1881.

3. Bizmut według E. v. Aubela<sup>35)</sup>.

$$F=541; r_0=107,99; r_t=0,000\ 291\ 93 (2F+T)T.$$

$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$	$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$
0	(107,39)	107,99	—	56,0	135,52	133,82	-1,6
22,1	118,63	117,80	-0,8	99,7	158,28	156,45	-1,6

$\gamma_{0-100}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{obliczone } 0,0047 \\ \text{znalezione } 0,0045 \end{array} \right.$

4. Antymon według Matthiessena<sup>36)</sup>.

$$F=903; r_0=100; r_t=0,000\ 176\ 19 (2F+T)T.$$

$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$	$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$
0	(100)	100	—	53,50	122,67	123,51	+0,9
13,80	105,75	105,80	+0,1	69,65	129,72	130,44	+0,7
22,30	109,93	109,79	-0,5	84,45	136,26	136,56	0
33,65	116,28	116,85	+0,5	98,80	142,66	142,13	-0,5

$\gamma_{0-100}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{obliczone } 0,0043 \\ \text{znalezione } 0,0042 \end{array} \right.$

5. Arsen według Matthiessena<sup>37)</sup>.

$$F=770; r_0=28,213; r_t=0,000\ 057 (2F+T)T.$$

$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$	$t$	$r_t$ oblicz.	$r'_t$ znalez.	$\Delta$
0	(28,213)	28,213	—	55,0	34,925	35,003	+0,2
14,20	29,913	29,879	-0,1	70,0	36,816	36,795	-0,1
25,3	31,258	31,250	0	85,3	38,771	38,650	-0,4
37,8	32,781	32,816	+0,1	101,0	40,804	40,535	-0,9

$\gamma_{0-100}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{obliczone } 0,0044 \\ \text{znalezione } 0,0043 \end{array} \right.$

<sup>35)</sup> E. v. Aubel, J. de phys. (3)—2—411—1893; Bi elektrolityczny; 1-a próbka.

<sup>36)</sup> Matthiessen i Bose, Pogg. Ann. 115—379—1892; 3-ia próbka.

<sup>37)</sup> Matthiessen i Bose, Pogg. Ann. 115—378—1892; 1-a próbka.



Z wyjątkiem bizmutu, który jest bardzo czuły na najdrobniejsze zanieczyszczenia, wzory teoretyczne ujmują dane doświadczalne z taką samą prawie dokładnością, jak wzory empiryczne, wyprowadzone na podstawie tych samych danych przy pomocy metody najmniejszych kwadratów.

## II. Opór właściwy graniczny. Uwagi. Streszczenie.

Prawo Matthiessena — Stosowanie tego prawa do wyznaczenia oporu właściwego granicznego. — Nieregularności, spowodowane przez opór dodatkowy. — Uwagi: 1) wyprowadzenie wzoru na zmianę współczynnika rozszerzalności, 2) stosunek spójności do wolnej odległości pomiędzy cząsteczkami, 3) nieregularności, spowodowane przez bliskość temperatury topienia i przez pochłonięte gazy, 4) możliwa zależność pomiędzy rozszerzalnością i ściśniętością. — Streszczenie.

Weźmy pod uwagę metal, którego opór właściwy został zwiększony przez nieznaną ilość zanieczyszczeń. Opór właściwy tego metalu ( $R'$ ) składa się wtedy z dwu części: z oporu właściwego czystego metalu ( $R$ ), który się zmienia proporcjonalnie do spójności cząsteczkowej i z oporu dodatkowego ( $\varrho$ ), który zależy zapewne od zjawisk termo-elektrycznych pomiędzy metalem i zanieczyszczeniem. Opór dodatkowy zmienia się z temperaturą znacznie mniej, aniżeli opór właściwy czystego metalu i o ile nie przewyższa 15—20% tego oporu, uważać go można za stały w ograniczonym zakresie temperatury.

