SPIS ROZDZIAŁÓW.

	Str.
Wstęp	171
I. Zarys historyczny i teorya	182
Przewodnictwo elektryczne	182
Spółczynnik temperatury oporu elektrycznego	188
Zdolność termoelektryczna i jej zmiana	193
Siła elektromotoryczna rozpuszczalności	200
II. Przygotowanie próbek i pomiary	205
III. Stopy, nie tworzące związków chemicznych	209
Glin z cynkiem	209
Glin z cyną	214
Glin z bizmutem	219
IV. Stopy, tworzące związki chemiczne	226
Glin z magnezem	226
Glin ze srebrem	231
Glin z miedzią	236
Stopy związku $AlCu_3$ ze związkiem Al_2Ag_3	244
V. Stopy z metalami grupy żelaza	251
Glin z żelazem	251
Glin z manganem	254
Glin z niklem	257
VI. Punkty przełomowe związku $AlCu_3$	263
Streszczenie ogólne	270

TADEUSZ ESTREICHER.

Kalorymetrya w nizkich temperaturach.

Zarys rozwoju.

(Sur la Calorimétrie dans les basses températures).

Chociaż kalorymetrya w nizkich temperaturach nie różni się w zasadzie od kalorymetryi w temperaturach bliższych zwyczajnej, jednak ze względu na odmienne warunki, w których odbywa się doświadczenie, stanowi ona pewien odrębny dział kalorymetryi w ogólniejszem znaczeniu. Wyróżnia on się jeszcze historycznie tem, że powstał stosunkowo niedawno, gdyż jeszcze przed dwudziestu laty nie było prawie możliwe rozszerzenie granic temperatury, używanej do oziębiania, poza zakres, dostępny pierwszym nieledwie badaczom w tym kierunku.

Rozszerzanie to szło równolegle z postępem techniki skraplania gazów. Gdy Lavoisier i de la Place w r. 1780 zaczynali swoje pomiary kalorymetryczne, z natury rzeczy nie mogli schodzić z temperaturą niżej niż do 0°, gdyż ich kalorymetr lodowy dążył właśnie do tej temperatury, jako granicznej. Lecz już z początkiem XIX wieku mnożą się próby skraplania gazów, a wielkim postępem w tej mierze jest metoda Thiloriera[1] skraplania wielkich ilości bezwodnika węglowego, która umożliwiła używanie tego ciała w stanie stałym, jako środka oziębiającego do temperatury około —80°. Zastosowanie kalorymetryczne nie kazało długo na siebie czekać. Już w r. 1849 i w następnych latach mierzy Regnault[2] ciepło właściwe potasu (—78° do +10°), bromu (—75° do —20°), ołowiu (—75° do +11°), sodu (—79·5°

[1]) Ann. Chim. Phys. (2), **60**, 432, (1834).
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **26**, 261, (1849) i nast.

do +28°), fosforu (—78° do +10°), rtęci (—78° do —40°), używając właśnie tego środka ziębiącego. W ćwierć wieku potem nawiązuje H. F. Weber[1] do prac Regnaulta, który od r. 1840 do 1862 badał ważność prawa Dulonga i Petita i wykazał jego przybliżoną zgodność dla przeważnej ilości stałych pierwiastków z wyjątkiem krzemu, boru i węgla. Zachowanie się to rzeczonych trzech pierwiastków było przedmiotem dalszych badań doświadczalnych ze strony De la Rive'a i Marceta[2], Koppa[3], Wüllnera i Bettendorfa[4], które jednakże nie doprowadziły do zgodnych rezultatów liczbowych.

Weber, porównywając warunki doświadczalne poprzednich prac, zauważył, że niezgodność liczb idzie na ogół równolegle z temperaturą doświadczeń; że im niższa jest suma temperatur granicznych, między któremi wyznaczano ciepło właściwe, tem ono jest niższe, i na odwrót. To naprowadziło go na myśl zbadania ciepła właściwego węgla, krzemu i boru w jak najobszerniejszych granicach, przyczem jako najniższej dającej się osiągnąć temperatury używał temperatury stałego bezwodnika węglowego, wyznaczonej przez niego zapomocą termometru powietrznego jako —79·5°. Do pomiarów używał Weber kalorymetru lodowego Bunsena. Wnioski, które Weber wyciągnął ze swych rezultatów liczbowych, nie należą ściśle do zakresu niniejszego zarysu.

Po pracy Webera mnożą się zastosowania bezwodnika węglowego do celów kalorymetrycznych; tak np. używają go Pebal i Jahn[5] do pomiarów ciepła właściwego antymonu, Schüz[6] do wyznaczenia tejże wielkości dla metali i aliażów łatwotopliwych oraz amalgamów.

Na tenże czas przypada przełomowa chwila w dziedzinie skraplania gazów: skroplenie wszystkich wówczas znanych gazów „doskonałych" prócz wodoru i opracowanie odnośnej techniki doświadczalnej, w której niemałą rolę grał ciekły etylen, jako środek ziębiący. Pamiętać należy, że w owym czasie tlen, który najczęściej służył jako środek otrzymywania nader niskich temperatur, sięgających poniżej —210°, skraplano metodą „kaskadową", t. j. uzyskując stopniowe zniżanie temperatury przez ziębienie lodem bezwodnika węglowego, bezwodnikiem węglowym etylenu, etylenem wreszcie tlenu. Jasną jest rzeczą, że ciecz, otrzymana tą drogą, była nader drogocennem ciałem, uzyskiwanem tylko w stosunkowo niewielkich ilościach (po 100 lub

[1]) Pogg. Ann. **154**, 367 i 553, (1875).
[2]) Ann. Chim. Phys. (2), **75**, 242, (1840) i (3), **2**, 121, (1841).
[3]) Lieb. Ann. III Supplem. Bd. 1—127 i 289—343, (1864—5).
[4]) Pogg. Ann **133**, 293, (1868).
[5]) Wied. Ann. **27**, 584, (1886).
[6]) Wied. Ann. **46**, 177, (1892).

200 cm³ co najwyżej na jedno doświadczenie), którego trudno było używać do oziębiania w kalorymetryi, gdzie trzeba rozporządzać odrazu znaczniejszą ilością kąpieli ziębiącej. Dlatego nie odrazu zastosowano te nizkie temperatury do celów nas obecnie zajmujących; pierwszym krokiem w kierunku rozszerzenia ku dołowi temperatur kalorymetrycznych było użycie ciekłego etylenu przez I. Zakrzewskiego[1].

Zakrzewski używał do ziębienia etylenu wrzącego pod ciśnieniem zwyczajnem atmosferycznem, to znaczy mającego temperaturę około —103°; było to więc przesunięcie dolnej granicy o dwadzieścia kilka stopni w porównaniu do prac poprzedników. Wyznaczył on średnie ciepło właściwe dziewięciu pierwiastków (Pt, Ag, Pd, Cu, Ni, Fe, C jako grafit, Al i H w „palladowodorze") między 0° i +100° oraz 0° i —100°, i znalazł wszędzie wzrost ciepła właściwego z temperaturą, często bardzo znaczny. Do pomiarów służył mu, podobnie jak Weberowi, kalorymetr lodowy Bunsena.

Wkrótce potem, w r. 1895, w tejże pracowni, co właśnie omówiony autor, to jest w Instytucie fizycznym Uniwersytetu Jagiellońskiego, wykonywa Witkowski[2] piękną i jedyną w swoim rodzaju pracę „o własnościach termodynamicznych powietrza", w której wyznaczał między innemi ciepło właściwe powietrza pod stałem ciśnieniem jednej atmosfery, w zależności od temperatury. Doświadczenia robił w kalorymetrze wodnym, w granicach temperatury od —170° do +98°. Oto w krótkich słowach sposób wykonania doświadczenia. Powietrze znajdowało się pod ciśnieniem kilkudziesięciu atmosfer w małej flaszce stalowej lub miedzianej (o pojemności 136 do 220 cm³), i za otwarciem wentyla śrubowego przechodziło przez „ogrzewacz" (służący w tym razie właśnie do oziębiania), składający się ze spiralnej miedzianej, zanurzonej w mieszaninie bezwodnika węglowego i eteru, etylenie lub wreszcie tlenie ciekłym. Stąd, po przyjęciu temperatury, mierzonej termoelementem miedziano-niklowym, przechodzi do „chłodnicy", zanurzonej w kalorymetrze. Jest to system rurek srebrnych, wypełnionych ściśle cienkim szychem srebrnym, aby ułatwić gazowi wyrównanie temperatury z kalorymetrem. Następnie już gaz uchodził na zewnątrz. Flaszkę z powietrzem zgęszczonem ważono przed i po doświadczeniu, a różnica dawała ilość powietrza, przepuszczonego przez aparat; wynosiła ona do 40 g na doświadczenie.

Rezultaty liczbowe, uzyskane w tych granicach temperatur, zgadzały się na ogół z liczbą Regnaulta, otrzymaną jednakże dla temperatur znacznie wyższych (—30° do +225°); również zgodne były rezultaty Witkowskiego między sobą, niezależnie od temperatury:

[1]) Rozpr. Akad. Krak., W. M.-P., **23**, 327, (1891).
[2]) Rozpr. Akad. Krak., W. M.-P., **32**, 128, (1896); Phil. Mag., **42**, 1, (1896).

między	$+98^0$ a $+20^0$	0·2372
„	-77^0 a $+16^0$	0·2374
„	-101^0 a $+17^0$	0·2372
„	-170^0 a $+18^0$	0·2427

Jedynie ostatnia liczba, dla najniższych temperatur, różni się w przybliżeniu o 2%, co Witkowski przypisuje nie wpływowi niższej temperatury jako takiej, lecz nadwyżki ciśnienia, potrzebnego na przepędzenie powietrza przez chłodnicę, wypełnioną, jak wiemy, szczelnie skrawkami cienkiej blaszki srebrnej; nadwyżka ta była dość znaczna, około 48 cm rtęci, a że ciepło właściwe gazu jest w nizkich temperaturach nader czułe na zmianę ciśnienia, więc jest rzeczą prawdopodobną, że powyższej okoliczności należy przypisać zwiększenie wartości ciepła właściwego powietrza. Wedle Witkowskiego więc należy ciepło właściwe tego gazu uważać za niezależne od temperatury, przynajmniej w granicach dokładności pomiarów.

Tymczasem technika skraplania gazów posuwa się olbrzymio naprzód i w tymże r. 1895 równocześnie Hampson i Linde podają łatwy sposób skraplania powietrza w dowolnej ilości; w tym samym czasie rozpowszechnia się używanie wynalezionych nieco wcześniej przez Dewara naczyń próżniowych, ułatwiających niezmiernie manipulacyę gazami skroplonymi. Nie pozostały te udogodnienia bez wpływu na kalorymetryę, i to nietylko w zastosowaniu do wyznaczania ciepła właściwego, o którem dotychczas wyłącznie była mowa, lecz i do mierzenia ciepła parowania, a nawet ciepła topliwości ciał, będących w zwyczajnej temperaturze gazami. Na razie jednak ograniczymy się i w dalszym ciągu do prac nad ciepłem właściwem, zostawiając omówienie znacznie mniej opracowanych dziedzin ciepła parowania i ciepła topliwości na koniec.

Łatwość otrzymywania nizkich temperatur za pomocą ciekłego powietrza wpłynęła nietylko na ilość prac kalorymetrycznych, lecz spowodowała, że, nie ograniczając się do używanych dawniej już kalorymetrów lodowego i wodnego, opracowano jeszcze inne metody, zmierzające do tego samego celu.

Pierwsza chronologicznie z nich polega na użyciu zaproponowanego przez Dewara jeszcze w r. 1895 i opisanego przezeń w mało dostępnych Sprawozdaniach Royal Institution oraz w Chemical News [1] kalorymetru, napełnionego ciekłym tlenem lub ciekłem powietrzem.

Było to małe naczynie próżniowe, w którego szyjce tkwiła osadzona w korku kauczukowym długa rurka szklana. W górnej części tej rury znajdował się lejek z kurkiem, z którego można było rtęć wypuszczać kroplami, a gaz wydobywający się z aparatu uchodził dolutowaną rurką boczną, dającą

[1] Chem. News, **71**, 194, (1895).

się połączyć z pompą ssącą, z manometrem lub z gazomierzem. To naczynie próżniowe znajdowało się wewnątrz drugiego, znacznie większego, oba zaś były, celem zrobienia doświadczenia, napełniane ciekłym tlenem lub też starem ciekłem powietrzem, które, w przeciwieństwie do świeżo przygotowanego, składa się w poważnej mierze z tlenu, z małą tylko domieszką azotu. Pomiar wykonywał Dewar w sposób następujący:

Po zestawieniu przyrządu obniżał ciśnienie w obu naczyniach próżniowych aż do 12 mm mniej więcej, przez co temperatura spadała aż do -210^0 w przybliżeniu. Wtedy otwierał ostrożnie kurek lejka i wpuszczał pewną ilość rtęci do tlenu skroplonego, wskutek czego tenże ogrzewał się, a ciśnienie jego pary wzrastało, co można było obserwować na manometrze. Gdy już ciśnienie zbliżało się do atmosferycznego, wtedy odcinał dopływ rtęci, i mierzył dokładnie ciśnienie, skąd wyznaczał temperaturę, do której się tlen ogrzał. Znając ilość cieczy (np. na podstawie podziałki umieszczonej na ścianie naczynia próżniowego) oraz ilość dodanej rtęci, można było, na podstawie znajomości jej ciepła właściwego, obliczyć ilość ciepła doprowadzonego, a stąd i ciepło właściwe tlenu między użytemi temperaturami. Wyniosło ono 0·39 na przestrzeni -198^0 do 182^0. Zastosowanie tegoż przyrządu do wyznaczania ciepła parowania poznamy niżej; tymczasem zwróćmy uwagę na jednę wielką niedogodność metody.

Ciało ogrzewające spada do cieczy z wysokości kilkunastu lub więcej centymetrów i powoduje rozpryskiwanie się jej z dwóch powodów: po pierwsze przez swój upadek, po drugie zaś powodując nader energiczne gotowanie się cieczy, stykającej się z ciałem, niezmiernie gorącem w porównaniu z nią. Krople rozpryskujące padają na cieplejsze miejsca szyjki i ulatniają się natychmiast, powodując tem większe wywiązywanie się gazu, co wpływa na pozorne zmniejszenie ciepła właściwego tlenu. Że mimo to liczba, uzyskana przez Dewara, nie różni się zbytnio (o $12\frac{1}{2}$%) od liczby przeciętnej, uzyskanej na znacznie ściślejszej drodze przez Alta [1], to można objaśnić tem, że pomiary te wogóle są trudne i nawet u Alta różnice między doświadczeniami przewyższały 20%, dlatego więc $12\frac{1}{2}$% różnicy między przeciętną Alta a liczbą Dewarowską można uważać za przypadkową tylko zgodność. Jak zobaczymy, tąż samą metodą wyznaczone ciepło parowania tlenu różni się aż o 60% od najprawdopodobniejszych wartości. Zresztą Dewar wprowadza do rachunku ciepło właściwe rtęci między temperaturą pokojową a -200^0, nie powiadając, czy i jak je obliczył lub wyznaczył, ani też nie mówiąc, czy może używał do rachunku ciepła właściwego, odnoszącego się do temperatur

[1] Przeciętnie 0·347; Alt, Inaug.—Diss. München 1903, S. 46; Ann. d. Phys., **13**, 1027, (1904).

wyższych; w tym ostatnim przypadku musiałby był popełnić błąd, zwiększający pozornie ciepło właściwe tlenu, coby było zgodne z liczbą przez niego otrzymaną.

W kilka lat potem[1] Dewar ma wykład (Bakerian Lecture) w Royal Society, nie ogłoszony w całości, lecz tylko w streszczeniu w Sprawozdaniach Towarzystwa Królewskiego; podaje on w tym wyciągu rezultat wyznaczenia ciepła właściwego skroplonego wodoru i skroplonego azotu.

Sposób wyznaczania nie podany dokładnie, lecz niewątpliwie nie ścisły. Dewar oblicza ciepło parowania wodoru, jak się zdaje za pomocą wzoru Clapeyrona, czego nie powiada wprost, i „ciepło utajone stałego wodoru", rozumiejąc przez to prawdopodobnie ciepło topliwości. Daty te są „około 200 jednostek" i „nie więcej niż 16 jednostek, lecz może i mniej". Pierwszej z tych dat używa do wyznaczenia ciepła właściwego wodoru w ten sposób, że zniża ciśnienie nad ciekłym wodorem, aż póki wodór nie zacznie się zestalać, i wyznacza, jaki ułamek cieczy musiał wyparować, aby obniżyć temperaturę reszty od punktu wrzenia do punktu zestalenia; wynosił on 15%. Na tej podstawie oraz na podstawie znajomości ciepła parowania oblicza średnie ciepło właściwe wodoru w powyższych granicach jako wynoszące około 6, z czego wnosi, że wodór ciekły ma najwyższe ciepło właściwe ze znanych i że się stosuje do prawa Dulonga i Petita.

