

L. HACKSPILL i W. BRONIEWSKI.

O elektrycznych własnościach metali alkalicznych rodu i irydu.¹⁾

(Sur les propriétés électriques des métaux alcalins, du rhodium et de l'iridium).

I. Metale alkaliczne.

Prace poprzedników. Opór elektryczny metali alkalicznych został zbadywany w poprzednich naszych pracach²⁾. Poza tem była jedynie badana zdolność termoelektryczna sodu i potasu, ale zawsze na próbkach handlowych niedość czystych.

Matthiessen³⁾, który pierwszy badał ilościowo zjawiska termoelektryczne, podał też kilka wskazówek, dotyczących siły termoelektrycznej sodu i potasu w stosunku do srebra pomiędzy 5° i 27°. Za jednostkę siły elektromotorycznej służyła para srebro-miedź, działająca w tym samym obrębie temperatur, jak i para badana. Odnosząc pomiary Matthiessena do ołowiu i biorąc za jednostkę zdolność termoelektryczną rtęci w stosunku do ołowiu

$$\frac{dE}{dt} = -3,17 - 0,0172 t \quad (\text{No 11, 1894}),$$

otrzymamy na zdolność termoelektryczną przy 16°

dla sodu	— 4,74	mikrovoltów
„ potasu	— 10,30	„

¹⁾ Comptes rendus, 153, 814, 1911; Ann. de chim. et de phys. (8), 29, 455, 1913.

²⁾ Guntz i Broniewski, Comptes rendus, 147, 1474, 1908, Prace mat.-fiz. 21, 21, 1910. Hackspill, Comptes rendus, 151, 305, 1910.

³⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 103, 412, 1858

Zmianę zdolności termoelektrycznej sodu w zależności od temperatury badali Tait i Dewar¹⁾, zaznaczając jedynie że „linia (zdolności termoelektrycznej) sodu jest prawie równoległa do linii palladu i trochę ponad nią w diagramie“.

Dokładniejsze badania nad zdolnością termoelektryczną sodu i potasu pomiędzy 0 i 90° wykonali Naccari i Bellati²⁾. Pomiar, robione w stosunku do miedzi, odniesione były następnie do ołowiu; wyrażają je w mikrovoltach wzory następujące:

$$\text{sód stały} \quad \frac{dE}{dt} = -2,19 - 0,0353 t$$

$$\text{potas stały} \quad \frac{dE}{dt} = -8,75 - 0,0413 t$$

$$\text{potas ciekły} \quad \frac{dE}{dt} = -10,73 - 0,0253 (t - 62).$$

Battelli³⁾ odnajduje dla sodu pomiędzy 0 i 80° w przybliżeniu liczby, podane przez Naccari'ego i Bellati'ego.

Braun⁴⁾ znajduje, że siła termoelektryczna ciekłego sodu i potasu w stosunku do rtęci pomiędzy 100° i 370° jest niezupełnie regularna.

„Wtedy — mówi on — gdy większość, jeżeli nie wszystkie krzywe (siły termoelektrycznej ciekłych metali) wskazują wzrost bardziej szybki od zmiany temperatury, jedynie krzywa sód-rtęć, która na dość wielkim obszarze jest prawie prostolinijna, przybiera, jak się zdaje, przy wysokich temperaturach krzywiznę w kierunku odwrotnym“ (p. 294).

„Krzywa potas-rtęć jest prawie prostolinijna (w swych ogólnych zarysach), lecz wykazuje kilka osobliwości... wspina się ona wężowato“ (p. 297).

Barker⁵⁾ mierzy siłę termoelektryczną sodu i potasu pomiędzy 0 i 85° w stosunku do platyny, której zdolność termoelektryczna do rtęci została równocześnie zbadana.