Mamy więc:

$$R' = R + \varrho.$$

Współczynnik temperatury metalu czystego jest:

$$\gamma = \frac{dR}{R dt},$$

metal zanieczyszczonego:

$$\gamma' = \frac{dR'}{R' dt}.$$

Zakładając  $\varrho = \text{const.}$ , otrzymujemy:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dR'}{dt},$$

skąd

$$\gamma R = \gamma' R' = \text{const.}$$

Możemy więc przyjąć, że gdy zwiększenie oporu, spowodowane przez zanieczyszczenia, nie przewyższa 20%, współczynnik temperatury metalu nieczystego uważany być może za odwrotnie proporcjonalny do oporu właściwego i ich iloczynu za stały.

Matthiessen<sup>1)</sup> znalazł był to prawo doświadczalnie i zastosował je do wyznaczenia oporu właściwego żelaza, otrzymanego przez elektrolizę, gdy znany jest tylko jego współczynnik temperatury. Pomimo licznych dowodów, danych przez Matthiessena, prawo to zostało zapomniane. Lagarde<sup>2)</sup> odnalazł je ponownie i zastosował do miedzi i do kilku aliaży miedzi.

Wzory, ustalone na zmianę oporu elektrycznego, dają nam współczynnik temperatury dla niektórych metali czystych. Współczynniki doświadczalne są zazwyczaj mniejsze od teoretycznych z powodu drobnych śladów zanieczyszczeń, których prawie niepodobna całkowicie się pozbyć. Im bardziej metal jest czysty, tem bardziej jego współczynnik temperatury wzrasta i zbliża się do współczynnika teoretycznego. Jednocześnie opór właściwy zmniejsza się i dąży do pewnej granicy, którą nazwiemy oporem właściwym granicznym, co znaczy opór, odpowiadający teoretycznemu współczynnikowi temperatury.

Prawo Matthiessena pozwala nam na wyznaczenie oporu właściwego granicznego dla metali jednoatomowych i dla wieloatomowych z drugiej grupy. Metale z grupy żelaza nie mogą być w ten sposób traktowane, gdyż z powodu dysocjacji, o której mówiliśmy (str. 4), współczynnik temperatury nie może być dla nich dokładnie wyznaczony.

Oznaczmy przez  $R$  opór właściwy w mikro-ohmach międzynarodowych, przez  $\gamma$  współczynnik temperatury pomiędzy 0 i 100°, przez  $k$  ich iloczyn  $R\gamma$ .

<sup>1)</sup> Matthiessen, Pogg. Ann. 118—440—1863; 122—47—1864.

<sup>2)</sup> Lagarde, Electrot. ZS. 14—531—1893.

<sup>3)</sup> Matthiessen, Pogg. Ann. 115—354—1862. Obliczone, przyjmując na opór właściwy twardego srebra 1,55; wartość przyjęta w tablicach Landolt-Bernoteina (1,66), jest widocznie za wielką.

<sup>4)</sup> Benoit, C. R. 76—342—1873.

<sup>5)</sup> Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5)—36—271—1893.

<sup>6)</sup> Jaeger i Disselhorst, Abh. Phys. Techn. Reichsanst. 8—269—1900; Beibl. 25—20—1901.

<sup>7)</sup> Opór właściwy graniczny w 1-ej kolumnie, w innych teoretyczny współczynnik temperatury i średnia na  $R\gamma$ .