Należy tu poczynić następujące zastrzeżenia: poczynając od końca, zauważmy, że prawo Dulonga i Petita nie odnosi się wcale do cieczy, lecz tylko do ciał stałych; przy cieczach musi zawodzić. Następnie zaś owo ciepło parowania odnosi się w każdym razie tylko do pewnej dość ściśle określonej temperatury, gdyż ono zmienia się zawsze z temperaturą, malejąc z jej podnoszeniem się. Zmiana temperatury wodoru od punktu wrzenia do zestalenia odpowiadałaby np. obniżeniu temperatury wody mniej więcej od $+100^0$ do $+11^0$, lub temperatury tlenu ciekłego od $-182{\cdot}5^0$ do $-211{\cdot}5^0$; w tych warunkach odnośne ciepła parowania zmieniłyby się mniej więcej z 536 na 600, względnie z 52 na 65, jakby wynikało w przybliżeniu z cytowanej poprzednio pracy Alta. I wodór prawdopodobnie zmieniłby w analogicznym stopniu swe ciepło parowania, niepodobna więc użyć owej bardzo tylko przypuszczalnej liczby 200 kal. jako fundamentu do podobnego rachunku, jak to uczynił Dewar.

Że jednak przypadkiem można otrzymać dobry rezultat, świadczy o tem to, że Dewar w podobny sposób wyznaczył i ciepło właściwe azotu, i otrzymał liczbę 0·43. Nie wiemy, w jaki sposób obliczył ją, nie wiemy nawet, skąd i w jaki sposób znalazł ciepło parowania azotu i ile ono ma wynosić,

[1] Proc. Roy. Soc. **68**, 361, (1901); Chem. News, **84**, 49, (1901).

jednak liczba ta szczęśliwie zgadza się dokładnie z tem, co znalazł Alt jako przeciętną w pięciu dość między sobą różnych wyznaczeń. Z drugiej strony wiemy, że liczba, na której opiera się całe obliczenie Dewara, t. j. 200 kal. jako ciepło parowania wodoru, jest zupełnie błędna, jak wynika z późniejszych wyznaczeń samego Dewara i najświeższych Keesoma, przewyższając je niemal dwukrotnie. Zgodność więc analogicznie wyprowadzonej liczby dla azotu musi być czysto przypadkowa.

Dewar używał jeszcze przy kilku sposobnościach swego kalorymetru z ciekłem powietrzem. W r. 1904[1] używa go celem wyznaczenia ciepła, powstającego podczas zagęszczania gazów w świeżo wyżarzonym węglu drzewnym (kokosowym); w tymże roku wykonywa wraz z P. Curie wyznaczenie ilości ciepła, wywiązywanej przez rad w postaci bromku[2]. Do tego ostatniego celu używany był kalorymetr, składający się poprostu z naczynia próżniowego, napełnionego gazem skroplonym, którym był wodór, azot, tlen lub etylen, umieszczonego w drugiem naczyniu, większem, napełnionem tąższamą cieczą. Do wewnętrznego naczynia wrzucano rurkę zalutowaną, zawierającą 0·42 g bromku radowego, zatykano otwór szyjki korkiem, przez który przechodziła rurka odprowadzająca gaz, i mierzono w eudyometrze objętość gazu wywiązanego. Ilość tę porównywano z ilością parującą w takichże warunkach, po wprowadzeniu małej masy ołowiu, którego ciepło właściwe niewiele się zmienia z temperaturą, a zmiana ma przebiegać w sposób liniowy. Rezultaty świadczyły jeszcze raz, że metoda nie daje wyników ścisłych, gdyż w ciekłym tlenie wywiązywało się 93 kal. na gram radu i godzinę, zaś w ciekłym wodorze 129 kal. Rezultatów w azocie i etylenie nie przytacza pani Curie, natomiast podaje, że w kalorymetrze lodowym[3] ilość ta wynosiła 98 kal., co zgadza się wcale dobrze z wyznaczeniem w tlenie.

W r. 1905 wreszcie ogłasza Dewar[4] nieco dłuższą rzecz o kalorymetrach wodorowym i powietrznym, nie zmieniając konstrukcyi, opisanej w rozprawce o absorpcyi gazów w ziębionym węglu kokosowym. Różnica jedyna polega na tem, że, zamiast wprowadzenia rurki z węglem drzewnym, łączy się górną część szyjki kalorymetru z małą probówką za pomocą szerszej rury kauczukowej. W ten sposób można, włożywszy badane ciało do probówki, oziębić je do żądanej temperatury (ciekłego powietrza, stałego bezwodnika węglowego i t. d.) a potem, przez przechylenie epruwetki, wrzucić je do wnętrza kalorymetru, bez otwierania go. Metodą tą wyznaczył Dewar ciepło

[1] Proc. Roy. Soc., **74**, 122, (1904).

[2] Proc. Roy. Instit., 1904, również M-me Curie, Traité de Radioactivité, Paris 1910 t. II, p. 273.

[3] Curie et Laborde na temsamem miejscu.

[4] Proc. Roy. Soc, **76**, 325, (1905).

właściwe dyamentu, grafitu i lodu w zakresach: +18° do —78°, —78° do —188° i —188° do —252·5°, porównywając zawsze ilość gazu, wywiązywaną przez ciało badane, z ilością, wywiązaną przez kawałek ołowiu, czyli opierając się zawsze na przypuszczeniu, że ciepło właściwe ołowiu zmienia się liniowo z temperaturą, nawet aż do —252·5°, przypuszczeniu, które z góry można było uważać za wątpliwe, a którego niesłuszność wynika z bezpośrednich pomiarów, wykonanych przez Nernsta w zeszłym roku; z nich wypada, że ciepło właściwe ołowiu, zmniejszające się tylko powoli aż do temp. blizkiej —200°, spada w dalszym ciągu aż do mniej niż połowy a nawet trzeciej części swej wartości w zwykłych temperaturach: ciepło atomowe w $t = 0^0 \ldots 6{\cdot}31$, $t = -100^0 \ldots 6{\cdot}05$, $t = -200^0 \ldots 5{\cdot}53$, $t = -240^0 \ldots 4{\cdot}08$, $t = -250^0 \ldots 2{\cdot}96$, wreszcie $t = -260^0 \ldots$ [1·19]. Widzimy więc, że rezultaty liczbowe Dewara nie mają bezpośredniej wartości, i należałoby je wszystkie przerachować z uwzględnieniem pomiarów Nernsta (ob. niżej).

W ten sam sposób wyznaczył Dewar też ciepło właściwe kilkunastu jeszcze substancyj, często o nieokreślonym bliżej składzie chemicznym (argentan, mosiądz, parafina, cejloński minerał zawierający tor), w granicach dochodzących do —188°, oraz ciepło właściwe zestalonego bezwodnika węglowego, amoniaku i bezwodnika siarkawego; szczegółów co do sposobu wykonania tych pomiarów, specyalnie interesujących w ostatnich trzech przypadkach, nie podaje niestety wcale. O wyznaczeniu ciepła parowania tlenu, azotu i wodoru tąż samą metodą będzie mowa później.

W każdym razie metoda ta ma tę zaletę, że pomiar nie wymaga zbyt wielkich zachodów ani zbyt długiego czasu; dlatego zdawało się, że opracowanie jej staranniejsze i zastosowanie wszelkich środków ostrożności zrobi z niej metodę ścisłą, i dlatego podjął się pracy w tym kierunku Barschall[1], który w laboratoryum Habera w Karlsruhe nadał kalorymetrowi inną postać, starając się przedewszystkiem, aby módz jak najdokładniej wyznaczyć temperaturę początkową badanego ciała, i aby módz tak wprowadzać je do kalorymetru, by po drodze nie przechodziło przez przestrzeń, której temperatura leży poza zakresem doświadczenia; dalej, aby módz wprowadzić do kalorymetru jak największą ilość ciała, nie powodując jednak zbyt gwałtownego zagotowywania się cieczy.

Osiągnął to w ten sposób, że przestrzeń, w której ciało badane miało się oziębić do temperatury „początkowej“ — a była nią w tym razie temperatura pasty z bezwodnika węglowego i eteru—była bezpośredniem osiowem przedłużeniem szyjki kalorymetru. Ten zaś składał się, jak u Dewara, z dwóch współosiowych naczyń próżniowych, napełnionych ciekłym tlenem, z których

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie, 17, 341, (1911).

wewnętrzne było właściwym kalorymetrem. Aby uniknąć przegrzewania (które, nawiasem mówiąc, musiało z konieczności wpływać na błąd wyznaczeń Dewara), wprowadzał Barschall słaby strumień suchego tlenu na dno kalorymetru zapomocą cieniuchnej kapilary stalowej o 0·7 mm światła. Jak zwykle, zalutowana rurka boczna odprowadzała wyparowujący gaz do aparatu mierniczego, którym w tym razie była biureta Buntego o pojemności 1 litra, znajdująca się w płaszczu wodnym dla zapobieżenia zmianom temperatury.

W górnej części szyjki znajdowała się, jak wspomniano, przestrzeń, gdzie ciało badane oziębiało się do temperatury początkowej. Tu znajdowało się urządzenie, pozwalające wrzucać automatycznie cztery małe porcye ciała po kolei, zamiast jednej dużej. Składało się ono w ogólnym zarysie z dwóch płytek, osadzonych na wspólnej osi: płytka górna, mogąca się obracać, posiadała 4 otwory, w które wkładało się cztery pastylki badanego ciała, dolna zaś, nieruchoma, miała tylko jeden otwór. Aby nie potrzebować otwierać za każdym razem aparatu, był on na stałe szczelnie zamknięty, a obrót uskuteczniało się za pomocą elektromagnesu, przyciągającego kotwicę, umieszczoną na górnym końcu osi wspomnianego urządzenia. Gdy przy zamknięciu prądu kotwica obróciła górną płytkę o pewien kąt, to jedna z pastylek, która właśnie przesunęła się nad otwór w dolnej płytce, wpadała do kalorymetru i powodowała wrzenie cieczy. W ten sposób wrzucano pastylki w odstępach półminutowych. Ponieważ zaś cały opisany przyrząd był umieszczony w głębokiem naczyniu próżniowem, wypełnionem bezwodnikiem węglowym i eterem, więc ciało, które po godzinnem przebywaniu w takiem otoczeniu osiągnęło już temperaturę stałą, spadało wprost do kalorymetru, nie przebywając po drodze przestrzeni o temperaturze pokojowej, jak np. u Dewara. Temperaturę początkową mierzono termoelementem żelazno-konstantanowym, skalibrowanym za pomocą termometru powietrznego; temperaturę końcową zaś wyznaczano z ciśnienia pary tlenu, używając (ze względu na obecność azotu w handlowym tlenie) tablic Baly'ego,[1]) dających możność[2]) uwzględnienia odpowiedniej poprawki. I w tym przypadku wyznaczenie kalorymetryczne opiera się na innej danej kalorymetrycznej, t. j. na cieple parowania tlenu, które przyjęto jako wynoszące 51·3 kal. Jest to słaby punkt tej metody, gdyż ciepło parowania tlenu nie jest dotąd z zupełną ścisłością wyznaczone; najprawdopodobniejsza jest wartość, otrzymana przez Alta w jego pracy z r. 1905 i wynosząca 50·92 kal., Barschall zaś nie podaje, czemu wziął powyższą liczbę, której pochodzenia nie mogłem dojść.

[1]) Phil. Mag., (5), 49, 517, (1900).

[2]) Obacz jednakże zastrzeżenie co do tego w: Travers-Estreicher, Exper. Unters. v. Gasen. Braunschweig, 1905, rozdz. o prężnościach par, str. 268.

Przyrządem tym zmierzył Barschall w granicach około —80° do —190° ciepło właściwe ołowiu, srebra, kadmu, siarki, rtęci, bromu, oraz jodków rtęciowego i ołowiowego i bromku ołowiu. Rezultaty każdej seryi doświadczeń zgadzają się dostatecznie między sobą, lecz liczba pomiarów jest zbyt mała, aby módz definitywnie określić ścisłość metody, tem bardziej, że niektóre wyniki różnią się mocno od liczb, oznaczonych przez innych autorów, jak to ma miejsce np. przy bromie, którego ciepło właściwe między —80° i —190° wyznaczyli zgodnie między sobą z jednej strony Estreicher i Staniewski, z drugiej strony Koref, jako 0·0702 względnie 0 7045, gdy tymczasem Barschall znajduje 0·073, czyli prawie o 4% więcej.

Gdy tak Barschall pragnął metodę „wyparowywania" udoskonalić w kierunku zrobienia jej jak najbardziej ścisłą, bez względu na znaczne jej skomplikowanie, starał się Nordmeyer[1] i jego współpracownicy Forch i Bernoulli uprościć ją jak najbardziej, rezygnując z wielkiej ścisłości na rzecz szybkości i prostoty. Rzeczywiście w tym względzie metoda nie pozostawia prawie nic do życzenia; wszystko, czego do wykonania pomiaru potrzeba, to małe naczynie próżniowe z ciekłem powietrzem, ciało badane i waga.

Naczynie próżniowe stawia się na szalce wagi i oznacza się tarowaniem szybkość ubywania ciężaru wskutek parowania; obok na szalce leży ciało, którego ciepło właściwe mamy wyznaczyć. W danej chwili wrzuca się to ciało do naczynia próżniowego, przeczekuje gwałtowne chwilowo zagotowanie się cieczy, a potem znów wyznacza stosunek czasowy wyparowywania. Z tych danych łatwo już potem wyprowadzić średnie ciepło właściwe ciała na przestrzeni między temperaturą pokojową a temperaturą ciekłego powietrza.

I w tym przypadku zatem obliczenie opiera się na znajomości ciepła parowania; jednakże ponieważ Nordmeyer używa nie jednolitej substancyi, jak Barschall, który używał tlenu, lecz powietrza, którego skład zmienia się w miarę wyparowywania, więc niepewność pomiaru musi być z konieczności zwiększona. Jak zobaczymy, azot ma ciepło parowania około 48 kal., tlen około 51 kal., powietrze zaś różnie, zależnie od tego, czy jest świeżo przyrządzone, czy też już dawno paruje gdyż w pierwszym razie zbliża się składem więcej do azotu, w drugim zaś do tlenu; jednakże te liczby nie są zupełnie pewne, gdyż u różnych autorów spotyka się odmienne wartości, dochodzące aż do 61 kal. dla tlenu, dla azotu zaś spadające aż poniżej 44 kal. (Shearer). Nordmeyer, pragnąc obliczenie uprościć jak najbardziej, przyjął, że ciepło parowania zwykle używanego ciekłego powietrza wynosi

[1]) Forch i Nordmeyer, Ann. d. Phys. **20**, 423, (1906); Nordmeyer i Bernoulli, Ber. d. d. phys. Ges. **5**, 175, (1907); Nordmeyer, tamże, **6**, 202, (1908).

okrągło 50 kal., czyli, że jest w jego wyznaczeniach możliwość znacznych błędów, skoro nie jest wykluczona różnica do 20% w samem cieple parowania tlenu. Jakkolwiekbądź, wartość przyjęta przez Nordmeyera zdaje się być dość zbliżoną do prawdziwej, i dlatego liczby, uzyskane przez niego, nie oddalają się zbytnio od otrzymanych przez innych autorów.

W pierwszej pracy bada Nordmeyer z Forchem trzy pierwiastki: chrom, siarkę i krzem, oraz kilka soli; w drugiej oznacza wraz z Bernoullim ciepło właściwe 15 pierwiastków i 7 połączeń lub mieszanin o oznaczonym składzie; w ostatniej wreszcie sprawdza niektóre z poprzednich oznaczeń i dodaje trzy nowe pierwiastki oraz jednę sól.