Wyprowadzić można z tych liczb, jak poprzednio, zdolność termoelektryczną sodu i potasu w stosunku do ołowiu.

$$\text{sód stały} \quad \frac{dE}{dt} = -4,56 - 0,0170 t \text{ mikrovoltów}$$

$$\text{potas stały} \quad \frac{dE}{dt} = -11,5 - 0,0330 t \text{ mikrovoltów.}$$

Nareszcie Bernini¹⁾ wyraża zdolność termoelektryczną sodu w stosunku do ołowiu pomiędzy —182° i +172° przez wzór

$$\frac{dE}{dt} = -4,339 - 0,0226 t \text{ mikrovoltów,}$$

który świadczy o ciągłości krzywej w punkcie topienia.

Widzimy więc, że liczby, dotyczące zdolności termoelektrycznej sodu i potasu, różnią się bardzo znacznie zależnie od badaczy i pozostawiają nierozstrzygniętem pytanie o przebiegu krzywych podczas topienia i dla metali ciekłych.

Zagadnienie o postaci krzywych siły termoelektrycznej i zdolności termoelektrycznej metali podczas topienia i w stanie ciekłym badane było wielokrotnie, dając wyniki dość sprzeczne.

Obermayer²⁾ znalazł, że siła termoelektryczna pozostaje niezmienna podczas topienia ołowiu, cyny i cynku, wzrasta zaś zlekka dla bizmutu.

Fitz Gerald Minarelli³⁾, podjąwszy ponownie te badania, doszedł do wyniku, że krzywe siły termoelektrycznej ołowiu, cyny i bizmutu zmieniają kierunek po przejściu metalu do stanu ciekłego, lecz nie wykazują nieciągłości.

Do tego samego wniosku dochodzi Beckett Burnie⁴⁾. Znajduje on, mianowicie, że zmiana kierunku krzywej siły termoelektrycznej po stopieniu metalu przejawia się słabo u ołowiu i cyny, znacznie mocniej u rtęci i u bizmutu.

Peddie i Shand⁵⁾ zauważyli natomiast tylko bardzo nieznaczną różnicę pomiędzy zdolnością termoelektryczną rtęci w stanie ciekłym i w stanie stałym.

Cermak⁶⁾ znajduje, że krzywe siły termoelektrycznej ołowiu, cyny, kadmu i rtęci nie wykazują ani nieciągłości, ani zmiany kierunku, gdy przechodzą przez punkt topienia. Odmienne wyniki, otrzymane przez poprzedników, przypisuje on zanieczyszczeniu metali.

¹⁾ Tait i Dewar, Proc. Edinb. Soc. 8, 350, 1875.

²⁾ Naccari i Bellati, Atti R. Inst. Veneto (5), 2, 599, 875, 1875/6.

³⁾ Battelli, Atti R. Inst. Veneto, (6), 5, 1138, 1886/7.

⁴⁾ Braun, Berl. Ber. 1885, p. 289.

⁵⁾ Barker, Amer. J. of Sc. (4), 24, 159, 1907.

¹⁾ Bernini, N. Cim. (5), 5, 29, 1908.

²⁾ Obermayer, Wiener Ber. 66, 2-e Abt., 63, 1872.

³⁾ Fitz-Gerald Minarelli, Wiener Ber. 71, 2-e Abt., 694, 1875.

⁴⁾ Beckett Burnie, Phil. Mag. (5), 48, 397, 1897.

⁵⁾ Peddie i Shand, Proc. Edinb. Soc. 28, 15, 1899.

⁶⁾ Cermak, Ann. d. Phys. (4), 26, 521, 1908.

Wynikiem tej pracy, odnoszącym się do cyny, zaprzeczają Königsberger i Weiss¹⁾, gdy Cermak, przedsięwziawszy wspólnie ze Schmidtem²⁾ ponowne badania nad cyną i ołowiem, potwierdza swe wnioski poprzednie.

Uważaliśmy tedy za pożyteczne podjąć badania nad własnościami elektrycznymi metali alkalicznych, które posiadają tę wyższość nad wielu innymi metalami, że z większą łatwością doprowadzone być mogą do stanu zupełnej czystości przez kilkakrotną dystalację. Bardzo niski punkt topienia tych metali ułatwia też obserwację zjawisk termoelektrycznych podczas topienia i w stanie ciekłym.