Chalo	R	10 <sup>5</sup> <sub>γ</sub>	k=R <sub>γ</sub>	Autor	Chalo	R	10 <sup>5</sup> <sub>γ</sub>	k=R <sub>γ</sub>	Autor	
Ag	1,55	397	0,00616	M. <sup>3)</sup>	Pb	19,87	419	0,0833	M. <sup>3)</sup>	
	1,51	404	0,00610	B. <sup>4)</sup>		19,42	410	0,0797	B. <sup>4)</sup>	
	1,49	400	0,00597	D. i F. <sup>5)</sup>		20,35	411	0,0836	D. i F. <sup>5)</sup>	
	1,52	400	0,00608	J. i D. <sup>6)</sup>		<b>19,71</b>	417	0,0822	R. S. L. <sup>7)</sup>	
	<b>1,46</b>	416	0,00608	R. S. L. <sup>7)</sup>		13,61	273	0,0372	B. <sup>4)</sup>	
Al	2,59	423	0,00110	D. i F. <sup>5)</sup>	Pd	10,23	354	0,0362	D. i F. <sup>5)</sup>	
	2,43	392	0,0095	} R. i T. <sup>8)</sup>		10,07	368	0,0370	J. i D. <sup>6)</sup>	
	2,54	385	0,0098			10,13	384	0,0368	R. S. L. <sup>7)</sup>	
	<b>2,35</b>	430	0,0101			15,49	239	0,0370	B. <sup>4)</sup>	
	As	32,56	429	0,140		M. <sup>3)</sup>	Pt	10,92	367	0,0400
<b>31,67</b>		442	R. S. L. <sup>7)</sup>	10,13	384	0,0384		J. i D. <sup>6)</sup>		
		393		0,0385	R. S. L. <sup>7)</sup>					
Au	1,98	395	0,00784	M. <sup>3)</sup>	Sb	33,55	417	0,140	M. <sup>3)</sup>	
	2,13	372	0,00792	B. <sup>4)</sup>		<b>32,41</b>	432	R. S. L. <sup>7)</sup>		
	2,19	377	0,00825	D. i F. <sup>5)</sup>		12,54	425	0,0533	M. <sup>3)</sup>	
Bi	<b>1,93</b>	413	0,00800	R. S. L. <sup>7)</sup>	Sn	11,41	461	0,0526	B. <sup>4)</sup>	
	107,66	450	0,485	} rA. <sup>9)</sup>		10,42	470	0,0489	J. i D. <sup>6)</sup>	
	110,02	440	0,485			10,91	473	0,0516	R. S. L. <sup>7)</sup>	
Cd	<b>103,85</b>	467	0,485	R. S. L. <sup>7)</sup>	Tl	16,92	458	0,0775	M. <sup>3)</sup>	
	6,53	414	0,0270	M. <sup>3)</sup>		18,09	447	0,0805	B. <sup>4)</sup>	
	6,73	444	0,0299	B. <sup>4)</sup>		18,25	398	0,0727	D. i F. <sup>5)</sup>	
	7,09	425	0,0301	J. i D. <sup>6)</sup>		<b>16,58</b>	464	0,0769	R. S. L. <sup>7)</sup>	
	<b>6,30</b>	460	0,0290	R. S. L. <sup>7)</sup>		5,34	404	0,0216	M. <sup>3)</sup>	
In	8,38	474	0,0397	E. <sup>10)</sup>	Zn	5,65	434	0,0245	B. <sup>4)</sup>	
	<b>8,22</b>	483	R. S. L. <sup>7)</sup>	5,41		402	0,0217	J. i D. <sup>6)</sup>		
	8,93	457	0,0408	Ber. <sup>11)</sup>		<b>5,00</b>	448	0,0226	R. S. L. <sup>7)</sup>	
Mg	<b>8,50</b>	480	R. S. L. <sup>7)</sup>	} rA. <sup>9)</sup>	} rA. <sup>9)</sup>	} rA. <sup>9)</sup>	} rA. <sup>9)</sup>	} rA. <sup>9)</sup>	} rA. <sup>9)</sup>	
	4,15	396	0,0164							B. <sup>4)</sup>
	4,02	398	0,0160							L. <sup>12)</sup>
	4,49	381	0,0171							D. i F. <sup>5)</sup>
<b>3,82</b>	432	0,0165	R. S. L. <sup>7)</sup>							

Wskazaliśmy już<sup>13)</sup>, że miedź nie jest zapewne całkowicie zdysocjowana i że jej współczynnik temperatury dąży do 0,00430, wtedy gdy współczynnik teoretyczny jest 0,00412. Dla sodu bierzemy współczynnik temperatury pomiędzy 0 i 50<sup>14)</sup>.

<sup>8)</sup> Richard i Thomson, Chem. News, 75—217—1897.