Między poszczególnemi doświadczeniami Nordmeyera oraz między jego wynikami a rezultatami wyznaczeń innych autorów niema, jak wspomniałem, zbytnich różnic; te jednak, które są, przechodzą często granice, dozwolone dla zadawalających rezultatów. Tak np. między wyznaczeniem ciepła właściwego sodu w drugiej i trzeciej pracy jest różnica 8%; między rezultatem Nordmanna i Bernoullego a Estreichera i Staniewskiego, zgodnym z pomiarem Korefa, przeszło 10%; najwyższe rezultaty dla złota i dla tantalu w drugiej pracy cytowanej różnią się o 9% między sobą, itd. Stąd widać, że metoda ta nie może służyć do pomiarów dokładnych, gdyby jednak chodziło o rezultaty z grubsza oryentacyjne, to miałaby ona zaletę prostoty i małego skomplikowania.

Na czem polega przedewszystkiem jej niedokładność? Wspominaliśmy już, że jedną z zasadniczych jej wad jest opieranie się na innej danej kalorymetrycznej. dotychczas nie z zupełną pewnością znanej, a przez Nordmeyera tylko z przybliżoną dokładnością oszacowanej, mianowicie na cieple parowania powietrza. Poza tem sposób wyznaczania temperatury nie mógł być zupełnie ścisły, używano bowiem termometru pentanowego, który wprawdzie daje dostatecznie dokładne dane, ale u Nordmeyera nie mógł być umieszczany wprost w powietrzu ciekłem, stojącem na wadze, więc musiano go chyba użyć raz jeden przed rozpoczęciem pomiarów; wątpliwą zaś jest rzeczą, czy temperatura rzeczywiście, jak to Nordmeyer i Bernoulli podają, wynosiła przez cały czas trwania 64-ch doświadczeń niezmiennie —185°[1] a temperatura pokojowa, t. j. temperatura ciał badanych, też niezmiennie +20°.

Główne jednak i zasadnicze źródło błędów leży w sposobie wprowadzania ciała do powietrza ciekłego. Przy tej sposobności trudno uniknąć błędu, polegającego przedewszystkiem na tem, że ciało przebywa po drodze stopniowo coraz zimniejsze warstwy gazu, którym oddaje częściowo swoje ciepło;

[1]) Ber. d. d. phys. Ges., **5**, 175, (1907).

urządzenie, zastosowane przez Barschalla, pozwala ten błąd prawie zupełnie usunąć, u Dewara eliminuje się on w najznaczniejszej mierze tem, że pomiar odnosi się do zupełnie analogicznego doświadczenia z ołowiem, lecz u Nordmeyera błąd nie kompensuje się niczem. Dalej wchodzi w grę sam akt wyrównywania temperatur i towarzyszące mu zjawiska. Staniewski[1] wykonywał zupełnie analogiczne doświadczenia, chcąc wypróbować powyższą metodę i badał wpływ swobodnego parowania na następne obliczenie ciepła właściwego. W doświadczeniach jego poprawka ze względu na swobodne parowanie tlenu (którego używał zamiast powietrza) wynosiła często do 20% całej ilości wyparowanego gazu. Jeżeli zważymy, że Luginin i Szukarew[2] uważają tylko takie wyznaczenia kalorymetryczne za poprawne, w których poprawka ze względu na dopływ ciepła z zewnątrz nie przewyższa 3% całej zmiany temperatury, — reguła, odnosząca się do zupełnie analogicznego a nawet identycznego zjawiska przez nas obecnie rozważanem — to trzeba powiedzieć, że, choć ze względu na trudniejsze warunki doświadczalne możemy być nieco mniej wymagający, niż Luginin i Szukarew, którzy pracowali przeważnie w warunkach temperatury normalnych, to jednak nie należy tolerować poprawek większych niż 5%, wobec tego, że metodą mieszania w kalorymetrze wodnym lub analogicznym nie trudno jest uzyskać taką dokładność roboty.

Dalszem zjawiskiem, towarzyszącem wyrównywaniu się temperatury, jest zagotowywanie się cieczy, przebiegające z konieczności gwałtownie i połączone z rozpryskiwaniem kropel; ciecz podnosząca się wchodzi w zetknięcie z wyższemi, cieplejszemi częściami ścian naczynia i wyparowywuje nie na koszt ciepła ciała wrzuconego, podobnie, jak i krople pryskające na ściany i na zewnątrz naczynia; błąd w tymże samym kierunku powoduje i nieuniknione przegrzewanie się cieczy, które zostaje nagle zniesione przez wrzucenie ciepłego ciała. Ten jest główny powód wielkich różnic między poszczególnemi doświadczeniami, jak to zresztą już Forch i Nordmeyer częściowo przyznają, zwracając uwagę na to, że najczęściej pierwsze doświadczenie seryi z trzech zwykle pomiarów złożonej jest mocno różne od następnych. Przegrzewanie też powoduje, że poprawka ze względu na swobodne parowanie cieczy jest mniejsza, niż być powinna, i że przed doświadczeniem wynosi mniej, niż po niem. Błędów tych unika w znacznej mierze Dewar, a bardziej jeszcze Barschall, umieszczając całe naczynie kalorymetryczne w drugiem, obszerniejszem, napełnionem tą samą cieczą, co i kalorymetr; u Nordmeyera daje się uczuć cały wpływ błędu.

[1] Inaug.-Dissert., Freiburg (Schweiz), 1911, str. 18—22.
[2] Méthodes de Calorimétrie (1908), p. 61.

Staniewski przytacza szereg doświadczeń, w których, mimo starannego przebiegu roboty, różnice między poszczególnemi wyznaczeniami, odnoszącemi się do siedmiu ciał prostych i złożonych, rzadko spadają poniżej 10%, a często przewyższają 20%.

Daleko dokładniejsze rezultaty osięga się za pomocą kalorymetrycznej metody mieszania, posługując się, zależnie od okoliczności, kalorymetrem napełnionym wodą, inną cieczą jak np. toluolem, wreszcie blokiem kalorymetrycznym miedzianym. Tą drogą wykonano w ostatnich czasach szereg bardzo dokładnych pomiarów, szczególniej w pracowni Nernsta i Richardsa.

Pierwszym (oczywiście po Witkowskim, który mierzył ciepło właściwe gazu), który ogłosił badania przeprowadzone tym sposobem, używając skroplonego gazu doskonałego, był Trowbridge[1]. Autor ten wyznaczył ciepło właściwe kilku metali (glin, żelazo, miedź), zanurzając je wprost do ciekłego powietrza i przenosząc je następnie do kalorymetru. Trowbridge używał wystałego ciekłego powietrza, z którego więc azot już w znacznej części wyparował, i przyjmował, że jego temperatura, nie mierzona osobno, wynosiła — 181·5°; liczba, o której wiemy, że jest o stopień mniej więcej wyższa od temperatury wrzącego tlenu, a o kilka stopni od rzeczywistej temperatury wystałego ciekłego powietrza. Już to mogło powodować pewien, w niektórych przypadkach dosyć znaczny, błąd, dążący do zwiększenia ciepła właściwego; drugim powodem jest bezpośrednie zanurzenie ciała w cieczy ziębiącej, powodujące, że do kalorymetru przenosi się wraz z badanem ciałem jeszcze kroplę gazu skroplonego, której wpływ trudno wyznaczyć. Wprawdzie, jak to Schmitz (ob. niżej) pokazał, można przy starannej pracy i przy zachowaniu pewnych ostrożności, zredukować wpływ tego błędu do minimum; w każdym razie pozostaje niepewność, a i tak nie wiemy, czy Trowbridge zachowywał te ostrożności.

Daleko pewniejszą metodą posługiwał się Behn[2], niewiele tylko — co do czasu — wyprzedzony przez Trowbridgea. Prace Behna zasługują na uwagę jako pierwsze, w których na większą skalę zastosowano temperaturę powietrza ciekłego z uwzględnieniem temperatury bezwodnika węglowego stałego do badań kalorymetrycznych.

Behn badał z początku osiem metali: platynę, pallad, iryd, glin, żelazo, nikiel, miedź i ołów. Metale te, w formie walców o 5—6 cm wysokości a 0·8 — 2 cm średnicy, umieszczał, zawieszone na nitce jedwabnej, w odpowiedniej próbówce, którą zatykał korkiem kauczukowym i zanurzał w kąpieli

[1] Science, 8, 6, (1898), cytow. w Science Abstracts, 1898, № 1325.
[2] Wied. Ann., 66, 237, (1898).

ziębiącej. W niej przebywała próbówka przynajmniej przez półtorej godziny, poczem Behn szybko wyciągał cylinder metalowy z próbówki i zanurzał go, mieszając intensywnie, w kalorymetrze. Skorupa lodowa, która tworzyła się w pierwszej chwili, znikała szybko, a temperatura wyrównywała się już w przeciągu 40—60 sekund. Temperatura ciała nie była zwykle mierzona bezpośrednio, lecz tylko temperatura kąpieli, i to za pomocą termoelementu żelazno-konstantanowego; osobne doświadczenia wykazały, że ciało ziębione w powyższy sposób już po 60-ciu minutach osiąga temperaturę w praktyce równą zupełnie temperaturze kąpieli.

Jak zwykle w takich razach, należało uwzględnić pewien błąd, powstający przez ogrzewanie się ciała podczas przenoszenia z kąpieli ziębiącej do kalorymetru. Behn osiągał to w sposób przybliżony na tej drodze, że mierzył szybkość ogrzewania się cylindra metalowego, gdy został najpierw oziębiony do —80° lub —186°, a następnie po wyjęciu z kąpieli pozostawiony w powietrzu pokojowem. Nie przedstawiało to trudności, gdyż temperaturę wskazywał bez opóźnienia termoelement, umieszczony w otworze wyświdrowanym w cylindrze badanym. W ten sposób oznaczył Behn, że poprawka ze względu na ogrzewanie się podczas przenoszenia, trwającego około $\frac{4}{5}$ do $\frac{6}{5}$ sekundy, wynosiła na sekundę 0·2% całkowitej różnicy temperatur. Ta poprawka jednak nie była, jak się zdaje, z całą dokładnością wyznaczona, wobec tego, że oczywiście jest ona tem większa, im szybciej ją oznaczamy po wyjęciu ciała z kąpieli; Behn jednak brał pod uwagę okres stosunkowo bardzo długi, gdyż 20 sekund, a podczas tego niewątpliwie szybkość ogrzewania się znacznie się zmniejszyła, tak, że przeciętna będzie prawdopodobnie znacznie mniejsza, niż odpowiada pierwszej sekundzie, o którą w tym razie chodzi. W każdym razie błąd w ten sposób popełniony nie jest wielki, a poprawka, choć może nie zupełnie ścisła, kompensuje go w znacznej mierze, tak, że rezultaty Behna, mimo wszystko, zachowały wartość i nie wiele różnią się od późniejszych wyznaczeń, wykonanych daleko bardziej skomplikowanemi metodami, z uwzględnieniem wszelkich środków ostrożności, jak np. Richardsa lub Korefa.

W półtora roku potem ogłasza Behn drugą pracę[1], poświęconą pomiarowi ciepła właściwego dalszych sześciu metali (antymon, cyna, kadm, srebro, cynk i magnez), oraz mosiądzu i trzech aliażów cyny i ołowiu. W pracy tej nie wprowadza pod względem doświadczalnym żadnych innowacyj, pracując zupełnie taksamo jak poprzednio i zastosowując podobną jak poprzednio poprawkę na ogrzewanie się cylindra metalowego podczas przenoszenia z kąpieli ziębiącej do kalorymetru.

[1]) Ann. d. Phys. 1, 257 (1900).

Według danych, uzyskanych tą metodą, ustawia Behn następnie równania paraboliczne $c = A + Bt + Ct^2$, z których interpoluje następnie ciepła właściwe rzeczywiste dla całej przestrzeni temperatur badanych i wykreśla według nich krzywe, których przebieg następnie roztrząsa, z uwzględnieniem prac Richarza, tyczących się teoryi prawa Dulonga i Petita.

Wkrótce potem podejmuje pracę w tym kierunku Tilden[1]) i ogłasza kilka rozpraw, w których podaje wyniki wyznaczenia ciepła właściwego szeregu ciał prostych lub złożonych w temperaturach, dochodzących ku dołowi aż do —182·5°. Tilden wyszedł pierwotnie z badań nad ciężarem atomowym niklu i kobaltu, które jednak rozszerzył, przechodząc od nich do badania zgodności prawa Dulonga i Petita, przyczem wypadło mu wyznaczać ciepło właściwe przedewszystkiem owych dwóch pierwiastków w bardzo obszernym zakresie temperatur. Urządzenie do oziębiania ciał było bardziej skomplikowane, niż u poprzedników: naczynie mosiężne, opatrzone szczelną zasuwą u dołu zamiast dna, było wlutowane w drugie, cylindryczne, otwarte u dołu, a u góry mające rączkę drewnianą. Celem ziębienia, zanurzano wszystko w duże naczynie z ciekłym tlenem, który wypełniał przestrzeń między ścianami mosiężnemi; odczekiwano, aż tlen przestał się gwałtownie gotować, i wrzucano ciało do kalorymetru, co miało miejsce w ten sposób, że przeniósłszy naczynie mosiężne nad kalorymetr, otwierano dolną zasuwę, a zimne powietrze atmosferyczne, spadające kłębem zestalonej pary wodnej ku kalorymetrowi, zdmuchiwano w bok doprowadzanym osobno prądem powietrza. Ważnem źródłem błędu był niewątpliwie sposób ziębienia; Tilden przypuszczał, że po upływie 10 minut ciało przyjęło już temperaturę otoczenia, co było niewątpliwie zbyt mało; wprawdzie chłodzenie mogło się, dzięki lepszemu przewodnictwu cieplnemu mosiądzu, odbywać w szybszem tempie niż u Behna, który używał w tym celu próbówki szklanej, lecz mimo to 10 minut nie mogło w zupełności wystarczyć do oziębienia, zwłaszcza, że ciało nie stykało się z cieczą ziębiącą bezpośrednio. Dzięki temu zapewne rezultaty liczbowe Tildena są naogół niższe niż innych autorów, z wyjątkiem srebra, które jest doskonałym przewodnikiem ciepła, i platyny.

Jak wspomniano, zaczął Tilden od określenia ciepła właściwego kobaltu i niklu, uskuteczniając to w granicach +100° do +15°, +15 do —78·4° i +15 do —182·4°, skąd daje się łatwo obliczyć ciepło właściwe na przestrzeni —78·4° do —182·4°. W następnej pracy wykonał pomiary, odnoszące się do glinu, srebra, platyny, inwaru (stali niklistej) o zawartości 36% niklu, i w końcu siarczków niklu i kobaltu. W ostatniej wreszcie pracy

[1]) Phil. Trans. **194** A, 246—250 (1900) oraz Proc. Roy. Soc. **66**, 244 (1900); tamże **71**, 220 (1901); tamże **73**, 226 (1903).

bada ciepło właściwe od $-182{\cdot}5^0$ aż do $+700^0$ tellurków cyny, niklu i srebra, oraz dwóch stopów glinu ze srebrem.

Doświadczenia Tildena, choć nie pozbawione pewnych, podniesionych wyżej, niedokładności, stanowią jednak ze względu na planowość roboty i opracowanie strony doświadczalnej znaczny postęp na polu kalorymetryi nizkich temperatur. Nic nowego w tej mierze nie przynosi praca Giebego[1], który tylko ubocznie, badając przewodnictwo cieplne w nizkich temperaturach, wyznaczył sposobem Behna ciepło właściwe bizmutu między $+18^0$ i -186^0 i wyprowadził stąd zapomocą równania parabolicznego, uwzględniając oznaczenia Koppa i Schüza dla innych temperatur, ciepło właściwe rzeczywiste w temperaturach -186^0, -79^0 i $+18^0$.

W tymże samym czasie Schmitz[2] wykonywa obszerną i interesującą pracę, w której używa dwóch odmiennych metod kalorymetrycznych. Pierwsza część pracy poświęcona jest wyznaczeniom za pomocą kalorymetru wodnego, przyczem, stosując metodę Trowbridge'a, uwzględnia środki ostrożności, eliminujące, o ile to było możliwe, błędy doświadczenia. Podobnie więc jak Trowbridge oziębia i Schmitz ciało badane wprost w ciekłem powietrzu, którego temperaturę wyznacza jednak zapomocą platynowego termometru oporowego według Callendara; temperaturę kalorymetru mierzy termometrem Beckmann owskim, skalibrowanym według termometru Baudin owskiego, sprawdzonego dokładnie przez Schustera i Gannona.