Przygotowywanie próbek. Cez, rubid i potas zostały przygotowane za pomocą metody ogłoszonej przez jednego z nas³⁾ (działanie wapnia na chlorki) i oczyszczone przez dystalację w próżni. Dystalację odbywano przy temperaturze możliwie niskiej, nie przenoszącej 300°. Na końcu aparatu służącego do dystalacji dolutowana była rurka szklana, mająca 30 cm. długości i 1 mm. wewnętrznej średnicy, zalutowana na jednym końcu i zaopatrzona na obu końcach w elektrody platynowe. Metal alkaliczny wprowadzany był po dystalacji bezpośrednio do tej rurki, w której zachowywano próżnię, wynoszącą około 0,001 mm. rtęci. Próbkę, w ten sposób przygotowaną, służyły nam do badań nad zdolnością termoelektryczną metali alkalicznych pomiędzy 0° i —183°, podczas topienia i w stanie ciekłym, a także do badań nad siłą elektromotoryczną rozpuszczalności.

Zdolność termoelektryczna pomiędzy 0° i —183°. Dla dokonania tych pomiarów rurkę *M*, zawierającą metal alkaliczny, otaczano w części górnej rezerwuarem szklanym *A*, przymocowanym do rurki za pomocą korka *B* (fig. 1).

Dolną część rurki opuszczano do naczynia Dewara *D*. Druty miedziane *e* i *e'* przylutowano do platynowych elektrodów rurki.

Rezerwuuar *A* napełniano topniejącym lodem, naczynie zaś *D* mogło zawierać roztwór bezwodnika węglowego w acetonie (—78°,3) albo ciekły tlen (—183°).

Pomiary robiono metodą odchylenia za pomocą galvanometru Deprez-d'Arsonvala (stała $4,5 \cdot 10^{-8}$ amperów, opór 200 ohmów).

Przez badania wstępne określono zdolność termoelektryczną przewodów miedzianych *e* i *e'* w stosunku do czystego ołowiu, co pozwoliło nam na odniesienie do ołowiu zdolności termoelektrycznej metali alkalicznych.

Otrzymalibyśmy w ten sposób następujące dane wyrażone w mikrovoltach.

Metal	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt}$
	w stosunku do ołowiu
cez	+ 0,66 — 0,0010 <i>t</i>
rubid	— 8,26 — 0,0302 <i>t</i>
potas	— 11,33 — 0,0376 <i>t</i>
sód	— 4,16 — 0,0144 <i>t</i> .

Zdolność termoelektryczna podczas topienia i w stanie ciekłym. Prace poprzedników nad własnościami termoelektrycznymi metali podczas topienia i w stanie ciekłym pokazały nam, że, o ile krzywa siły termoelektrycznej nie jest ciągła podczas topienia, nieciągłość ta z trudnością tylko zauważyć się daje.

Użyliśmy więc do tych badań rejestrowania fotograficznego, za pomocą którego punkty krytyczne dają się ustalić z większą łatwością niż przy kreśleniu krzywej na podstawie oderwanych pomiarów.

Użyty do tego aparat rejestrujący opisany został przez jednego z nas wspólnie z Prof. H. le Chatelier¹⁾. Schemat tego aparatu podany jest na figurze 2.

W aparacie tym promień świetlny odbija się od zwierciadła pierwszego galvanometru *g*, przechodzi przez pryzmat *P*, zmieniający odchylenia poziome na pionowe, odbija się od zwierciadła drugiego galvanometru *G* i pada na płytę fotograficzną *R*. Gdy drugi galvanometr kreśli rzędne, odpowiadające temperaturom wskazanym przez parę termoelektryczną, pierwszy galvanometr kreśli odcięte krzywej, odpowiadające sile termoelektrycznej badanej pary.