<sup>9)</sup> E. v. Aubel, J. de phys. (2)—10—112—1891.

<sup>10)</sup> Erhardt, Wied. Ann. 14—504—1881.

<sup>11)</sup> Bernini, Phys. ZS. 5—241—1904 (Na); 6—78—1905 (Li).

<sup>12)</sup> Lorenz, Wied. Ann. 13—598—1881.

<sup>13)</sup> Prace mat.-fiz. 18—202—1907.

Chalo	R	10 <sup>5</sup> <sub>γ</sub>	k=R <sub>γ</sub>	Autor	Chalo	R	10 <sup>5</sup> <sub>γ</sub>	k=R <sub>γ</sub>	Autor
Cu	1,56	422	0,00658	M. <sup>3)</sup>	Na	4,75	409	0,0194	M. <sup>3)</sup>
	1,56	428	0,00668	D. i F. <sup>5)</sup>		5,04	439	0,0221	Ber. <sup>11)</sup>
	1,62	412	0,00668	J. i D. <sup>6)</sup>		4,30	434	0,0187	Lohr. <sup>15)</sup>
	1,56	415	0,00648	S. i R. <sup>14)</sup>		<b>4,15</b>	484	0,0201	R. S. L. <sup>7)</sup>
	<b>1,53</b>	430	0,00661	R. S. L. <sup>7)</sup>					

Wyprowadzając prawo Matthiessena, przyjęliśmy, że opór dodatkowy pozostaje niezmiennym. Przyjęte to być może tylko w określonych warunkach, które wymieniliśmy. Gdy temperatura zmienia się w szerokim zakresie, zmiana oporu dodatkowego przestaje być nieznaczną.

Wpływ oporu dodatkowego czuć się daje zwłaszcza przy niskich temperaturach, przy których opór normalny metali staje się bardzo mały. Nastąpić wtedy może nawet wzrost oporu przy obniżeniu temperatury, zjawisko, zachodzące tylko dla metali nieczystych<sup>16)</sup>.

Prawdopodobnym jest, że zmniejszenie współczynnika temperatury z temperaturą, zauważone u platyny i u palladu, również ma za przyczynę zmianę oporu dodatkowego.

Metale z grupy platyny, bardzo zbliżone chemicznie, co utrudnia ich oczyszczanie, mocno się różnią pod względem własności termo-elektrycznych; najmniejsze więc ślady jednego z tych metali w innym, niedostrzeżalnym prawie dla analizy, znacznie wpływają na opór właściwy i na współczynnik temperatury.

Także dla niklu, który trudno otrzymać się daje w stanie czystym, niektórzy badacze (Batelli, Harrison) znaleźli zmniejszenie współczynnika temperatury z temperaturą. Tylko prace nad niklem, oczyszczonym z wielką starannością (Dewar i Fleming, Fleming), wykazały, że jego współczynnik temperatury mocno wzrasta z temperaturą.

Sądzę więc, że pomimo bardzo znacznej liczby prac, zwłaszcza nad oporem platyny, ani palladu, ani palladu nie mogą być ostatecznie uznane za wyjątki. Większość badań robiono nad produktem handlowym, uważanym za czysty (Heraeus w Hanau), i, o ile mi wiadomo, nie robiono dotąd wysiłków w celu otrzymania produktu czystego przez metody, dające najlepsze wyniki dla innych metali, np. przez kilkakrotną elektrolizę.

<sup>14)</sup> Swan i Rhodin, Proc. Roy. Soc. 56—64—1894.

<sup>15)</sup> Lühr, Wiener Ber.; Mat.-nat. kl. 113—911—1904.

<sup>16)</sup> Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5)—40—303—1895; (Bi).

Harrison, Nature (ang.) 66—343—1902; (Fe).



Na figurze 2-giej podajemy z jednej strony zmianę oporu niklu według Harrisona<sup>17)</sup> (H) oraz Dewara i Fleminga<sup>5)</sup> (D. et F.), z drugiej strony zmianę oporu platyny według wzoru teoretycznego (Th), według Benoita<sup>4)</sup> (B) oraz według Dewara i Fleminga<sup>5)</sup> (D. et F.).