Kwestya sposobu ziębienia była przedmiotem ścisłych rozważań i doświadczeń. Nie mogąc otrzymać zadawalających rezultatów przez zastosowanie metody Behna, decyduje się Schmitz iść śladem Trowbridge'a i oziębiać ciało badane, zanurzając je wprost w ciekłem powietrzu. W takim razie błąd w ilości ciepła, przyjętej do obliczenia, może iść w dwóch przeciwnych kierunkach: albo wprowadzamy do kalorymetru pewną ilość ciekłego powietrza, przylegającego do ścian ciała, i w ten sposób zwiększamy pozornie ciepło właściwe, lub też ciało może się ogrzać nieco podczas przenoszenia. Nie byłoby jednak wykluczone, że przeciwnie, powierzchnia ciała, mokra od ciekłego powietrza, oziębi się jeszcze więcej podczas przenoszenia wskutek zwiększonego, przez ruch w powietrzu, parowania cieczy. Należało więc przekonać się, czy i jaki błąd popełnia się w ten sposób, oraz jak można go ograniczyć do minimum.

Schmitz przekonał się doświadczalnie, że błąd eliminuje się w praktyce zupełnie, nie spiesząc się zbytnio z przenoszeniem, i po drodze wstrząsając ciałem badanem, aby strzepnąć przylegające doń ciekłe powietrze. Gdy np.

[1]) Verhandl. d. d. phys. Ges., **5**, 60 (1903).
[2]) Proc. Roy. Soc., **72**, 177 (1903).

cylinder miedziany, krótki, o zaokrąglonej półkulisto górnej i dolnej podstawie, przenosił możliwie najszybciej i bez wstrząsania z kąpieli do kalorymetru, uzyskiwał, jako ciepło właściwe, w przecięciu 0·0813; wstrząsając zaś przez 3 do 5 sekund, otrzymywał średnio 0·0800. Podobnie też, pozwalając między wyjęciem z kąpieli a włożeniem do kalorymetru upłynąć 1, 2, 3.... 80, 120 sekundom, przekonał się, że ciepło właściwe maleje pozornie w zależności od czasu, lecz że aż do 10 sekund rezultat nie zmienia się w granicach błędów doświadczalnych; następne zaś doświadczenia pozwoliły z pomocą metody najmniejszych kwadratów ustawić równanie, z którego wyliczone rzeczywiste ciepło właściwe miedzi zgadzało się z przeciętną z pierwszych doświadczeń aż do $1^0/_{00}$. Na podstawie zatem tych badań Schmitz zachowywał zawsze te same warunki doświadczeń: cylinder metalowy, zakończony z obu stron półkulisto, ziębiony wprost w ciekłem powietrzu i wstrząsany przez 3 do 5 sekund przed włożeniem do kalorymetru. Rezultaty w ten sposób uzyskane są zgodne nietylko między sobą, ale również prawie bez wyjątku są zgodne z liczbami podanemi przez Behna i bardzo zbliżone do liczb Richardsa i Jacksona.

Interesująca jest druga część pracy Schmitza, przedstawiająca rezultaty, otrzymane na zupełnie innej drodze. Sposób, zastosowany tutaj nie jest nowy, choć go Schmitz na nowo wynalazł, nie wiedząc, że jest on najdawniejszą wogóle metodą kalorymetryi poniżej temperatury lodu topniejącego. Mianowicie Person w r. 1847[1], pragnąc wyznaczyć ciepło właściwe lodu, nie mógł uczynić tego w zwykłym kalorymetrze wodnym lub lodowym, postąpił więc w ten sposób: kawałek lodu o oznaczonym ciężarze oziębiał do -20^0 i wkładał go do wody o temperaturze 0^0, wskutek czego lód narastał, aż póki nie nastąpiło wyrównanie temperatury. Z ilości powstałego lodu można było wyznaczyć średnie ciepło właściwe między 0^0 a -20^0. Nie będąc zadowolony z tej metody, zarzucił ją Person rychło, zastosowując zwyczajny kalorymetr wodny. W każdym razie pierwszeństwo należy się Personowi, choć niezależnie od niego wpadł na ten pomysł w pięćdziesiąt prawie lat później Joly[2], prócz tego podobno Dewar, który jednak, o ile można dojść z literatury, nic w tej mierze nie ogłosił; w końcu zaś Schmitz.

Schmitz oziębiał kawałek metalu do temperatury ciepłego powietrza, poczem zanurzał go do wody, utrzymywanej stale w temperaturze 0^0 przez otoczenie naczynia lodem. Po pięciu minutach wyjmował on to ciało badane, pokryte skorupą lodową, osuszał, szybko ocierając bibułą, oziębioną poprzednio lodem, a w końcu ważył.

[1]) Ann. Chim. Phys. (3), **21**, 295 (1847).
[2]) Nature, **52**, 80, (1895).

Postępowanie takie wygląda ponętnie, ze względu na swą wielką prostotę, jest bowiem jeszcze prostsze w wykonaniu niż metoda Nordmeyera; temperatura „kalorymetru“ (właściwie niema tu już kalorymetru) pozostaje stała, nie potrzeba więc jej oznaczać, całe zatem mierzenie redukuje się do odczytania temperatury kąpieli ziębiącej i do zważenia (przez różnicę) skorupy lodowej. Ale w praktyce napotyka się na szereg trudności, będących źródłem błędów, z których najważniejszy jest następujący: po wpuszczeniu ciała oziębionego do kalorymetru tworzy się natychmiast skorupka lodowa, pod którą jest uwięzione powietrze ciekłe, przylegające do ścian ciała; powietrze to oczywiście szybko bardzo paruje i przeciska się przez coraz bardziej grubiejącą skorupę lodową, powodując w niej tworzenie się kanałów. Gdy powietrze ujdzie już przez nie na zewnątrz, wtedy wciska się do nich woda, skąd jej już niepodobna usunąć, dlatego więc ciężar skorupy lodowej jest pozornie większy, a przez to i obliczenie ciepła właściwego wypada za wysoko. Dlatego też trzeba było wypróbować, jak długo należy i można trzymać ciało w kalorymetrze, aby już cała skorupa lodowa narosła, ale aby woda nie wypełniła jeszcze kanalików. Schmitz wypróbował to rzeczywiście doświadczalnie, jak również zbadał wpływ kształtu ciała na pomiar ciepła właściwego tą metodą; lecz chociaż wyniki są wcale między sobą zgodne, nie można się oprzeć uczuciu, że owo wymiarkowanie odpowiednio długiego czasu, aby nie było ani zakrótko ani zadługo, wprowadza do pomiaru pewien element dowolności. Dalszą wadą metody jest znowu to, że obliczenie jest oparte na innej danej kalorymetrycznej, t. j. na cieple topliwości lodu, a wiadomo, że ta nadzwyczaj ważna stała nie jest dotychczas niestety dostatecznie ściśle oznaczona; liczby do niej się odnoszące różnią się od siebie w niektórych przypadkach o przeszło 5% (według Hessa 80·32, według Pettersona 75·94 w t. —6·62°).

Jedną i drugą metodą oznaczał Schmitz tylko ciepło właściwe średnie między —185° i +15° względnie 0°, nie uwzględniając, jak np. Behn, temperatury pośredniej —80°, przez co liczby przez niego otrzymane nie dają ścisłego obrazu zmiany ciepła właściwego wraz z temperaturą.

(Chronologicznie należą tutaj wzmiankowane już poprzednio wyznaczenia, tyczące się ciepła właściwego ciekłego tlenu i azotu, dokonane w dwa lata potem przez Alta; ze względu jednak na opis przyrządu, odkładam to do części drugiej).

Aby się przekonać o praktycznych warunkach zastosowania „lodowej“ metody Schmitza, Richards i Jackson[1] wykonali szereg wyznaczeń przy jej pomocy — nie stosując co prawda warunku, podanego przez tego

[1] Ztschr. f. physik. Chem., **70**, 414 - 451, (1910).

badacza jako istotny i niezbędny, aby lodowi pozwolić narastać tylko przez pięć minut, lecz czekając przez pół godziny — i otrzymali oczywiście rezultaty mocno między sobą niezgodne, mianowicie przeciętny błąd był czterokrotnie z górą większy, niż przy pomiarach na drodze kalorymetru wodnego. Dlatego też w swoich dalszych wyznaczeniach ciepła posługiwali się tą ostatnią metodą.

Stronę techniczną doświadczeń starali się jednak opracować z jak największą precyzyą. Doświadczenie takie składa się zawsze z trzech czynności, t. j. chłodzenia, przenoszenia ciała do kalorymetru i z samego pomiaru. Otóż co do chłodzenia, postępowali w dwojaki sposób: albo chłodzili ciało, umieszczone w epruwetce, podobnie jak to Behn robił, albo też używali aparatu, który przypominał przyrząd Tildena. Różnica główna polegała na tem, że u Tildena ciało nie było chłodzone dostatecznie od dołu, i że przy przenoszeniu nad kalorymetr powodowało się możliwość oziębienia przez zstępujący prąd zimnego powietrza, szczególniej dzięki urządzeniu zasuwowemu. Richards i Jackson używali naczynia z blachy mosiężnej, o podwójnych ścianach, w którego środkowej przestrzeni umieszczali dane ciało, zatykając górny otwór watą. Przestrzeń między ścianami była zamknięta i napełniona ciekłem powietrzem, lecz przez ścianę górną przechodziły dwie rury miedziane syfonowate, tak urządzone, że można było naczynie przewrócić dnem do góry, mimo to ciecz się nie wylewała na zewnątrz, a para miała zawsze swobodne ujście. To naczynie umieszczano w naczyniu próżniowem, szczelnie przylegającem, i w ten sposób można było ciało badane oziębiać przez przeciąg kilku godzin. Osobne doświadczenia wykazały, że normalnie jedna godzina wystarcza do wyrównania temperatur, nigdy zaś nie było trzeba więcej niż dwóch lub trzech. Mimo to dla pewności pozwalano w niektórych razach ciałom odchładzać się przez 5 do 6 godzin. Próby w tej mierze robiono, albo obserwując opadanie termometru, umieszczonego w otworze wywierconym w badanem ciele, lub też wykonywając wyznaczenie kalorymetryczne z coraz dłuższym przeciągiem ziębienia; w tym ostatnim np. razie ciepło właściwe żelaza było (podaję tylko wyciąg):

po	28-u	minutach	0·0834
„	35	„	0·0851
„	45	„	0·0855
„	60	„ i dłużej . . .	0·0859

Co się tyczy przenoszenia, to Richards i Jackson uważali metodę Tildena za najkorzystniejszą w zasadzie z używanych dotychczas. Sposób postępowania Behna zdawał im się za długi, dlatego więc wprowadzali ciała do kalorymetru, przewracając nad nim próbówkę, wyjętą z kąpieli ziębiącej, lub opisane wyżej naczynie mosiężne.

Źródłem błędu w tym razie było, jak zawsze, możliwe ogrzewanie się

ciała podczas przesuwania się przez cieplejszą atmosferę, z drugiej zaś strony oziębianie się kalorymetru pod wpływem prądu zimnego powietrza z góry. Oba te błędy należało uwzględnić, co wykonano w ten prosty sposób, że wyznaczano ciepło właściwe z różnicy, względnie przekonano się raz na zawsze o wpływie oziębiającym chłodnego powietrza.

W tym celu wykonano szereg doświadczeń „ślepych", t. j. ziębiąc chłodnicę lub próbówkę i przechylając ją nad kalorymetrem, bez wprowadzania ciała do badania. Okazało się, że wpływ oziębienia do -80^0 wynosił jednę tysiączną stopnia spadku temperatury kalorymetru, wpływ oziębienia zaś do -185^0 był siedmiokrotnie większy. Liczby te uwzględniano następnie, odejmując je od wskazań termometrycznych. Drugi szereg był wykonany z ciałami wydrążonemi: tak więc mierzono ciepło właściwe walca miedzianego masywnego, a następnie cylindra miedzianego wydrążonego o takichsamych wymiarach; masy ich były 210 g, względnie 38 g. Oczywiście wpływ w ogrzewania się w czasie przenoszenia był w obu razach jednaki; biorąc więc różnicę obu oznaczeń, eliminowało się wpływ błędu. Podobnie postępowano i z ciałami, których nie można było otrzymać w formie walcowej, lecz w okruchach: umieszczano je w małym futerale z blachy miedzianej, ściśle zamkniętym i uszczelnionym kolodyonem, i osobnem doświadczeniem wyznaczano wpływ przenoszenia na spadek temperatury futerału.

Same wreszcie pomiary były robione w dwóch typach kalorymetru. Pierwszy odpowiadał w ogólności zwykłemu kalorymetrowi Berthelotowskiemu, choć był nieco zmodyfikowany stosownie do warunków doświadczenia. Właściwe naczynie kalorymetryczne, platynowe, o 11 cm średnicy a 14 cm wysokości, znajdowało się wewnątrz trzech współosiowych naczyń z białej blachy, przedzielonych od siebie warstwami powietrza i wojłoku. Z góry naczynia te były zamknięte podwójną przykrywą z blachy białej, mającej wewnątrz dwucentymetrową warstwę wojłoku. Pokrywa była złożona z dwóch połów, tak połączonych zawiasami, że przez pociśnięcie pedału można było jedną połowę szybko otworzyć, celem wpuszczenia ciała badanego. W nieruchomej połowie pokrywy znajdowały się trzy otwory: przez jeden otwór przechodził termometr kalorymetryczny, przez drugi mieszadło odśrodkowe, przez trzeci wreszcie druty do małej lampki elektrycznej, którą można było zanurzać w wodę kalorymetru lub ją z niej wyjmować. Służyła ona do ogrzewania wody po wykonaniu doświadczenia, aby w ten sposób można było wykonać szereg wyznaczeń po sobie, bez obawy, że temperatura spadnie zbyt nizko.

Drugi typ kalorymetru był tak zwany adiabatyczny, stanowiący pewną modyfikacyę opisanego już poprzednio przez Richardsa[1]. W poprzedniej

[1]) Ztschr. f. physik. Chem., **52**, 552 (1905).

pracy Richards podnosił, jaki nieunikniony, i nie dający się w zupełności usunąć rachunkiem, błąd powstaje wskutek ogrzewającego lub oziębiającego działania płaszcza na naczynie kalorymetryczne. Ani formułą Berthelota, ani Regnaulta-Pfaundlera nie można w zupełności skompensować tego błędu, gdyż, jeżeliby nawet średnia wartość liczbowa była trafna, to w każdym razie średni błąd rezultatu jest wielki. Dlatego najracyonalniej jest uniknąć zupełnie wpływu promieniowania płaszcza, co można osiągnąć, zmieniając jego temperaturę z tąsamą szybkością i w tymsamym stopniu, co temperaturę kalorymetru. W zwykłych razach, gdy wrzuca się do kalorymetru ciało rozgrzane, Richards wraz z uczniami uwzględniał ową poprawkę w ten sposób, że w przestrzeni pierścieniowej płaszcza umieszczał roztwór ługu sodowego, który w ciągu pomiaru zobojętniał kwasem siarkowym, dopływającym z czterech kurków w czterech różnych punktach płaszcza. Idea, na którą wpadł Richards niezależnie od innych, jest interesująca, lecz nie zupełnie nowa; Richards sam podaje, że przed nim zaproponował ją, przynajmniej w teoryi, S. W. Holman[1]; możnaby jeszcze zauważyć, że na kilka lat przed Holmanem nietylko zaproponował, ale i w praktyce zastosował Mathias[2] zbliżoną metodę, której używał celem wyznaczenia ciepła parowania bezwodnika siarkawego: u Mathiasa jak źródło ciepła było użyte ciepło rozpuszczalności kwasu siarkowego w wodzie, którem równoważył oziębianie się kalorymetru pod wpływem parowania dwutlenku siarki; w tym więc razie ciepło, pochodzące z reakcyi, zostaje wprost zastosowane kalorymetrycznie do pomiaru.

W obecnym razie należało jednak nie ogrzewać, lecz chłodzić zewnętrzny płaszcz, co osięgał Richards z Jacksonem w ten sposób, że z chwilą zanurzenia ciała badanego w kalorymetrze wpuszczali do zewnętrznego płaszcza prąd lodowo zimnej wody, kontrolując jego temperaturę tak, aby różnica temperatury zewnętrznej i wewnętrznej nie przechodziła dwudziestej części stopnia.

Ostatniem wreszcie ważniejszem źródłem błędów, na które zwrócił uwagę White[3], jest opóźnianie się wskazań termometru wskutek trudności mieszania szybkiego warstw zimnych z ciepłemi wody kalorymetrycznej; z tego powodu Richards i Jackson zastosowali energicznie działające mieszadło odśrodkowe.