Próbki badanych metali alkalicznych ustawione były przy rejestrowaniu ich siły termoelektrycznej według schematu podanego na figurze 1.

Dolna część rurki *M* zawierającej metal alkaliczny umieszczona była w naczyniu *D* i otoczona topniejącym lodem. Rezerwuuar *A*, otaczający górną część tej rurki, napełniony był proszkiem glinu zmoczonego toluenem, co pozwoliło otrzymać dość znaczną pojemność ciepłą przy dostatecznym przewodnictwie cieplnym. Rezerwuuar *A* oziębiony bezwodnikiem węglowym wsuwano do elektrycznego piecyka oporowego *F*, który pozwalał na równomierne, powolne ogrzewanie aż do jakich 100°. Temperaturę wskazywała para termoelektryczna z konstantu i srebra (*C*), przymocowana do rurki *M* wewnątrz rezerwuaru *A*.

¹⁾ Königsberger i Weiss, Ann. d. Phys. (4), **35**, 1, 1911.

²⁾ Cermak i Schmidt, Ann. d. Phys. (4), **86**, 575, 1911.

³⁾ Hackspill, C. R. **141**, 103, 1902; Bull. Soc. Chim. (4), **9**, 446, 1911.

¹⁾ H. le Chatelier i W. Broniewski, Revue de Métall. **9**, 133, 1912; Czasopismo techniczne, **81**, 1, 29, 1913.

Krzywe otrzymane w ten sposób dla cezu i dla rubidu podane są na figurze 3.

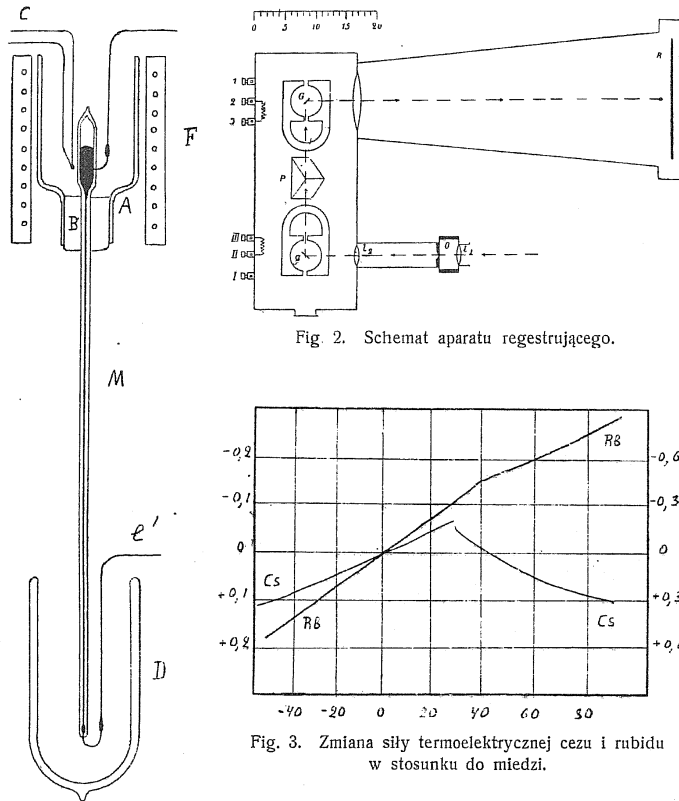


Fig. 1. Schemat instalacji dla badania termoelektryczności metali alkalicznych.

Widzimy, że punkt topnienia rubidu (38°) wskazany jest przez załamanie się krzywej. U cezu ciągłość krzywej urywa się przy punkcie topnienia (28°), co można objaśnić, przyjmując, że przy temperaturze topnienia metal ciekły ma potencjał o 20 mikrowoltów wyższy, aniżeli metal stały.