Zmiana oporu niklu i platyny.

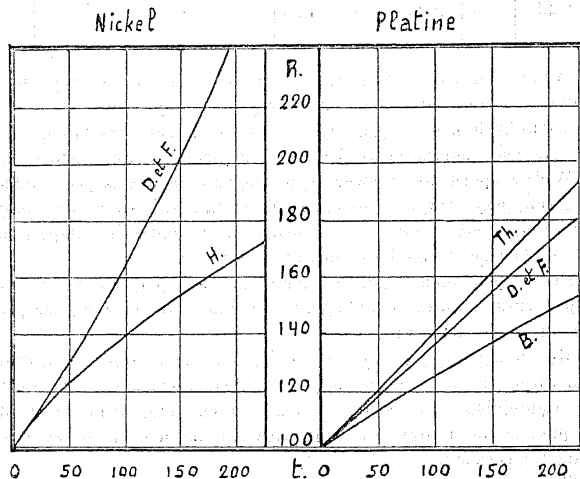


Fig. 2.

Dane Dewara i Fleminga, otrzymane dla platyny prawie zupełnie czystej, bardziej się zbliżają do krzywej teoretycznej, aniżeli dane Benoita, otrzymane dla platyny zwykłej.

U w a g i. 1) Wzór na zmianę współczynnika rozszerzalności  $\frac{\alpha_t}{F+T} = \text{const.}$ , który służył za podstawę wzorowi na zmianę oporu elektrycznego<sup>18)</sup>, wyprowadzony został w sposób następujący.

<sup>17)</sup> Harrison, Phil. Mag. (6)—3—177—1902.

<sup>18)</sup> Prace mat.-fiz. 18—172 i 186—1907.

Dane doświadczalne wykazują, jak to mogłem sprawdzić, że prawie wszystkie metale jednoatomowe mają ten sam wzrost objętości atomowej pomiędzy zerem bezwzględnym i temperaturą topienia. Ponieważ przestrzeń wolna pomiędzy cząsteczkami ( $w$ ) atomu gramowego znika przy zerze bezwzględnym ( $w=0$ ) i przybiera wartości jednakowe przy temperaturze topienia ( $w=W=0,65 \text{ cm.}^3$ ), przyszło mi na myśl, że gdy przyjmijemy bezwzględną temperaturę topienia jako jednostkę, to znaczą biorąc za jednę ze współrzędnych nie  $T$ , lecz  $\frac{T}{F}$ , krzywe, przedstawiające zmianę spójności cząsteczkowej, przybrać by mogły wspólną wartość nie tylko na początku i na końcu, lecz i w całym swym przebiegu. Rachunek graficzny i analityczny kolejno potwierdziły to przypuszczenie i pozwoliły mi otrzymać następujący wzór na zmianę spójności cząsteczkowej:

$$(1) \quad w_t = W \left( \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{T}{F} \right) \frac{T}{F}.$$

Ponieważ zmiana objętości atomowej spowodowana jest u metali jednoatomowych tylko przez zmianę spójności cząsteczkowej, przedstawić możemy współczynnik liniowy rozszerzalności przez wzór:

$$(2) \quad \alpha_t = \frac{1}{3} \frac{\frac{dw}{dt}}{O},$$

gdzie  $O$  jest objętością atomową ciała przy zerze.

Podstawiając do tego wzoru wartość  $\frac{dw}{dt}$ , otrzymaną przez zróżniczkowanie wzoru (1), otrzymamy następujące wyrażenie na zmianę współczynnika rozszerzalności:

$$\frac{\alpha_t}{F+T} = \frac{2W}{9F^2O} = \text{const.}$$

2. Wykazać można z łatwością, że spójność cząsteczkowa zmienia się proporcjonalnie do wolnej odległości pomiędzy cząsteczkami. Oznaczmy przez  $\alpha_T$  średni współczynnik rozszerzalności liniowej pomiędzy zerem bez-

względnym i temperaturą  $T$ , przez  $O_A$  i  $O_T$  objętości atomowe przy zerze bezwzględnym i przy temperaturze  $T$ .