Widzimy z powyższego, że zajmujący nas obecnie autorowie starali się nie pominąć żadnego szczególiku, któryby mógł wpłynąć na udoskonalenie

[1]) Proc. Amer. Acad., **31**, 252, (1895).
[2]) Ann. Chim. Phys., (6), **21**, 69—144, (1890).
[3]) Phys. Review, **27**, 526, (1908).

metody kalorymetrycznej; można też powiedzieć, że ich pomiary były w swoim rodzaju ostatnim wyrazem precyzyi doświadczalnej. W badaniach swych zajmowali się dwudziestoma pięcioma pierwiastkami metalicznymi, z których niektóre nie były poprzednio badane; zestawiając swe rezultaty, jak również rezultaty poprzednich badaczów, dochodzą do wniosku, że zgodność ich wyników z niektórymi z poprzednich zdaje się silnie popierać ich prawdopodobieństwo. Z poprzednich najwięcej wzbudzają zaufania rezultaty Behna, najbardziej zgodne z wynikami Richardsa i Jacksona; rezultaty Schmitza idą zaraz potem, będąc prawdopodobnie lepsze niż Tildena, a znacznie lepsze niż Trowbridgea. Liczby podane przez Nordmeyera z natury rzeczy nie roszczą pretensyi do ścisłości; ich różnice dochodzą do 12% w porównaniu z innymi rezultatami.

Prócz opisanych powyżej pomiarów ciepła właściwego tych pierwiastków na przestrzeni $+20^0$ do -188^0, autorowie wykonali, aby przekonać się o sposobie przebiegu ciepła właściwego rzeczywistego poniżej 0^0, jeszcze w podobny sposób pomiary ciepła właściwego aż do temperatury zestalonego dwutlenku węgla, na razie jednak nie ogłosili otrzymanych rezultatów.

Prawie równocześnie z powyższą pracą ukazała się praca Schimpffa[1], która miała na celu zbadanie zgodności prawa Joule'a-Koppa dla aliażów; ta klasa ciał nie mogła być poprzednio systematycznie badana, gdyż dopiero od niewielu lat tak świetnie rozwijająca się metalografia pozwoliła wejrzeć w strukturę i warunki istnienia połączeń metalicznych w stopach. Jako wstęp do pracy o aliażach, zbadał Schimpff ciepło właściwe 13 metali oraz krzemu w temperaturach -190^0 do $+17^0$, -79^0 do $+17^0$ i $+17^0$ do $+100^0$; poza tem zaś wyznaczył analogiczne stałe dla 29 ściśle zdefiniowanych aliażów, wykazując, że prawo Joule'a-Koppa stosuje się, wprawdzie nie zupełnie ściśle, lecz w przybliżeniu, i do połączeń metali pomiędzy sobą. Rezultaty, które osiągnął Schimpff w nizkich temperaturach, zbliżają się najbardziej do liczb Tildena, są zaś stale niższe od liczb Behna i Schmitza. Jest to o tyle dziwne, że Schimpff pracował ściśle według wzoru Behna, zastosowując tesame co on środki ostrożności i warunki doświadczenia; z drugiej strony wiemy, że liczby Tildenowskie są prawdopodobnie za nizkie skutkiem niedość długiego oziębiania ciał badanych, Schimpff zaś trzymał swe ciała w kąpieli ziębiącej przez przeciąg półtorej godziny.

Zanim jeszcze ukazały się prace Richardsa oraz Schimpffa, rozpoczęli Estreicher i Staniewski[2] wyznaczenia ciepła właściwego kilku pierwiastków, zaczynając od grupy halogenów. Pomiary wykonywano

[1]) Ztschr. f. physik. Chem., **71**, 257, (1910).
[2]) Sprawozd. z pos. Akad. Krak., Lipiec 1911; Bull. Intern. Acad. Crac., p. 834 (1912)

w kalorymetrze wodnym, oziębiając ciała, jak i poprzedni autorowie, zapomocą powietrza ciekłego i bezwodnika węglowego, w jednym przypadku[1] jednak uciekając się do jednego jeszcze środka oziębiającego, t. j. do etylenu, który pozwalał osiągnąć temperaturę -108^0. Było to konieczne ze względu na to, że chlor posiada temperaturę topnienia około -103.5^0, zatem na żadnej z używanych zwyczajnie przestrzeni temperatur nie byłby bez przerwy ciałem stałem, a o ciepło właściwe takiego ciała właśnie chodziło. Ciała badane, których było sześć: chlor, brom, jod, sód, potas i mangan, nie mogły być wprost wprowadzane do wody kalorymetrycznej, z wyjątkiem manganu; dlatego wkładano halogeny do wody w zalutowanych naczyńkach szklanych, metale alkaliczne zaś trzeba było zawijać szczelnie w staniol, i używać do napełniania naczynia kalorymetrycznego toluolu zamiast wody. Oziębianie odbywało się w podobny sposób, jak u Behna, t. j. przez zanurzenie próbówki z ciałem do naczynia próżniowego z ciekłem powietrzem lub pastą z bezwodnika węglowego i eteru; tylko chlor ziębiono sposobem Schmitza przez bezpośrednie zanurzenie w kąpieli z powietrza, etylenu lub bezwodnika węglowego. Chlor znajdował się w naczyńku szklanem o długiej szyjce, która służyła za rączkę przy manipulacyi: ścianki naczyńka, choć stosunkowo bardzo cienkie., potrafiły jednak wytrzymać ciśnienie kilku atmosfer, więc powiodło się wyznaczyć ciepło właściwe i stałego i ciekłego chloru między -80^0 a temperaturą zwyczajną. Te dane, wraz z pomiarem ciepła absorbowanego między -108^0 a temperaturą zwyczajną, pozwoliły na wyznaczenie ciepła topliwości chloru w t. -103.5^0. Żadne z ciał powyższych nie było poprzednio badane, z wyjątkiem manganu, lecz i liczba tycząca się manganu, znaleziona przez Richardsa i Jacksona, ukazała się dopiero po wykonaniu pracy obecnie omawianej; liczby odnoszące się do bromu, jodu i obu metali alkalicznych ogłosił Koref[2] w kilka miesięcy po ogłoszeniu rezultatów Estreichera i Staniewskiego. Przez porównanie wynika, że liczby Korefa, znalezione zupełnie innym rodzajem kalorymetru, zgadzają się z wyżej wspomnianemi wcale dobrze; różnice nie przekraczają nigdy 1·5%, zwykle jednak nie przekraczają 1% w jednę lub w drugą stronę.

Wszystkie nieledwie prace powyższe miały na celu wprost lub ubocznie zbadanie zależności prawa Dulonga i Petita od temperatury; badanie to miało jednakże więcej charakter empiryczny, jak wogóle prawo powyższe zostało postawione empirycznie; długi czas nie umiano odgadnąć jego podstawy rzeczywistej i logicznej. Oddawna, jeszcze za czasów Regnaulta, widziano, że musi coś głębszego tkwić w tem prawie, potrafiono znaleść pewne nie-

[1]) Rozpr. Akad. Krak., W. M.-P., **50** A, 239 (1910).
[2]) Ann. d. Phys., **36**, 49 (1911).

jasno się wyrażające prawidłowości, zarówno w przebiegu ciepła atomowego wraz ze zmianą temperatury, jak i w odstępstwach, lecz do ostatnich kilku lat nie potrafiono analizą matematyczną zjawisk obserwowanych wyjaśnić ich warunków i ich przebiegu.

Wprawdzie jeszcze przed czterdziestu laty opracowywał między innemi i tę kwestyę Boltzmann[1] i potrafił wyprowadzić na podstawie rozważań czysto kinetycznych, że ciepło atomowe każdego pierwiastka winno wynosić $2 \cdot \frac{3}{2} R = 5{\cdot}94$, lecz teorya ta nie mogła dostarczyć wyjaśnienia dla licznych i znacznych odstępstw od tej liczby. Możności ilościowego traktowania tej sprawy dostarczyły dopiero wywody Einsteina[2], który w r. 1907 wykazał, zastosowując Planck owską teoryę promieniowania do zmodyfikowania kinetycznej teoryi ciepła, że ciepło właściwe, odniesione do gramorównoważnika, wynosić musi

$$c = 3Rn ,$$

gdzie n oznacza liczbę atomów w drobinie, R zaś jak zwykle jest stałą gazową. Wyrażając ją w kaloryach gramowych dla jednego atomu, mamy ciepło atomowe równe 3.1·98 czyli 5·94. Formuła Einsteina pozwala zrozumieć, jak na to ciepło wpływają ultraczerwone drgania własne pierwiastka, co powoduje spadek ciepła właściwego wszystkich ciał stałych w razie dostatecznie wielkiego obniżenia temperatury.

W tymże samym mniejwięcej czasie postawił Nernst[3] swą nową zasadę cieplną, według której w procesach chemicznych

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} = 0 \qquad (\text{dla } T = 0),$$

t. j. w temperaturze zera absolutnego maksymalna praca (A), której układ może dostarczyć, i zmiana całkowitej energii układu (U) nietylko stają się równe sobie, ale się stykają asymptotycznie[4]. Aby rachunkowo sprawdzić słuszność tego twierdzenia, trzeba było, celem wyznaczenia przebiegu krzywej ciepła wywiązanego przez reakcyę (t. j. krzywej U), znać ciepła właściwe ciał chemicznych do możliwie najniższych temperatur.

Liczne punkty styczne teoryi Einsteina z teoryą Nernsta sprawiły, że Nernst i jego szkoła zajęli się z jednej strony teoretycznem udoskonale-

[1]) Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., **63**, 2-te Abt., 731, (1871).
[2]) Ann. d. Phys. **22**, 180 (1907).
[3]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1906, Heft 1; Sitz. Ber. d. preuss. Akad., 20 Dezember 1906.
[4]) Theoretische Chemie, 6-te Aufl., S. 699, (1909).

niem równań Einsteina[1], z drugiej strony praktycznem wyznaczaniem ciepła właściwego ciał stałych, starając się pomiary wykonać w jak najniższych temperaturach. Nas obchodzić będzie ta druga, praktyczna część niezmiernie ważnych i interesujących prac Nernsta i jego uczniów, która wywołała potrzebę skonstruowania dwóch typów kalorymetru.

Pierwszy z nich, zbudowany pierwotnie przez Nernsta i Lindemanna[2], został poniekąd ulepszony przez Korefa[3]; przyrząd ten pracuje na podstawie metody mieszania, lecz nie jestto kalorymetr wodny, ale miedziany. Konstrukcya jego jest następująca: blok miedziany o masie około 400 gramów, wchodzący szczelnie w naczynie próżniowe cylindryczne, ma wzdłuż osi wywiercone zagłębienie, przeznaczone do przyjęcia ciała, którego ciepło właściwe ma zostać wyznaczone. Miedź, doskonały przewodnik ciepła, szybko przyjmuje wszędzie jednostajną temperaturę, tak, że mieszanie, niezbędne w kalorymetrze wodnym, tu jest wprawdzie niemożliwe, ale też i zbyteczne. Temperaturę bloku wskazują termoelementy, umieszczone w wązkich rurkach szklanych, wypełnionych i otoczonych dookoła łatwo topliwym metalem Wooda, i tkwiących w wązkich kanalikach, również wywierconych w bloku; ma to na celu ułatwienie wymiany cieplnej. Podobnież i w tymże celu jest i cały blok wkitowany w naczynie próżniowe zapomocą małej ilości metalu Wooda. Drugie miejsca zlutowania termoelementów są wpuszczone w drugi blok miedziany, który z góry zamyka naczenie próżniowe. Temperaturę można było bardzo dokładnie odczytywać, gdyż użyto dziesięciu termoelementów, połączonych jeden za drugim, a wychylenie miliwoltmetru obserwowano za pomocą lupy; ponieważ jednemu stopniowi odpowiadało 20 podziałek, a różnice temperatur wynosiły zwykle 2—3 stopni, więc, wobec tego, że można było lupą odczytać dziesiąte a nawet dwudzieste części podziałki, dały się już konstatować różnice temperatur, wynoszące tylko kilka promille.

Całe to urządzenie, wraz z górnym blokiem miedzianym, było zawarte w szczelnej osłonie z cieniutkiej blachy miedzianej, dzięki czemu można je było w całości zanurzyć w kąpiel o stałej temperaturze (bezwodnik węglowy, lód topniejący), a wtedy górne miejsca zlutowania termoelementów miedziano-konstantanowych posiadały stałą temperaturę przez czas doświadczenia;

[1]) Np.: Lindemann, Phys. Ztschr. **11**, 612 (1910); Lindemann, Verh. d. d Phys. Ges. **13**, 482, 1107, (1911); Eucken, Ann. d. Phys. **34**, 185. (1911); Magnus i Lindemann, Ztschr. f. Elektroch. **16**, 269 (1910); Nernst i Lindemann, Sitz.-Ber. d. preuss. Akad., 1911, 494. — I t. d.
[2]) Sitz.-Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss., phys.-math. Kl., 247, 1910.
[3]) Ann. d. Phys. **36**, 49, (1911).

na zewnątrz, ponad powierzchnię kąpieli, wystawała tylko rurka szklana, wprawiona w szyjkę naczynia próżniowego, a przeznaczona na umieszczenie w niej badanego ciała, które tam miało zostać do żądanej temperatury ogrzane lub oziębione. Jeżeli materyał na to pozwalał, ciału nadawano (np. metalom przez wytoczenie) kształt walcowaty, aby szczelnie wchodziły do wspomnianego zagłębienia w bloku kalorymetrycznym; dla ciał proszkowatych lub w ogólnie nie dających się otrzymać w większej masie, służyły puszki z cienkiej blaszki srebrnej, zamykane szczelną pokrywką. W jednym i drugim razie pozwalały otwory w walcu metalowym czy kanalik rurkowaty, wpuszczony w naczyńko srebrne, na wsunięcie termoelementu, którym można było w każdej chwili wyznaczyć dokładnie temperaturę początkową ciała.

W celu ogrzewania zawieszano ciało na nitce wewnątrz tej rury, a na zewnątrz nasuwano na nią blok miedziany, ogrzewany elektrycznie. Aby oziębić, nasuwano na tęż rurę naczynie próżniowe z kwarcu, z szerokim otworem u dołu, aby przezeń mogła rura przejść, i wypełniano je, po uszczelnieniu, ciekłem powietrzem lub pastą z alkoholu i bezwodnika węglowego; naczynia szklanego nie możnaby, jak wiadomo, użyć, gdyż tylko naczynia z dolną rurką odpływową wązką, zwiniętą spiralnie, nie pękają wskutek silnego wewnętrznego oziębienia i ściągnięcia się. Kwarzec, dzięki znikomemu spółczynnikowi rozszerzania, nie podlega temu niebezpieczeństwu. Aby uniknąć użycia kosztownego naczynia kwarcowego, używał także Koref przyrządu, będącego poniekąd kombinacyą aparatu Tildena z urządzeniem Behna, t. j. ciało umieszczał w rurce szklanej, zamkniętej u dołu i u góry korkiem, a potem wraz z nią w szerokiej próbówce, wstawionej w kąpiel ziębiącą. Dla tem szybszego wyrównania temperatur Koref przepuszczał przez tę chłodnicę powolny strumień suchego wodoru. Przenoszenie ciała stąd do kalorymetru odbywało się zupełnie analogicznie jak u Tildena, a trwało tylko około 3 sekund, przyczem ciało ogrzewało się tylko nieznacznie; błąd przytem powstający eliminował się w ten sposób, że aparat kalibrowano od czasu do czasu, zwykle przynajmniej raz na dzień, do czego używano w wyższych temperaturach wody, w niższych — ołowiu, którego ciepło właściwe zostało dokładnie poznane; w ten sposób metoda wyznaczania była względna, co usuwało błąd wymieniony.

Doświadczenia trwały po 20—30 minut, poczem trzeba było kalorymetr przywrócić do temperatury pierwotnej, t. j. temperatury kąpieli, co ze względu na dobrą izolacyę cieplną trwało bardzo długo; aby przyśpieszyć, ogrzewano lub oziębiano kalorymetr sztucznie od wewnątrz, co zabierało tylko parę minut czasu. Jeszcze praktyczniej było wykonywać doświadczenia, naprzemian oziębiające i ogrzewające kalorymetr, a wtedy efekty cieplne znosiły się nawzajem, i pomiary mogły następować bez przerw jeden po drugim; tak np. używając bezwodnika węglowego jako kąpieli dla kalorymetru, wprowadzało

się do tegoż najpierw ciało oziębione do — 190°, a następnie toż ciało o temperaturze zwyczajnej lub 0°, przez co oziębienie poprzednie zostało w przybliżeniu wyrównane następnem ogrzaniem.