Wyniki te zostały stwierdzone przez rejestrowanie kilku krzywych, które dały wyniki zupełnie zgodne.¹⁾

Użyte metale mogły być z pewnością uważane za zupełnie czyste i żadne działanie na szkło lub na elektrody platynowe nie zostało zauważone. Otrzymane w tych warunkach wyniki przemawiają więc za teorią nieciągłości własności termoelektrycznych podczas topnienia. Sądzymy jednak, że wyrażenie tego twierdzenia w formie ogólnej byłoby możliwe jedynie po wykonaniu znacznie obszerniejszych badań tą samą metodą i ze szczególnym uwzględnieniem metali, które dotąd dały powód do wniosków sprzecznych.²⁾

Zdolność termoelektryczna cezu i rubidu w stanie ciekłym, obliczona według zarejestrowanych krzywych i odniesiona do ołowiu, wyraża się przez wzory następujące.

$$\text{Dla cezu} \quad \frac{dE}{dt} = +6,80 - 0,0334 (t - 28)$$

$$\text{„ rubidu} \quad \frac{dE}{dt} = -2,56 - 0,0600 (t - 38).$$

Siła elektromotoryczna rozpuszczalności. Te same próbki metali alkalicznych służyły nam do badania siły elektromotorycznej rozpuszczalności.

Rurki napełnione metalami alkalicznymi, otwarte z jednego końca a zaopatrzone w platynową elektrodę z drugiego, pogrążone były w skoncentrowany roztwór chlorku amonowego, zawierający małą ilość soli badanych metali. Po kilku minutach metal alkaliczny zostawał w stałym zetknięciu z bardzo zkoncentrowanym roztworem swego tlenku, który hamował szybkość reakcji.

Płytki węgla, zdepolaryzowanej dwutlenkiem manganowym, używano jako anody. Błąd, wywołany przez opór bardzo znaczny i stale zmienny tak zbudowanego stosu, zmniejszano przez włączenie megohmu do obwodu. Pomiaru robiono za pomocą czułego galwanometru.

Liczby, otrzymane w ten sposób, są prawie jednakowe dla wszystkich metali alkalicznych.

Dla cezu	3,3 voltów
„ rubidu	3,1 „
„ potasu	3,2 „
„ sodu	3,2 „

¹⁾ Inna krzywa siły termoelektrycznej cezu została ogłoszona w opisie aparatu rejestrującego, loco cit.

²⁾ Po ogłoszeniu tej pracy w języku francuskim zdołaliśmy stwierdzić, że krzywa siły termoelektrycznej potasu nie wykazuje żadnej nieciągłości przy temperaturze topnienia, krzywa zaś sodu podobna jest do krzywej rubidu.

Wynik ten mógł być przewidziany z góry, gdy się zważy, że metale alkaliczne mają prawie jednakowe ciepło rozpuszczalności. Tak więc Rengade¹⁾ podaje na ciepło rozpuszczalności w wodzie następujące wartości:

Dla cezu	48,45 kg.-cal.
„ rubidu	47,25 „
„ potasu	46,40 „
„ sodu	44,10 „

Siła elektromotoryczna rozpuszczalności rubidu jest nieco mniejsza niż innych metali alkalicznych, gdy według ciepła rozpuszczalności powinna by się zbliżyć do cezu. Może to pochodzić z większego oporu tlenu rubidowego, który, jak się zdaje, rozpuszcza się mniej regularnie, aniżeli tlenki innych metali alkalicznych.

Przyjmując wzór Helmholtza na siłę elektromotoryczną stosów, zastosowany w formie bardziej ogólnej przez jednego z nas²⁾ do stosów nieodwracalnych, oczekiwać musimy dodatniego współczynnika temperatury na siłę elektromotoryczną rozpuszczalności metali alkalicznych, mianowicie w przybliżeniu

$$0,004 \text{ voltów na stopień.}$$

Wartość ta wskazuje nam, że ogrzewanie stosu podczas reakcji może nie być brane pod uwagę w granicach dokładności naszych pomiarów.