Mamy na spójność cząsteczkową przy temperaturze  $T$ :

$$O_T - O_A = O_A \cdot 3\alpha_T T$$

na wolną odległość pomiędzy cząsteczkami:

$$\sqrt[3]{V_{O_T}} - \sqrt[3]{V_{O_A}} = \sqrt[3]{V_{O_A} \alpha_T T},$$

skąd

$$\frac{O_T - O_A}{\sqrt[3]{V_{O_T}} - \sqrt[3]{V_{O_A}}} = 30 \sqrt[3]{\alpha} = \text{const.}$$

Widzimy więc, że stosunek spójności do wolnej odległości pomiędzy cząsteczkami nie zależy od temperatury. Wobec tego, że do obliczeń zmiany oporu elektrycznego wchodzi tylko stosunki odpowiednich spójności, wyniki tych obliczeń nie zostałyby w niczym zmienione, gdybyśmy założyli z Silbersteinem, Williamsem, Lenardem i Traubem, że opór elektryczny zmienia się proporcjonalnie do wolnej odległości pomiędzy cząsteczkami<sup>19)</sup>.

3. W poprzedniej pracy wskazaliśmy, że zmiana oporu elektrycznego nieregularną się staje przez zmianę ustroju wewnętrznego, przez zanieczyszczenia, ciągnięcie oraz w warstwach zbyt ciężkich. Dodać do tego musimy dwa inne czynniki, mianowicie wpływ temperatury topienia oraz wpływ pochłoniętych gazów.

Wpływ temperatury topienia zauważyć się daje niekiedy w dosyć obszernych granicach. Opór elektryczny wzrasta wtedy bardzo szybko i nie może już być przedstawiony przez wzór teoretyczny<sup>20)</sup>. Zjawisko to jest analogiczne do zmiany ciepła właściwego w pobliżu temperatury topienia. Sądzę, że nadwyżkę oporu, spowodowaną przez bliskość temperatury topienia, należałoby zaliczyć ze zmiany oporu podczas topienia, tak, jak się zazwyczaj dołącza nadwyżkę ciepła właściwego do ciepła utajonego.

Pochłanianie gazów, zwłaszcza wodoru, stwierdzone zostało dla bardzo znacznej liczby metali<sup>21)</sup> (Pd, Ag, Mg, Fe, Cu, Al, Pb, Pt, Ir, Au, Ru).

<sup>19)</sup> Silberstein, Prace mat.-fiz. 9—103—1893.

Williams, Phil. Mag. (6)—3—515—1902.

Lenard, Ann. d. Phys. (4)—17—243—1905.

Traube, Jahrb. Radivakt. 3—186—1907.

<sup>20)</sup> Vincenzini i Omodei, Atti Acc. Torino, 25—30—1889/90 (Bi, Cd, Pb, Sn, Tl).

Dewari i Fleming, Proc. Roy. Soc. 60—76—1896/7 (Hg).

<sup>21)</sup> Moissan, Traité de chimie minérale, przy własnościach fizycznych odpowiednich metali.

Kahlbaum i Sturm, ZS. anorg. Chem. 46—261—1905.

Niektóre metale tworzą z pochłoniętym gazem rodzaj dosyć trwałego aliażu, np. pallad lub żelazo z wodorem, lecz większość oczyszczona być może przez ogrzewanie w pustce. Pod wpływem pochłoniętych gazów opór elektryczny metali wzrasta<sup>22)</sup>, współczynnik temperatury zmniejsza się<sup>23)</sup>. Wpływ ten, niekiedy bardzo znaczny, zbyt mało dotąd był uwzględniany przy badaniach oporu elektrycznego.