Rezultaty pomiarów, wykonanych tą metodą, złożone są w kilku rozprawach[1]; gdy Lindemann pracował w wyższych temperaturach, Koref przeważnie zajmował się wyznaczeniami w temperaturach niższych niż topniejącego lodu Roztrząsanie wyników nie należy do naszego zadania; wystarczy zaznaczyć, że rezultaty liczbowe zgadzają się na ogół bardzo dobrze z przewidywanymi przez obliczenia teoretyczne, wzmiankowane poprzednio.

Przyrząd powyższy jest zdolny dawać rezultaty bardzo ścisłe, a ma tę zaletę, że manipulacya nim nie jest zbyt skomplikowana, i, jak widzieliśmy, poszczególne wyznaczenia nie zabierają zbyt wiele czasu. Stanowi on w tej mierze znaczny postęp praktyczny w porównaniu do poprzednich metod, choć i te przy starannej pracy dają rezultaty zupełnie zbliżone, jak to widać z porównania wyników Korefa z liczbami Estreichera i Staniewskiego, otrzymanemi zapomocą zwyczajnego kalorymetru wodnego. Dzieli on jednak z niemi ten niedostatek teoretyczny raczej, że ciepło właściwe, w nim wyznaczone, jest średniem ciepłem na przestrzeni około stu stopni, zatem nie dostarcza, podobnie jak i kalorymetry wodne i lodowe, ciepła właściwego rzeczywistego. Dla celów opracowania teoretycznego kwestyj, poruszonych przez Einsteina i Nernsta, należało jednak postarać się o ciepła właściwe rzeczywiste, które wprawdzie można obliczyć interpolacyjnie, znając kilka punktów krzywej, podobnie, jak to uczynili cytowani już wyżej Behn (str. 287) i Giebe (str. 288), lecz postępowanie takie mija się z celem, wprowadza bowiem pewne dowolne założenia co do kształtu krzywej, a tu chodzi właśnie o wyznaczenie jej przebiegu rzeczywistego.

Aby zapobiedz temu brakowi, skonstruował Eucken[2] według pomysłu Nernsta kalorymetr zupełnie nowego typu, który pozwala wyznaczać ciepło właściwe każdego ciała w tak wązkich granicach temperatur, że uzyskana liczba może być uważana za ciepło właściwe rzeczywiste. Kalorymetr Euckena został następnie nieco jeszcze zmodyfikowany przez Nernsta[3], który nim wykonał bardzo wielką liczbę pomiarów w temperaturach, sięgających aż do temperatury wrzenia wodoru.

W przyrządzie tym kalorymetrem było samo ciało, którego ciepło właściwe miano mierzyć; w otoczeniu takiem, że strata termiczna przez promie-

[1] Nernst, Koref i Lindemann, Sitz.-Ber. d. preuss. Akad., 1910, str. 247; Koref, Ann. d. Phys. **36**, 49 (1911); Nernst, Journ. de Phys. [4] **9**, 721 (1910); Nernst, Ann. d. Phys., **36**, 395 (1911).

[2] Physik. Zeitschr. **10**, 586, 1910.

[3] Sitz.-Ber. d. preuss. Akad., 1910, 262; Ann. d. Phys. **36**, 395 (1911).

niowanie czy konwekcyę była ograniczona do minimum, ogrzewano je o kilka stopni zapomocą spiralnej platynowej, przez którą przepuszczano ściśle oznaczoną ilość energii elektrycznej; przed doświadczeniem i po niem mierzono temperaturę tą samą spiralną, która więc obecnie służyła za termometr oporowy.

Używano trzech rodzajów naczyń kalorymetrycznych.

Jeśli chodziło o metale, to dzięki ich dobremu przewodnictwu cieplnemu można było wprost używać bloku z danego ciała, który miał osiowo wywiercony otwór; do niego wchodził nieszczelnie walec z tegożsamego materyału. Walec ten wewnętrzny był pokryty cienkim papierem parafinowanym, na który była nawinięta spiralna grzejąca; wszystko to było wpuszczone do bloku kalorymetrycznego na parafinie.

Złe przewodniki ciepła, jak sole, metaloidy itd. umieszczano w puszce z cienkiej blachy srebrnej, w której znajdował się wlutowany współosiowo z nią cylinder z blaszki srebrnej, izolowany od nawiniętego nań drutu platynowego zapomocą bibułki i szelaku lub lakieru Aspinala. Drut ten był jednym końcem przylutowany do puszki srebrnej, drugim zaś przechodził na zewnątrz wązką rurką platynową, w którą był wlutowany szczelnie i izolująco na emalii szklanej. Wyrównywanie temperatury przebiegało bardzo szybko, jeżeli naczynie zawierało wewnątrz powietrze lub inny gaz; w zwykłych doświadczeniach, dochodzących do temperatury ciekłego powietrza, wystarczało zostawić wewnątrz, przed zalutowaniem, powietrze; w razie oziębiania ciekłym wodorem należało jednak zastąpić powietrze tym ostatnim gazem.

Do doświadczeń z wodorem używał Nernst jednak głównie trzeciego rodzaju naczyń, nie różniących się zasadniczo od opisanego właśnie; jedyną różnicę stanowiło to, że naczyńko srebrne było mniejsze, a spiralna platynowa otaczała je na zewnątrz, co ułatwiało konstrukcyę, nie trzeba było bowiem spiralnej uszczelniać wewnątrz puszki. Aby jak najbardziej zmniejszyć straty cieplne, była na wierzch dana jeszcze osłona z cieniutkiej blaszki srebrnej, zlutowanej brzegiem, dla lepszego kontaktu, z puszką kalorymetryczną.

Jakakolwiek była forma kalorymetru, zawsze był on umieszczony w naczyniu szklanem gruszkowatem, mającem u góry rurę, przez którą je można było wypompować. Od wypompowania jak najdokładniejszego zależy dobre funkcyonowanie przyrządu; podobnie jak w naczyniach próżniowych wysrebrzenie ścian i ewakuowanie przestrzeni między ścianami podwójnemi, tak i tutaj zewnętrzna powierzchnia z metalu polerowanego (względnie z blachy srebrnej) i próżnia chronią kalorymetr od zmian temperatury pod wpływem otoczenia. Aby uzyskać próżnię jak najdokładniejszą, używano pompy rotacyjnej Gaedego i naczynia szklanego, chłodzonego ciekłem powietrzem, względnie ciekłym wodorem, zawierającego węgiel drzewny, świeżo wyżarzony; jak wiadomo, takie urządzenie pozwala prawie momentalnie otrzymać najdoskonalszą próżnię. Tu natrafia się właśnie na trudność, opóźniającą dojście szybkie do zupełnego wakuum: jak wiadomo, pompy wszelkiego rodzaju, więc i pompa Gaedego, ewakuują nie do pewnej koncentracyi masy gazu, lecz do pewnego granicznego ciśnienia. W zwykłych warunkach koncentracya drobin gazowych spada bardzo nizko, gdy ciśnienie się bardzo obniży; inaczej jednak w nadzwyczaj nizkich temperaturach, gdzie mimo osiągnięcia nadzwyczaj nizkiego ciśnienia wakuum nie jest bynajmniej tak daleko posunięte, jak to sobie mimowoli jesteśmy skłonni wyobrażać; wskutek tego i izolacya cieplna jest znacznie gorsza, niż w zwykłej temperaturze pod tem samem ciśnieniem. Ma to tem więcej znaczenia, że w takich nadzwyczaj nizkich temperaturach pojemność cieplna ciała badanego niesłychanie spada, i dlatego słabe nawet przewodnictwo powodować może znaczne podwyższenie temperatury.

Ten spadek pojemności cieplnej ma jednak jednę korzystną stronę dla tych doświadczeń, mianowicie wskutek niego różnice temperatur wyrównywają się przez przewodnictwo nadzwyczaj szybko; dlatego nawet pomiary w najniższych temperaturach dadzą się wykonywać lepiej, niż w wyższych lub zwyczajnej.

Przebieg doświadczenia przedstawiał się w sposób następujący:

Po umieszczeniu kalorymetru w gruszce szklanej, wstawiano go do naczynia z kąpielą ziębiącą (np. powietrzem ciekłem), w którem ciśnienie można było zmniejszać, wypompowując, jak zwykle w doświadczeniach z gazami skroplonymi, parę gazu, a przez to zniżając temperaturę. W gruszce szklanej znajdował się wodór gazowy pod ciśnieniem około 1 mm, aby przez przewodnictwo kalorymetr przyjął temperaturę kąpieli. Kontrolowano to przez mierzenie od czasu do czasu oporu spiralnej platynowej. Gdy opór wykazał, że ciało oziębiło się już prawie do temperatury kąpieli, wtedy wypompowywano jak najdokładniej gruszkę szklaną, sposobami wyżej wzmiankowanymi. Wreszcie opór ustala się; wtedy przepuszcza się przez spiralną prąd, którego natężenie jest znane i którego napięcie odczytuje się co pół minuty. Po kilku minutach prąd się przerywa, i nieledwie zaraz potem można zmierzyć opór drutu, gdyż temperatura wyrównywa się prawie niezwłocznie. Zmiana oporu platyny z temperaturą jest dokładnie znana; zresztą drut oporowy był kalibrowany w temperaturach: lodu topniejącego, wrzącego bezwodnika węglowego, tlenu i wodoru, oraz w temperaturach pośrednich, dających się uzyskać zapomocą powyższych gazów skroplonych. Tak więc odczytanie oporu daje nam natychmiast temperaturę, względnie jej podniesienie się; z odczytanego średniego napięcia i znanego natężenia prądu oraz czasu trwania doświadczenia mamy oznaczoną ilość ciepła, wywiązanego w spiralnej oporowej, od czego należy odtrącić poprawki ze względu na pojemność cieplną izolacyi, druty do-

prowadzające prąd itd. Podzieliwszy to przez podwyższenie temperatury oraz masę użytego ciała, otrzymujemy ciepło właściwe, średnie w granicach jednego lub kilku stopni.

Widzimy z opisu powyższego doświadczenia, że nie została uwzględniona jedna poprawka, stanowiąca wieczną trudność i kulę u nogi przy pracach z kalorymetrem wodnym. mianowicie wpływ ciepła otoczenia; sama jednak zasada kalorymetru, izolacya cieplna za pomocą próżni, powoduje, że poprawka ta wcale w grę nie wchodzi. Mimo, że teoretycznie należy przypuścić, że poprawka taka istnieje, jednakże w praktyce nie da się ona wcale skonstatować, po ustaleniu się temperatury nizkiej, przez przeciąg kwadransa lub więcej (np. przytoczone przez Nernsta in extenso doświadczenie z ołowiem, Ann. d. Phys. **36**, 405 (1911), a zatem tem mniej podczas doświadczenia, trwającego 3 do 4 minut. W wyższych temperaturach daje się uczuć znacznie bardziej wpływ promieniowania, tak, że według Euckena[1] granicą górną, do której można tego kalorymetru używać, byłaby mniejwięcej temperatura pokojowa.

Wyniki pomiarów, wykonanych przez Nernsta tym kalorymetrem w najniższych dostępnych przy pomocy ciekłego wodoru temperaturach, są nadzwyczaj ciekawe i ważne. Przekraczałoby to cel niniejszego zarysu, zastanawiać się szczegółowo nad tymi rezultatami: byłoby to zajmowaniem się ogólną teoryą stałego stanu skupienia, do której, według zdania Nernsta[2] jego prace stanowią pierwsze przygotowanie. Wystarczy więc zaznaczyć, że prawdopodobnie na ich podstawie powiedzie się wyprowadzić z najprostszych założeń prawa, rządzące najważniejszemi własnościami ciał stałych, jak przewodnictwo cieplne, rozszerzalność termiczna, ściśliwość, prężność pary. Bezpośrednio zaś stwierdzają one w sposób jakościowy teoryę Einsteina, choć do ilościowego stwierdzenia formuła jego się nie nadaje; zmodyfikowana przez Nernsta i Lindemanna oddaje w zupełności i ilościowo przebieg ciepła właściwego, przez co teorya ilostkowa Plancka i Einsteina zostaje znakomicie poparta.

Co się tyczy liczb, uzyskanych przez Nernsta, to — abstrahując od strony teoretycznej — niezmiernie ciekawe jest skonstatowanie bardzo szybkiego obniżania się ciepła właściwego wszystkich ciał w miarę zbliżania się ku zeru absolutnemu. Nawet ołów, który zmieniał ciepło właściwe podczas oziębiania tylko powoli i linijnie, po przekroczeniu -200° zmniejsza je coraz szybciej, jak to już zaznaczono poprzednio (str. 280). Inne pierwiastki, już w dostępniejszych temperaturach zmniejszające szybko ciepło właściwe, czy-

[1]) Physik. Ztschr., **10**, 588, (1909).
[2]) Ann. d. Phys. **36**, 436, (1911).

nią to oczywiście w temperaturze wrzenia wodoru jeszcze gwałtowniej niż ołów. Że wyraz „gwałtownie“ nie jest przesadzony, o tem niech świadczy kilka przykładów:

	Temperatura	Ciepło atomowe
Siarka (romb.)	-71°	4·80
	-190°	2·68
	-216°	2·06
	$-250{\cdot}4^{\circ}$	0·96
Miedź	-185°	3·38
	$-239{\cdot}6^{\circ}$	0·538
	$-249{\cdot}5^{\circ}$	0·223
Glin	$-184{\cdot}7^{\circ}$	2·62
	$-240{\cdot}6^{\circ}$	0·25
Cynk	$+1^{\circ}$	5·90
	-179°	4·55
	$-211{\cdot}2^{\circ}$	3·25
	$-239{\cdot}9^{\circ}$	1·25
Srebro	-65°	5·92
	-187°	4·35
	$-219{\cdot}2^{\circ}$	2·90
	-238°	1·58

Najciekawsze są jednakże rezultaty, otrzymane z węglem, który jak wiadomo od dawnych czasów był znany z tego, że jego ciepło atomowe nie stosuje się już w zwykłej a nawet wyższej temperaturze do prawa Dulonga i Petita. Oto co znajduje Nernst dla najniższych temperatur:

	Temperatura	Ciepło atomowe
Grafit	$-185{\cdot}5^{\circ}$	0·32
	$-214{\cdot}2^{\circ}$	0·14
	$-234{\cdot}9^{\circ}$	0·07
	$-244{\cdot}3^{\circ}$	0·06
Dyament	-53°	0·72
	-181°	0·03
	$-186{\cdot}5^{\circ}$	0·03
$-234{\cdot}05^{\circ}$	do $-226{\cdot}8^{\circ}$	0·00
$-249{\cdot}7^{\circ}$	„ $-232{\cdot}6^{\circ}$	0·00

Innemi słowy, w zakresach temperatur, dostępnych jeszcze łatwo pomiarom, ciepło atomowe węgla, mianowicie w postaci dyamentu, spada do mniej w każdym razie niż jednej tysiącznej wartości, wymaganej przez prawo Du-

longa i Petita; w ten sposób już w odległości około 50° do zera bezwzględnego pojęcie „temperatury" traci znaczenie dla dyamentu, a prawdopodobnie i dla innych ciał, w odpowiednio niższej temperaturze.

W kalorymetrze Nernsta-Euckena nauka zyskała potężny instrument, ściślejszy niż dotychczas używane, choć jak się zdaje będzie go można zastosowywać z korzyścią tylko do temperatur nizkich. Odznacza się on przedewszystkiem tem, że dostarcza pomiarów ciepła właściwego rzeczywistego, w przeciwieństwie do kalorymetru wodnego, lodowego czy miedzianego, które pozwalają wyznaczyć ciepło właściwe średnie, często na przestrzeni około dwustu, a przynajmniej około stu stopni. Jeżeli używanie go nie rozpowszechni się ogólnie, to dzięki temu, że wymaga skomplikowanych i kosztownych urządzeń, i dlatego zapewne nie zdoła wyrugować z praktycznego użytku prostego i taniego kalorymetru wodnego; pomiary precyzyjne, szczególnie w temperaturach najniższych, nie obejdą się jednak w przyszłości zapewne bez niego, tembardziej, że mierzy on ciepło właściwe wprost, gdy tymczasem kalorymetr wodny oznacza je z różnicy, co wobec znikająco małych wartości ciepła właściwego w nizkich temperaturach powodowałoby olbrzymie procentowo błędy.