Zbadaliśmy też siłę elektromotoryczną rozpuszczalności amalgamowanych metali alkalicznych. W tym celu koniec rurki zawierającej metal alkaliczny odłamywano pod rtęcią, następnie zaś używano tej rurki jako elektrody w tych samych co poprzednio warunkach. Następujące liczby zostały w ten sposób otrzymane:

Dla cezu	2,5 voltów
„ rubidu	3,2 „
„ potasu	3,3 „
„ sodu	2,4 „

Widzimy, że siła elektromotoryczna rozpuszczalności rubidu i potasu nie zmienia się prawie zupełnie przez amalgamowanie, przeciwnie, zmienia się ona bardzo znacznie dla cezu i sodu. Objaśnić można te wyniki przypuszczając, że rtęć tworzy z cezem i sodem związki chemiczne, których siła elektromotoryczna rozpuszczalności mniejsza jest niż dla metali czystych.

¹⁾ Rengade, Ann. chim. et phys. (8), 14, 548, 1908.

²⁾ Broniewski, Prace mat.-fiz. 20, 189, 1909.

II. Rod i iryd.

Prace poprzedników. Matthiessen¹⁾ podaje zdolność termoelektryczną irydu przy 15°. Obliczając ponownie jej wartość, jak to uczyniliśmy dla metali alkalicznych, otrzymamy +1.99 mikrovoltów w stosunku do ołowiu.

Holborn i Wien²⁾ podają kilka liczb, odnoszących się do siły termoelektrycznej rod pomiędzy 400° i 1300° w stosunku do platyny. Na diagramie wskazują oni dla rod zmianę oporu elektrycznego pomiędzy 0° i 1600° i znajdują na współczynnik temperatury oporu pomiędzy 0 i 100°

dla rod walcowanego	$\alpha = 0,00297$,
„ „ odżarzonego przy 1700°. . . .	$\alpha = 0,00219$,
„ „ irydu walcowanego	$\alpha = 0,00371$.

Holborn i Day³⁾ badają siłę termoelektryczną rod i irydu w stosunku do platyny pomiędzy 250° i 1500°. Wobec tego, że siła termoelektryczna platyny zmienia się bardzo znacznie zależnie od stopnia czystości metali, odnieśliśmy liczby Holborna i Daya do srebra badanego równolegle, a na zdolność termoelektryczną którego przyjęto według Nolla (1894)

$$\frac{dE}{dt} = +2,30 + 0,0076 t \text{ mikrovoltów.}$$

Odniesione do ołowiu liczby na zdolność termoelektryczną rod i irydu tak się przedstawiają:

Metal	Zdolność termoele. $\frac{dE}{dt}$	Obsz. temperatur	Spółcz. temperatury oporu elektrycznego
iryd	+ 3,11—0,0068 t	od 100° do 1200°	$\alpha = 0,00394$
rod	+ 3,75—0,0054 t	od 250° do 1300°	$\alpha = 0,00446$.

W ostatniej kolumnie wskazane są współczynniki temperatury oporu elektrycznego, wyznaczone pomiędzy 0 i 100°. Przy temperaturach niższych od tych, dla których wzory zostały wyprowadzone, krzywe zdolności termoelektrycznej rod i irydu bardziej się zbliżają do linii ołowiu, niż by to z wzorów wypadało. Tak więc:

	przy — 40°	przy — 132°
zdolność termoelektryczna irydu	+ 2,23	+ 2,19
„ „ rod	+ 2,13	+ 1,83

¹⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 103, 412, 1858.

²⁾ Holborn i Wien, Wied. Ann. 47, 128, 1892; 56, 382, 1895.

³⁾ Holborn i Day, Berl. Ber. 1899, str. 691; Ann. d. Phys. (4), 2, 522, 1900.

W pracy naszej wyznaczyliśmy opór właściwy rod i irydu oraz zbadaliśmy dokładniej elektryczne własności tych metali przy niskich temperaturach.