4. Możliwym jest, że niektóre inne własności fizyczne ciał zależą od rozszerzalności. Tak więc według Mie'a<sup>24)</sup> współczynnik ściśliwości ( $Q$ ) jest odwrotnie proporcjonalny do współczynnika rozszerzalności. Teoretyczne dociekania Leveiego<sup>25)</sup> prowadzą do podobnego wniosku. Jeżeli to przypuszczenie jest uzasadnione, zmiana współczynnika ściśliwości z temperaturą może być przedstawiona dla metali jednoatomowych przez wzór:

$$Q \left(1 + \frac{T}{F}\right) = \text{const.}$$

Dane doświadczalne tak się różnią, że niepodobna sprawdzić tego wzoru nawet w sposób przybliżony.

Streszczenie. Zważmy teraz główne wyniki, do których doszliśmy w rozprawach nad rozszerzalnością i zmianą oporu elektrycznego metali.

- <sup>22)</sup> Graham, Pogg. Ann. 136—326—1869. (Według Beckera Pd+H).  
Dewar, (Trans. Edinb. Soc. 27—1882/3) Beibl. 12—114—1888 (Pd+H).  
Knot, (Trans. Edinb. Soc. 33—171—1887) Beibl. 12—114—1888 (Pd+H).  
Mouchman, Proc. Roy. Soc. 44—226—1888 (Fe+Co).  
Bruchieri, (Electrician. 32—91—1893) (Pd+H).  
Krakau, ZS. f. phys. chem. 17—659—1895 (Pd+H).  
Holborn i Vien, Wied. Ann. 56—351—1895 (Pt+H).  
Kimura, Proc. Edinb. Soc. 20—203—1893/4 (Fe+H).  
Houllivigne, J. de phys. (3)—6—248—1897 (Fe+H).  
Elfrish, (Proc. Americ. Acad. 39—N° 14—1904) (Pd+H).  
Fischer, Ann. d. Phys. (4)—20—503—1906 (Pd+H).  
Braune, (Diss. Basel, 1905 p. 47) Kahlbaum i Sturm l. cit. (Fe+N).  
Zivessy, Ann. d. Phys. (4)—23—963—1907 (Ag+O, Pt+O).  
Houllivigne, Bull. soc. phys. 1907 p. 297 (Au+H).

<sup>23)</sup> Holborn i Vien, Wied. Ann. 56—352—1895 (Pt+H, Pd+H); współczynnik temperatury palladu zmniejszył się przy nasyceciu wodorem na zimno, zwiększył się przez wyżarzanie w wodrze przy 1500°, w tym jednak przypadku metal został zanieczyszczony przez krzemian palladu, uważać więc należy zmniejszenie współczynnika temperatury za normalne.

Houllivigne, J. de phys. (3)—6—249—1897 (Fe+H).

<sup>24)</sup> Mie, Ann. d. Phys. (4)—11—653—1903. (Podaje W. Q. = const.).

<sup>25)</sup> Leveig, C. R. 87—449—1878.

I. Ze względu na swą rozszerzalność, metale mogą być podzielone na jednoatomowe i wieloatomowe. O ile przedstawimy współczynnik rozszerzalności w postaci:

$$\frac{\alpha}{nF+T} = \text{const.},$$

uważać można za jednoatomowe<sup>26)</sup> te metale, dla których  $n=1$  (Ag, Al, Au, Cd, Cu, K, Pd, Pt), za wieloatomowe te, dla których  $n \leq 1$  i przeważnie mniejsze od jedności (Fe, Co, Ni, Bi, Sb, Tl, In, As, Se, Te). Dane, dotyczące rozszerzalności innych metali, nie są pewne<sup>26)</sup>.

II. Zwiększenie ( $H$ ) objętości atomowej pomiędzy zerem bezwzględnym i temperaturą topienia jest jednakowe dla przeważnej części metali jednoatomowych. Przeciętnie  $W=0,65 \text{ cm}^3$ , jeżeli objętość atomowa wyrażona jest w centymetrach sześciennych. Związek ten jest modyfikacją praw De Heena (1876) i Picteta (1879).