Jeżeli wyznaczanie ciepła właściwego w nizkich temperaturach może pochlubić się długim szeregiem pracowników, którzy opracowali dokładnie metody kalorymetryczne i obmyślili instrumenty, których precyzya stoi na wyżynie wymagań nauki, to oznaczanie ciepła parowania w nizkich temperaturach znajduje się dopiero u początku rozwoju. Ciepło parowania ciał, które w zwykłej temperaturze są stałe lub ciekłe, nie wchodzi dotychczas w zakres prac doświadczalnych w nizkich i bardzo nizkich temperaturach; prężność pary bowiem tak opada, że proces parowania przebiega zbyt wolno, aby można było w praktyce zmierzyć ciepło, pochłaniane w tych warunkach. Dlatego wyznaczenia ograniczają się dotychczas wyłącznie do ciał, będących w zwykłych warunkach gazami, a i to nawet znaczna większość prac zajmuje się tylko dwoma gazami, t. j. głównymi składnikami powietrza.

Jeżeli ograniczymy się do tych oznaczeń, które zostały wykonane przynajmniej poniżej temperatury 0°, to pierwsze miejsce należy się chronologicznie Favreowi i Silbermannowi[1], którzy jeszcze w r. 1853 zmierzyli pierwsze ciepło parowania gazu skroplonego, t. j. bezwodnika siarkawego wrzącego pod zwykłem ciśnieniem. Do tego celu służył im kalorymetr rtęciowy, bardzo podobny w konstrukcyi do wynalezionego w kilkanaście lat

[1]) Ann. Chim. Phys., [3] **36**, 1—47 (1853) [rysunek aparatu]; tamże [3] **37**, 470 (1853). [opis doświadczenia].

potem przez Bunsena kalorymetru lodowego. Była to bania szklana litrowa, wypełniona rtęcią, i mająca z jednego boku ukośnie wpuszczoną próbówkę żelazną lub platynową, skierowaną otworem na zewnątrz, z drugiego boku zaś kapilarę, w której menisk rtęci przesuwał się stosownie do zmian temperatury. Celem wykonania pomiaru wkładano ciało badane do wnętrza próbówki metalowej, i z przesunięcia menisku w kapilarze wyprowadzano ilościowo zmianę cieplną.

W dwadzieścia z górą lat potem ogłosił sam Favre[1] rezultaty pomiarów ciepła parowania tlenku dwuazotu, bezwodnika węglowego i dwutlenku siarki. Szczegółów, odnoszących się do doświadczeń, nie podaje; nie podaje nawet, w jakiej temperaturze gaz parował, lecz należy przypuścić, że była to normalna temperatura wrzenia, t. j. —89° dla tlenku dwuazotu, —78° dla bezwodnika węglowego i —10° dla bezwodnika siarkawego. Że metoda nie mogła być ścisła, okazuje się z dwóch danych dla tego ostatniego gazu: w poprzedniej pracy podał Favre liczbę 94·56, w ostatniej 88·2 kal., nie objaśniając i nie podnosząc nawet takiej znacznej różnicy.

Znów upłynęło 21 lat, zanim pojawiło się nowe wyznaczenie ciepła parowania gazu, tym razem już gazu niemal doskonałego, jakim jest tlen. Mianowicie wyznaczył je Dewar[2] zapomocą aparatu kalorymetrycznego, opisanego już wyżej (str. 276), wpuszczając do niego pewną znaną ilość rtęci i mierząc objętościowo masę gazu, który wyparowywał. Już poprzednio zaznaczyliśmy, że metoda ta nie daje dobrych rezultatów; Dewar znalazł z jej pomocą liczbę „około 80 kal." jako ciepło parowania tlenu, gdy tymczasem stała ta wynosi około 50 kal., różnica więc 30 kal. stanowi 60% błędu. Nie można jednak dojść, czy pochodzi to z winy sposobu wykonania doświadczenia, czy też z winy nietrafności stałych fizycznych, stanowiących podstawę obliczenia (ob wyżej).

Daleko lepsze rezultaty uzyskał Behn[3] na tej samej drodze. Behn nie cytuje Dewara, nie wiadomo więc, czy znał jego pracę, w każdym razie przyrząd Behna nie różni się w zasadzie niczem od przyrządu Dewara. Jeżeli mimo to Behn znalazł liczby, odpowiadające jak się zdaje rzeczywistym, należy to przypisać temu, że do wprowadzenia znanej ilości ciepła używał materyału, którego ciepło właściwe poprzednio sam wyznaczył trafnie, gdy tymczasem Dewar, jak się zdaje, szacował czy też ekstrapolował ciepło właściwe użytej przez siebie rtęci.

[1]) Ann. Chim. Phys. [5], **1**, 249 (1874).
[2]) Chem. News, **71**, 194 (1895).
[3]) Ann. d. Phys. **1**, 270 (1900).

Behn posługiwał się walcem glinowym, którego temperaturę (pokojową) mierzył w zwykły sposób, i który spuszczał do naczynia próżniowego, napełnionego ciekłem powietrzem, z którego azot już w znacznej części (prawdopodobnie do 7%) wyparował. Gaz wywiązany chwytał nad wodą w cylindrze z podziałką, i wyznaczał w ten sposób jego ilość. Znając zaś pojemność cieplną walca glinowego nic łatwiejszego jak obliczyć ciepło parowania powietrza. Podobnie postępował i z bezwodnikiem węglowym, który, celem łatwiejszego odbierania ciepła glinowi, mieszał z alkoholem absolutnym na pastę; gaz zbierał podobnie jak poprzednio, lecz do napełnienia cylindra używał wody sodowej wystałej. Liczba uzyskana dla bezwodnika węglowego dziwnie dobrze się zgadza z podaną przez Favre'a (142·4 i 142·2).

W następnym roku wspomina d'Arsonval[1] mimochodem o cieple parowania powietrza i podaje je jako 65 kal. w przybliżeniu. Ponieważ absolutnie nic więcej nie mówi w tej sprawie, przeto trudno cokolwiek o jego pomiarach powiedzieć.

W tymże roku wygłasza Dewar odczyt („Bakerian Lecture") w Towarzystwie Królewskiem Brytańskiem, o czem już była mowa poprzednio. Wspominaliśmy, że mówi tam o cieple parowania wodoru i azotu, lecz co do wodoru, to wiemy, że jest to liczba obliczona prawdopodobnie z wzoru Clapeyrona; o dacie tej co do azotu nic nie wiemy, nie podaje bowiem nawet wartości liczbowej, tylko krótko zaznacza, że jej używał do obliczenia ciepła właściwego ciekłego azotu. Doświadczalnie, jak się zdaje, nic Dewar w tej mierze nie uczynił.

W następnych latach pojawia się szereg prac, odnoszących się do ciepła parowania powietrza i jego głównych składników; wszystkie polegają na zastosowaniu energii prądu elektrycznego do przemiany cieczy w parę. Ogrzewanie elektryczne zatem, które do wyznaczania ciepła właściwego zostało w nizkich temperaturach zastosowane dopiero świeżo przez Nernsta, służy do analogicznego wyznaczania ciepła parowania już od dziesięciu lat. Pierwszy mianowicie zastosował je w tym celu Shearer[2], który przepuszczał przez spiralną argentanową, o oporze około 15 ohmów w temperaturze doświadczenia, zanurzoną w powietrzu ciekłem o rozmaitym składzie, prąd elektryczny, którego napięcie i natężenie mierzył woltmetrem i ampermetrem; wywiązany gaz przepuszczał przez gazometr zegarowy, mierząc w ten sposób jego ilość, następnie analizował, pochłaniając tlen alkalicznym roztworem pyrogallolu.

Okazało się, że ciepło parowania rośnie w miarę wzrostu zawartości tlenu, a liczby zgadzają się z grubsza ze znalezioną przez Behna. Wkrótce

[1]) C. R. **133**, 983 (1901).
[2]) Phys. Review, **15**, 188 (1902).

powtórzył swe doświadczenia Shearer[1], uzupełniając je wyznaczeniem ciepła parowania czystego tlenu i czystego azotu; jednakże liczby te już nie zgadzały się ani z liczbami Behna, ani nawet z jego własnemi, poprzednio podanemi: ciepło parowania tlenu wypadło 61 kal., ciepło parowania powietrza o 66·5% tlenu —57·9 kal., gdy tymczasem poprzednio uzyskał dla 72%-wego powietrza tylko 51·7 kal. Dla azotu otrzymał 49·73 kal.

Rezultatów tych, odnośnie do powietrza, nie mogli potwierdzić Fenner i Richtmyer[2], którzy niezadługo potem tymsamym przyrządem mierzyli ciepło parowania powietrza o zawartości tlenu 19·6 do 97·6%. Wedle nich krzywa, przedstawiająca zmianę ciepła parowania zależnie od składu powietrza, przebiega między 20 a 95% tlenu prawie równolegle do osi odciętych (procentów tlenu) z rzędną średnią 50·966 kal. Do liczby 61 nie zbliża się ona nawet wobec zawartości tlenu 95—100%. Widoczny zatem jest jakiś błąd w pomiarach Shearera, tem bardziej, że i inne doświadczenia nie potwierdziły tak wysokiej liczby.

Najbardziej zbliżoną do liczby Shearera wartość znalazł Estreicher[3], który w r. 1904 mierzył metodę elektryczną ciepło parowania tlenu i dwutlenku siarki. To ostatnie oznaczenie wykonywał głównie celem wypróbowania metody; rezultat otrzymany, 95·9 kal., zbliżony do pierwszego rezultatu Favre'a (94·56 kal.) jak również do liczby, znalezionej przez ekstrapolacyę doświadczeń Mathiasa[4] (96·2 względnie 95·7 kal.) zachęcił do zastosowania metody i do tlenu.

Różnica w praktycznem wykonaniu doświadczeń Shearera i niniejszych była ta, że w tym przypadku mierzono natężenie prądu masą srebra, wydzieloną na katodzie woltametru; ilość zaś gazu wyznaczano również wagowo w sposób pośredni, wprowadzając gaz wywiązany działaniem prądu do flaszki Mariotta, wypuszczając z jej dolnej szyjki równocześnie wodę w ten sposób, aby ciśnienie we flaszce było stale równe atmosferycznemu. Wodę wylaną ważono, a objętość jej odpowiadała objętości gazu. Ponieważ dwutlenek siarki rozpuszcza się w wodzie bardzo łatwo, przeto celem mierzenia tego gazu chwytano go nie nad wodą, lecz nad ciekłą parafiną.

Najszczegółowsze i z największymi środkami ostrożności opracowane doświadczenia nad składnikami powietrza są te, które wykonywał Alt w Monachium i ogłosił w dwóch rozprawach. Pierwsza z nich została wydana w r. 1903 jako rozprawa doktorska[5], a w następnym roku jako streszczenie

[1]) Phys. Rev., **17**, 469, (1904).
[2]) Phys. Rev., **20**, 77, (1905).
[3]) Rozpr. Akad. Krak., W. M.-P. **44** A, 105, (1904).
[4]) Ann. Chim. Phys. [6], **21**, 69, (1890).
[5]) München 1903, str. 62 i 5 tabl.

w Annalen der Physik [1]. Alt wykonywał pomiary w ten sposób, że naczynie próżniowe ze skroplonym gazem zawieszał u ramienia wagi i ciągle ważył, dzięki czemu mógł wyznaczyć poprawkę na parowanie swobodne pod wpływem promieniowania z zewnątrz. Uchwyciwszy moment, gdy waga znajdowała się właśnie w położeniu zerowem, zamykał prąd, ogrzewający spiralną manganinową, i równocześnie zdejmował z pierwszej szalki ciężar 5—6 g. Po pewnym czasie, gdy waga znowu dokładnie znajdowała się, dzięki wyparowaniu odpowiedniej ilości cieczy, w równowadze, przerywał prąd, poczem znów wyznaczał w analogiczny sposób poprawkę ze względu na parowanie swobodne. Napięcie mierzył woltmetrem Westona, zamiast natężenia zaś wyznaczał opór spiralnej, który w temperaturze doświadczeń wynosił około 40 Ω na metr drutu, razem około 340 Ω. Temperatury wyznaczał termoelementem, ciśnienia zaś manometrem rtęciowym otwartym. Ważenie aparatu było umożliwione tem, że był on połączony z wakuometrem, gazometrami, pompą i t. d. zapomocą długiego węża gumowego grubościennego. Oczywiście ciężar aparatu, wskazany przez wagę, nie był prawdziwy, ale to nie miało znaczenia, gdyż metoda była zerowa, więc ciężar absolutny był obojętny.

Tym samym aparatem zmierzył Alt jeszcze ciepło właściwe skroplonego tlenu i azotu w ten sposób, że przez zniżenie ciśnienia obniżał temperaturę cieczy, poczem znów przywracał ciśnienie atmosferyczne. Temperaturę wyznaczał jak zwykle z oporu spiralnej, poczem zamykał prąd i przepuszczał go przez pewien czas, aż póki temperatura nie podniosła się znów prawie do temperatury normalnego wrzenia, poczem prąd przerywał. Z ilości energii elektrycznej i ciężaru cieczy wyznaczał jej ciepło właściwe, i znalazł je

dla tlenu (od -200^0 do -183^0) . . . . $0{\cdot}347 \pm 0{\cdot}014$ kal.
„ azotu (od -208^0 „ -196^0) . . . . $0{\cdot}430 \pm 0{\cdot}008$ „

Ostatnia liczba jest dziwnym sposobem identyczna ze znalezioną przez Dewara (ob. wyżej str. 278).

Jak zaznaczono, naczynie z ciekłym gazem było połączone z pompą, wakuometrem i zbiornikami na gaz; to pozwalało poddać ciecz dowolnemu ciśnieniu poniżej jednej atmosfery i wyznaczyć ciepło parowania azotu i tlenu w różnych temperaturach. Rezultaty otrzymane w ten sposób nie były zupełnie zadowalające, dlatego Alt zajął się udoskonaleniem metody, co ogłosił w streszczeniu w r. 1905 w Physikalische Zeitschrift [2], oraz w całej rozciągłości w wydawnictwach bawarskiej Akademii Nauk [3].

[1] **13**, 1010, (1904).
[2] **6**, 346 (1905).
[3] Abhandl. d. k. bayer. Akad., II Kl. **22**. 3-tte Abt., 529 (1905).

Metoda używana była w zasadzie ta sama co poprzednio, Alt udoskonalił tylko szczegóły doświadczalne; tak więc cały aparat wraz z wagą znajdował się pod ogromnym dzwonem z blachy miedzianej, aby zewnętrzne powietrze nie miało przystępu do gazu skroplonego. Okna szklane i różne otwory pouszczelniane pozwalały obserwować i manipulować wewnątrz instalacyi. Gaz znajdował się w naczyniu próżniowem, zanurzonem (podobnie jak w kalorymetrze Dewara) w gazie skroplonym, którego temperaturę dobierano stosownie do temperatury cieczy badanej, a więc np. azot był zanurzony w ciekłem powietrzu, wrzącem pod zmniejszonem ciśnieniem, tlen zaś w tlenie ciekłym.

Dokładność swych pomiarów (a uskutecznił ich 100, po 50 dla tlenu i dla azotu) ocenia Alt na większą niż $\pm 1\%$ w korzystnych przypadkach. Na podstawie uzyskanych danych wykreślił krzywe zależności ciepła parowania obu gazów od temperatury; linie przebiegają dostatecznie regularnie. W ten sposób można uważać pomiary Alta za zasługujące na największe zaufanie z dotychczas ogłoszonych, i poczytywać otrzymane przez niego wartości na teraz za najlepsze, a mianowicie:

Ciepło parowania tlenu pod ciśnieniem 760 mm . . . 50·92 kal. [1]
„ „ azotu „ „ 760 „ . . . 47·65 „

Powracamy teraz do rozprawy Dewara [2] omawianej już częściowo na str. 279. W drugiej jej części autor zajmuje się ciepłami parowania tlenu, azotu i wodoru, używając znanego nam kalorymetru, w którym gaz skroplony paruje pod wpływem wrzuconego do niego kawałka ołowiu o znanej masie i temperaturze.