Opór elektryczny. Próbkę rod i irydu, użyte do tych badań, przygotowane były dla nas przez zakład Heraeus w Hanau i miały formy drutów o przekroju prostokątnym. Próbkę te zostały odżarzone w próżni przy 1200°; badane pod mikroskopem, okazały w przekroju budowę zupełnie jednorodną bez szczelin lub pęcherzyków. Opór elektryczny wyznaczony został za pomocą mostku Thomsona przy temperaturach +100°, 0°, -78,3° i -186°.

Dla wyznaczenia oporu właściwego badanych metali potrzebna była znajomość przekroju drutów. Przekrój ten wyznaczono dwiema metodami. Pierwsza metoda polegała na wymierzeniu co centymetr śrubą Palmera obu wymiarów przekroju i na przyjęciu wartości średniej. Znalezione w ten sposób, że przekrój drutu zmienia się od 0,609 do 0,656 milimetrów kwadratowych. Metoda ta powodowała błąd systematyczny, wskazując przecięcie większe od istotnego a zależne od małych nierówności na powierzchni drutu.

Druga metoda, znacznie dokładniejsza, pozwalała na wyznaczenie średniego przekroju przy znajomości wagi, długości i gęstości próbek. Gęstość, wyznaczona za pomocą wagi hydrostatycznej, była przy 15°

$$\begin{aligned} \text{dla rod} & \dots d = 12,48 \\ \text{,, irydu} & \dots d = 22,36. \end{aligned}$$

Ta druga metoda wskazała nam, jak to było do przewidzenia, mniejszy przekrój aniżeli pierwsza, mianowicie, od 0,542 do 0,563 milimetrów kwadratowych. Jedynie wartości, wskazane przez drugą metodę, użyte zostały do obliczenia oporu właściwego.

Liczby, znalezione na opór elektryczny rod i irydu, zostały porównane z wartościami, obliczonymi za pomocą wzoru ¹⁾

$$r_t = (2F + T) T \times \text{const.},$$

gdzie F oznacza bezwzględną temperaturę topienia, T — bezwzględną temperaturę metalu i r_t — jego opór elektryczny. Aczkolwiek wzór ten nie daje się stosować do niskich temperatur, przy których u większości metali objawia się dość silna nieciągłość we wszystkich prawie własnościach fizycznych, służyć on jednak może pożytecznie do unaocznienia odchylenia oporu elektrycznego od biegu normalnego.

Oznaczmy przez t temperaturę, przez r_t — opór elektryczny obliczony,

r'_t — opór elektryczny znaleziony, Δ — różnicę procentową, odniesioną do oporu właściwego przy 0° r_0 , a więc

$$\Delta = 100 \frac{r_t - r'_t}{r_0};$$

α_{0-100} jest spóliczynikiem temperatury oporu pomiędzy 0 i 100°.

Rod.

$$F = 2223^1) \quad r_0 = 4,70 \quad r_t = 0,000003648 (2F + T) T$$

t	r_t obl.	r'_t znal.	Δ
+100	6,56	6,60	-0,8
0	(4,70)	4,70	—
-78,3	3,30	3,09	+4,5
-186	1,44	0,70	+15,8

$$\alpha_{0-100} \begin{cases} \text{obl.} & \dots 0,00398 \\ \text{znalez.} & \dots 0,00405 \end{cases}$$

Iryd.

$$F = 2476^2) \quad r_0 = 6,10 \quad r_t = 0,000004276 (2F + T) T$$

t	r_t obl.	r'_t znal.	Δ
+100	8,49	8,31	+2,9
0	(6,10)	6,10	—
-78,3	4,29	4,28	-0,2
-186	1,88	1,92	-0,7

$$\alpha_{0-100} \begin{cases} \text{obl.} & \dots 0,00393 \\ \text{znalez.} & \dots 0,00363 \end{cases}$$

Liczby te wskazują nam, że rod zmienia prawdopodobnie bardzo znacząco swą budowę wewnętrzną przy niskich temperaturach i że słaby wpływ tej zmiany daje się odczuwać nawet przy zwykłej temperaturze.