III. Zwiększenie ( $V$ ) objętości atomowej podczas topienia jest jednakowe dla przeważnej części metali jednoatomowych. Przeciętnie  $V=0,56 \text{ cm}^3$ .

IV. Związki te pozwoliły nam na wygłoszenie prawa, kierującego zmianą oporu elektrycznego:

„Opór elektryczny metali zmienia się proporcjonalnie do przestrzeni wolnej pomiędzy cząsteczkami (spółobjętość cząsteczkowa). Prawo to stosowane być może bezpośrednio do metali jednoatomowych, dla których poprzednie związki podają zmianę spółobjętości podczas topienia i z temperaturą. Otrzymujemy w ten sposób wzór następujący na zmianę oporu elektrycznego z temperaturą:

$$\frac{r_i}{(2F+T)T} = \text{const.}$$

V. Na zmianę oporu elektrycznego metali wieloatomowych wpływa tylko przestrzeń wolna pomiędzy cząsteczkami, gdyż przestrzeń pomiędzy atomami jest częścią składową cząsteczki.

Metale wieloatomowe podzielone być mogą na dwie grupy:

- 1) metale, w których przestrzeń pomiędzy atomami jest stałą,
- 2) metale, w których przestrzeń pomiędzy atomami jest zmienną.

VI. Do pierwszej kategorii należą metale z rodziny żelaza (Fe, Co, Ni). Ich rozszerzalność i ich opór elektryczny zmieniają się prędkiej, niż

u metali jednoatomowych aż do pewnej temperatury krytycznej (830° dla żelaza i 370° dla niklu), przy której te metale dysocjują się i zbliżają do innych. Podczas dysocjacji zauważyć można nieciągłość w ich rozszerzalności zdolności termo-elektrycznej, w ciepłe właściwym i oporze elektrycznym.

Znaczna liczba metali wykazuje przy niskich temperaturach podobną nieciągłość, spowodowaną zapewne przez zmianę ustroju jednoatomowego na wieloatomowy (Cu, Al, Mg, Pt, Pd, Zn, Ag, Au). Wzory, ustalone dla rozszerzalności i zmiany oporu elektrycznego, stosowane być mogą tylko powyżej tych punktów krytycznych.

VII. Dla metali wieloatomowych drugiej grupy (Bi, Sb, Tl, In, As) rozszerzalność zmienia się prędkiej, niż u metali jednoatomowych, lecz opór elektryczny stosuje się do wyprowadzonych wzorów.

Podczas topienia opór elektryczny zmniejsza się u metali, które się kurczą, (Bi, Sb) i wzrasta u tych, które się rozszerzają (Tl).

VIII. Wskazaliśmy na niektóre czynniki, paczące zmianę oporu elektrycznego, mianowicie: zanieczyszczenia przez inne metale oraz pochłonięte gazy, zmianę ustroju wewnętrznego, cienkie warstwy oraz wpływ temperatury topienia.

IX. Opierając się na prawie Matthiesena, że „dla metali nieczystych współczynnik temperatury jest odwrotnie proporcjonalny do oporu właściwego“, określiliśmy granice, do których dążą zapewne opory właściwe metali czystych.

Streszczone przez nas związki zgodne są ze znanymi dotąd danymi doświadczalnymi. Lecz dane te brane są częstokroć w zbyt wąskich granicach temperatur i obejmują tylko pewną część metali. Nie mogą więc one być uważane za decydujące i tylko przez nowe prace doświadczalne określić będą można granice stosowalności oraz stopień dokładności wyprowadzonych wzorów.

Nancy, styczeń 1907 r.

<sup>26)</sup> Według badań Holborna i Valentinera (Ann. d. Phys. (4) — 22 — 1 — 1907) współczynnik rozszerzalności irydu wyrażony być może pomiędzy 20° i 1750° przez wzór  $10^6 \alpha = 669,2 + 0,232t$ . Przyjmując  $F = 2476$  (Nernst, Phys. ZS. 4 — 733 — 1903), otrzymujemy  $n = 1,04$ . Iryd uważany więc być może jako jednoatomowy.