W ten sposób wyznaczone stałe mają następujące wartości:

tlen	51·15 kal.
azot	50·4 „
wodór	123·1 „

Liczby, odnoszące się do tlenu i azotu są więc wyższe, niż znalezione przez Alta, lecz różnica, szczególnie przy tlenie, jest niezbyt wielka, mniejsza, niż dla wielu innych wyznaczeń tych stałych. Stała dla wodoru jest blizko o 40% mniejsza, niż podana przez Dewara cztery lata przedtem, wskutek czego redukuje on ciepło atomowe wodoru, obliczone na tej podstawie na 6, do 3·4, znów jak poprzednio twierdząc, że prawo Dulonga i Petita ma zastosowanie do cieczy. Doświadczalnie nie przynosi ta praca nic nowego

[1] W ogłoszonym wcześniej wyciągu w Phys. Ztschr. liczba ta jest nieco wyższa.
[2] Proc. Roy. Soc., **76**, 325 (1905).

pod względem techniki kalorymetrycznej; urządzenie i manipulacya pozostały te same, co w r. 1895, jedynie obliczenia są oparte przynajmniej na pozytywnym pomiarze ciepła właściwego ołowiu, gdy tymczasem niewiadomo na czem autor opierał rachunek w r. 1895, gdyż nigdzie nie podawał wyznaczeń ciepła właściwego rtęci, której wówczas używał do ogrzewania gazu skroplonego. Mimo to i teraz rezultaty w najniższych temperaturach – zatem wyznaczenie ciepła parowania wodoru, — są mylne, opierają się bowiem na linijnej ekstrapolacyi ciepła właściwego ołowiu od —188° do —252·5°, co jak wiadomo nie jest dopuszczalne, gdyż ołów nader szybko zmniejsza swe ciepło właściwe poniżej —200°, jak widzieliśmy z prac Nernsta

Spróbujmy przerachować którąkolwiek z dat Dewara, z uwzględnieniem dat Nernsta. Dewar przyjmuje za ciepło właściwe wodoru w granicach —252·5° do —188°.... 0·0280. Nernst nie podaje niestety ani wprost ciepła właściwego, ani tembardziej jego zmiany z temperaturą, lecz tylko niektóre dane doświadczalne i w końcu tabelę ciepła atomowego ołowiu w odstępach co 10°. Ponieważ nam chodzi o dane przybliżone, więc i to wystarczy. Z tabeli Nernsta[1] wynika, że średnie ciepło atomowe ołowiu między —250° a —190° jest 4·77 (w rzeczywistości między nas obchodzącemi granicami byłoby mniejsze, ze względu na bardzo silny spadek poniżej —250°). Stąd ciepło właściwe średnie wypada 0·0228, t. j. o 20% blizko mniejsze, niż Dewar przyjmuje. Gram ołowiu traci przeto na tej przestrzeni:

$$0{\cdot}0228 \,.\, 64{\cdot}5^0 = 1{\cdot}468 \text{ kal.}$$

Przyjmując zaś z Dewarem, że przeciętne ciepło właściwe ołowiu wynosi między —18° i —188°... 0·0295, znajdujemy, że gram ołowiu traci na tej przestrzeni 0·0295 . 206° = 6·08 kal., co wraz z poprzedniem daje 7·55 kal. między temperaturą pokojową a temperaturą wrzenia wodoru, czyli na 1°.... 0·0279 kal.; takie jest ciepło właściwe średnie na całej tej przestrzeni. Widzimy, że liczba ta równa się przyjętej przez Dewara jako ciepło właściwe ołowiu na najniższej przestrzeni; pozwoli ona nam przerachować rezultaty Dewara. Autor ten podaje na str. 334 swej rozprawy dane nieco szczegółowsze, odnoszące się do jednego z wyznaczeń; wystarczy we wzorze, przez niego użytym:

$$L_H = \frac{268{\cdot}9^0 \,.\, 0{\cdot}0291 \,.\, 1000}{0{\cdot}0896 \,.\, 710{\cdot}8}$$

(pierwszy wyraz licznika = różnica temperatur
drugi „ „ = ciepło właściwe ołowiu
pierwszy „ mianownika = ciężar właściwy wodoru
drugi „ „ = ciśnienie barometryczne)

[1]) Ann. d. Phys. **36**, 432 (1911).

zastąpić użyte przez niego ciepło właściwe znalezionem przez nas. Otrzymamy wtedy $L_H = 118{\cdot}4$ kal. (w przybliżeniu) zamiast podanych przez Dewara 122·92.

Jeszcze większe różnice powstaną oczywiście, jeżeli przerachujemy nie powyższe doświadczenie, lecz takie, w którem Dewar wyznaczał ciepło parowania, wrzucając do ciekłego wodoru ołów, oziębiony do —188° (na tejże stronie). Analogicznie postępując, musimy średnią tych wyznaczeń, wynoszącą dziwnym zbiegiem okoliczności też 122·9, zmniejszyć w stosunku 0·0228:0 028. Wynosi to 100·07 kal.

Dewar podaje cztery wartości, które możemy, jak widać, poprawić:

Granice temp.		Ciepło parowania: według Dewara	poprawione
—17°	—252·5°	122·9	118·4
+17	—252·5	123·6	—
—188°	—252·5	124·3	100·1
—188°	—252·5	121·5	

Zgodność i prawdopodobieństwo tych liczb, jak je Dewar podaje, są zatem bardzo problematyczne.

Franklin i Kraus[1]) oznaczali ciepło parowania amoniaku w temperaturze jego wrzenia w ten sposób, że oznaczoną ilość amoniaku skroplonego otaczali parą jego o tejże samej temperaturze (wrzenia, —33·5°) i przeprowadzali w stan gazowy, ogrzewając zanurzoną w nim spiralną platynową za pomocą prądu elektrycznego; energię w ten sposób wprowadzoną oznaczali za pomocą mierzenia napięcia i ważenia miedzi, osadzonej w woltametrze. Otrzymali w ten sposób liczbę 341 kal., wyższą od tej, którą podali w tymczasowej notatce, ogłoszonej na kilka lat przedtem[2]), t. j. 326 do 332 kal.

Estreicher i Schnerr[3]) zmierzyli w r. 1910 ciepło parowania pod zwyczajnem ciśnieniem siedmiu gazów skroplonych, przyczem energię elektryczną wyznaczali ampermetrem i woltmetrem precyzyjnym. Aby wyznaczyć ilości wyparowanych gazów, pochłaniano je w odpowiednich odczynnikach, a naczynia absorpcyjne ważono przed i po doświadczeniu. Było to rzeczą łatwą, wybrano bowiem do doświadczeń gazy (bezwodnik siarkawy, jodo-, bromo- i chlorowodór, chlor, amoniak i siarkowodór) rozpuszczające się łatwo z tworzeniem soli. Z tych gazów badano poprzednio doświadczalnie tylko bez-

[1]) Journ. Phys. Chem., **11**, 553 (1907).
[2]) Amer. Chem. Journ. **21**, 12 (1899).
[3]) Rozpr. Akad. Krak., W. M.-P. **50** A, 215 (1910).

wodnik siarkawy (Favre, Estreicher) i amoniak (Franklin i Kraus); zgodność w pierwszym przypadku była dobra, w drugim zaś liczba Franklina i Krausa (ostatnia) jest około o 6% wyższa. Sposób, polegający na ważeniu ilości zabsorbowanej, jest korzystny z powodu, że mierzenie objętości gazu w sposób ścisły, jeżeli to jest znaczniejsza objętość, napotyka na ogromne trudności, o czem pisze obszernie Alt w pierwszej swojej pracy; wyznaczenie zaś wagowe jest i bardzo proste i bardzo ścisłe.

Ostatnią wreszcie pracą, która tutaj wchodzi w grę, jest świeżo wydana rzecz Keesoma[1] o cieple parowania wodoru. Keesom, podobnie jak większość omówionych autorów, posługiwał się metodą elektryczną, wypróbowując ją na tlenie skroplonym. Ciepło doprowadzone oznaczał amperometrem i woltmetrem Westona, a ilość wyparowaną mierzył wolumetrycznie. Jako ciepło parowania tlenu uzyskał 50·8 średnio z trzech wyznaczeń; z wodorem wykonał trzy serye doświadczeń, których rezultaty okazują dostateczną zgodność. Wyznaczenia robił, przeprowadzając parowanie wodoru z różną szybkością, a rezultat seryi z najmniejszą szybkością, która prawdopodobnie dała najprawdziwsze rezultaty, wynosi średnio 110·2 kal. Jestto zatem liczba, stojąca w pośrodku między poprawionemi i niepoprawionemi liczbami Dewara, i różniąca się o 8—12% w tę i w tamtą stronę.

Najmniej prac kalorymetrycznych w nizkich temperaturach zajmuje się wyznaczeniem ciepła topliwości. Pomiary takie nie wymagają na ogół innej aparatury, niż np. pomiar ciepła właściwego, dlatego też możnaby się spodziewać, że często wyznaczano je ubocznie, przy sposobności mierzenia ciepła właściwego. Tak jednakże nie jest, i jedynym jak się zdaje pomiarem wykonanym w nizkiej, — to jest prawdziwie nizkiej, takiej, którą można osiągnąć obecnie tylko za pomocą prawie doskonałych gazów skroplonych — temperaturze jest wyznaczenie ciepła topliwości chloru przez Estreichera i Staniewskiego[2]. W pracy tej, o której wspomniano na str. 295, mierzono ciepło właściwe chloru stałego między —190° a —108°, pojemność cieplną tejże porcyi chloru między —108° a —80° i wreszcie ciepło właściwe chloru ciekłego między —80° a temperaturą pokojową. Z tych trzech danych, ekstrapolując wpływ pierwszej i trzeciej aż do temperatury —103·5°, którą przyjęto jako punkt topliwości chloru, łatwo było wyprowadzić ciepło topliwości tego pierwiastka, wynoszące 22·96 kal. Szczegóły doświadczalne pomijamy, podane są one bowiem już poprzednio.

[1]) Handel. 13-de Ned. Nat. en Gen. Congres, April 1911, str. 181—186.
[2]) Rozpr. Akad. Krak., W. M.-P., **50** A, 239 (1910).

Do znacznie wyższej temperatury odnoszą się świeżo wykonane pomiary ciepła topliwości rtęci; jeżeli je przytaczamy, dzieje się to głównie dlatego, iż wykonali je Pollitzer[1] oraz Koref[2] sposobami i aparatami opisanymi wyżej. Koref mierzył tę wielkość w kalorymetrze miedzianym, Pollitzer w kalorymetrze próżniowym Nernsta-Euckena. Pierwszy z nich postępował zwykłą drogą, wyznaczając całkowitą ilość ciepła, oddawaną kalorymetrowi przez rtęć między —73·5° a 0°, oraz ciepła właściwe rtęci ciekłej i stałej. Przez obrachowanie z różnicy otrzymał jako ciepło topliwości rtęci średnio 2·855, czyli na 1 atom gramowy 571 kal.

Daleko dokładniejsza wydaje się metoda stosowana przez Pollitzera, t. j. metoda kalorymetru próżniowego. Postępował on w ten sposób, że rtęć zestaloną ogrzewał aż do temperatury o mały ułamek stopnia niższej od temperatury topliwości, następnie prądem o znanem natężeniu i napięciu topił ją i ogrzewał nieco ponad temperaturę powyższą. W ten sposób można było wyznaczyć nieledwie wprost czyste ciepło topliwości, gdyż ciepło zużyte na ogrzanie rtęci stanowiło tylko nieznaczną poprawkę. Rezultat wyznaczenia było 554·5 kal. jako ciepło atomowe topliwości, dosyć zgodnie z wartością, znalezioną przez Korefa; należy pamiętać, że ten ostatni wyznaczał ją z różnicy dużych liczb, więc z natury rzeczy nie jest ona zbyt pewna; uwzględniając jednak, że niezgodność wynosi tylko około 3%, można być z wyniku Korefa zadowolonym wobec trudności doświadczalnych.

W każdym razie trzeba skonstatować, że kalorymetr próżniowy Nernsta i Euckena nadaje się jak żaden inny nietylko do wyznaczenia rzeczywistego, nie zaś średniego na większej przestrzeni ciepła właściwego w temperaturach niższych niż zwyczajna, ale przedewszystkiem do wyznaczania ciepła topliwości, gdyż metoda, według której się nim pracuje, nie jest zasadniczo metodą różnicową i wskutek tego nie podlega tak znacznym błędom, jak zwykle używane sposoby wyznaczania tej wielkości.

---

[1]) Ann. d. Phys., **36**, 56 (1911).
[2]) Ztschr. f. Elektrochemie, **17**, 9, (1911).

SPIS AUTORÓW,

uwzględnionych w powyższej pracy.

Cyfry oznaczają stronice.

Alt 277—281, 290, 307—309, 312.
d'Arsonoal 306.
Baly 281.
Barschall 280—282, 284.
Beckmann 288.
Behn 285—291, 294, 295, 298, 299, 305—307.
Bernoulli 282, 283.
Berthelot 292.
Bettendorf 274.
Boltzmann 296
Bunsen 274, 275, 305.
Bunte 281.
Callendar 288.
Clapeyron 278, 306.
Curie M. 279.
Curie P. 279.
De la Rive 274
Dewar 276—281, 284, 289, 305, 306, 308—312.
Dulong 274, 278, 287, 295, 303, 309.
Einstein 295, 297, 299, 302.
Estreicher 281—283, 294, 295, 299, 307, 311, 312.
Eucken 297, 299, 302, 306, 313.
Favre 304—7, 313.
Fenner 307.
Forch 282—284.
Franklin 311, 312.
Gaede 300, 301.
Gannon 288.
Giebe 288, 299.
Haber 280.
Hampson 276.
Hess 290.
Holman 293.
Jackson 289—291, 293—295.
Jahn 274.
Joly 289.
Joule 294.
Keesom 279, 312.
Kopp 274, 288, 294.
Koref 282, 283, 286, 295, 297—299, 313.
Kraus 311, 312.
Laborde 279.
Laplace 273.
Larive 274.
Lavoisier 273.
Linde 276.
Lindemann 297, 299, 302.
Luginin 284.
Magnus 297.
Marcet 274.
Mathias 293, 307.
Nernst 280, 285, 296, 299, 300, 302—306, 310, 313.
Nordmeyer 282—284, 290, 294.
Pebal 274.
Person 289.
Petit 274, 278, 287, 295, 303, 309.
Petterson 290.
Pfaundler 293.
Place, de la, 273.
Planck 296, 302.
Pollitzer 313.
Regnault 273—275, 293, 295.
Richards 285, 286, 289—295.
Richarz 287.
Richtmyer 307.
Rive, de la, 274.
Schimpff 294.
Schmitz 285, 288—290, 294, 295.
Schnerr 311.
Schuster 288.
Schüz 274, 288.
Shearer 282, 306, 307.
Silbermann 304.
Staniewski 282—285, 294, 295, 299, 312.
Szukarew 284.
Thilorier 273.
Tilden 287, 288, 291, 294, 298.
Travers 281.
Trowbridge 285, 288, 294.
Weber 274, 275.
White 293.
Witkowski 275, 276, 285.
Wüllner 274.
Zakrzewski 275.

ZDZISŁAW THULLIE.

Pola molekularne i ich znaczenie w Teoryi Magnetyzmu i w Optyce.

(Les champs moléculaires et leur signification dans la Théorie du Magnétisme et dans l'Optique).

Panująca obecnie wszechwładnie w Fizyce teorya elektronowa, tak owocna w zastosowaniu do zjawisk elektrycznych i świetlnych, przez długi czas wydawała się zupełnie bezużyteczną w dziedzinie Magnetyzmu. Dopiero w r. 1905 zdołał Paweł Langevin na podstawie tej teoryi podać zadawalające wyjaśnienie zjawisk dia- i paramagnetyzmu, odpowiadające pomysłom Ampère'a i Webera.

Momenty magnetyczne cząsteczkowe są, według jego zapatrywań, wypadkowemi momentów prądów kołowych, powstających przez ruchy elektronów w atomie. Te prądy elementarne przy powstawaniu pola — dzięki indukcyi własnej — doznają pewnej modyfikacyi, która polega na zmniejszeniu się prędkości wycinkowej ruchu elektronów bez odkształcenia się ich torów. Powstała stąd zmiana momentu magnetycznego wypadkowego (bez względu na to, czy on istnieje, czy nie) jest zawsze ujemna. Gdy więc wypadkowa wszystkich momentów magnetycznych w atomie wskutek ich zupełnej symetryi jest zerem, występuje w chwili powstawania pola polaryzacya diamagnetyczna. Polaryzacya ta powstaje zresztą we wszystkich ciałach, tak dia-, jak i para- i ferromagnetycznych; diamagnetyzm jest więc ogólną własnością materyi. W ciałach, należących do dwu ostatnich typów, wypadkowy moment magnetyczny cząsteczki jest różny od zera, pole zewnętrzne wywiera więc na nią pewien moment obrotowy, zgodny z jego kierunkiem.

Langevin wypracował teoryę przedewszystkiem dla gazu paramagnetycznego. Pojedyńczym kierunkom momentów magnetycznych cząsteczko-