Iryd, jak się zdaje, nie zmienia swej budowy przy temperaturach wyższych od punktu wrzenia ciekłego powietrza.

Ciekawe byłoby sprawdzenie tych wywodów przez badania nad innymi własnościami fizycznymi, jak ciepło właściwe, albo rozszerzalność.

¹⁾ Broniewski, Prace mat.-fiz. 18, 171, 1907; 19, 77, 1908.

²⁾ Mendenhall i Ingersall, Phys. Rev. 25, 1, 1907.

³⁾ Nernst, Phys. Zs. 4, 733, 1903.

Termoelektryczność. Badania termoelektrycznych własności rod i irydu wykonane zostały metodą, poprzednio zastosowaną do metali alkalicznych. Siłę termoelektryczną mierzono w stosunku do miedzi i odnoszono następnie do ołowiu. Jeden kontakt utrzymywano przy 0° , drugi zaś przy $+100^\circ$, $-78,3^\circ$ i -186° .

Otrzymałmy na siłę termoelektryczną w stosunku do ołowiu liczby następujące wyrażone w mikrovoltach:

Temperatura	Siła termoelektryczna	
	rod — ołów	Iryd — ołów
od 0° do $+100^\circ$	+ 219	+ 237
od 0° do $-78,3^\circ$	- 168	- 195
od 0° do -186°	- 361	- 461

Widzimy, że krzywa zdolności termoelektrycznej rod zbliża się bardzo znacznie do linii ołowiu poniżej -80° . Zdolność termoelektryczna irydu mało się zmienia pomiędzy $+100^\circ$ i -186° .

Pomiędzy $+100^\circ$ i -80° można wyrazić zdolność termoelektryczną rod i irydu przez wzory następujące:

$$\text{dla rod} \quad \frac{dE}{dt} = +2,17 + 0,0005 t,$$

$$\text{„ irydu} \quad \frac{dE}{dt} = +2,44 - 0,0014 t.$$

Zdolność termoelektryczna tych metali pomiędzy $+100^\circ$ i -186° może być wyrażona tylko przez wzory drugiego stopnia.

STEFAN MAZURKIEWICZ.

0 punktach wielokrotnych krzywych wypełniających obszar płaski.

(Sur les points multiples des courbes qui remplissent une aire plane).

Zagadnienie, stanowiące przedmiot pracy niniejszej, zostało mi zakomunikowane przez prof. Sierpińskiego. W literaturze występuje ono po raz pierwszy w pracy H. Lebesgue'a¹⁾, który wygłosił twierdzenie następujące:

1) każda krzywa, wypełniająca obszar n -wymiarowy, posiada punkty wielokrotne rzędu co najmniej $n+1$, natomiast:

2) istnieją krzywe, wypełniające obszary n -wymiarowe i nie posiadające punktów wielokrotnych rzędu wyższego niż $n+1$.

Twierdzenie to jest niewątpliwie prawdziwe, dowód jednak podany przez Lebesgue'a jest niezupełnie wystarczający²⁾.

§ 1 niniejszej pracy zawiera dowód pierwszej części twierdzenia Lebesgue'a dla $n=2$, t. j. dla obszarów płaskich³⁾. W § 2 podaję pewne wnioski oraz uwagi, dotyczące arytmetyzacji ciągów płaskich nigdziegęstych.

§ 1.

Niechaj będzie E dowolna mnogość domknięta, zawarta w odcinku 0-1.

¹⁾ Sur la non-applicabilité de deux domaines appartenant respectivement à des espaces à n et $n+p$ dimensions. Math. Ann. 70, p. 166—168.

²⁾ Por. Brouwer, Math. Ann. 71, p. 305.

³⁾ Dowód ten podałem w swojej tezie doktorskiej (Lwów 1913, niedruk). Drugą część twierdzenia Lebesgue'a (również dla $n=2$) udowodnił G. Polya (Bull. Acad. Crac. Czerwiec 1913). Por. zresztą: Hilbert, Math. Ann. 38.