



93 364 4 1549
ZESZYT N. 1

1925 ROK

AKADEMJA NAUK TECHNICZNYCH

DR WITOLD BRONIEWSKI
PROFESOR POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

OPÓR ELEKTRYCZNY
I
ROZSZERZALNOŚĆ METALI

PRACA REFEROWANA NA POSIEDZENIU WYDZIAŁU
TECHNOLOGICZNEGO AKADEMJI NAUK TECHNICZ-
NYCH D. 26 PAZDZIERNIKA 1924 R.

DRUKARNIA ARTYSTYCZNA K KOPYTOWSKI I S-KA, WARSZAWA

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000297728

ZESZYT N. 1

1925 ROK

AKADEMJA NAUK TECHNICZNYCH

DR WITOLD BRONIEWSKI

PROFESOR POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

OPÓR ELEKTRYCZNY
I
ROZSZERZALNOŚĆ METALI

PRACA REFEROWANA NA POSIEDZENIU WYDZIAŁU
TECHNOLOGICZNEGO AKADEMJI NAUK TECHNICZ-
NYCH D. 26 PAZDZIERNIKA 1924 R.

DRUKARNIA ARTYSTYCZNA K KOPYTOWSKI I S-KA, WARSZAWA

D/28



14044

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

~~II 1549~~



II - 347803

Akc. Nr. _____

~~943~~/49

BPk-15 442/2016

Opór elektryczny i rozszerzalność metali.¹⁾

Opór właściwy metali jest funkcją perjodyczną ciężaru atomowego, dopuszczającą jednak dość znaczną ilość wyjątków, jak to wykazał L. Meyer²⁾ Przyjmując jako funkcję ciężaru atomowego nie opór właściwy przy zwykłej temperaturze, lecz opór elektryczny objętości atomowej przy temperaturze topienia, uczynić można perjodyczność bardziej prawidłową bez możliwości, zresztą, wprowadzenia otrzymanych liczb ze wspólnej podstawy.

Opór elektryczny metali jest więc, jak się okazuje, zjawiskiem złożonym, zależnym od wielu czynników.

Można było, jednak, oczekiwać że temperatura wpłynie jedynie na niektóre z tych czynników pozwalając otrzymać prostszą zależność na zmianę oporu elektrycznego aniżeli na opór właściwy.

Jako wskazówka czynników, na które należało zwrócić uwagę, mógł służyć fakt, zaobserwowany już dość dawno przez Matteucci'ego³⁾ i potwierdzony przez De la Rive'a⁴⁾, że przy topieniu, opór elektryczny zwiększa się dla metali, które się przy tem rozszerzają i zmniejsza się dla tych, które się kurczą.

Zależność pomiędzy rozszerzalnością i zmianą oporu elektrycznego z temperaturą wydawała się więc możliwą.

1) Praca referowana przez autora na IV Międzynarodowej Radzie Fizycznej obradującej w Brukseli od 24 do 30 kwietnia 1924 r. na temat elektrycznego oporu metali.

2) L. Meyer, *Théories modernes de chimie*, Paris, 1887, str. 174.

3) Matteucci, C. R. 40—541, 913—1855.

4) De la Rive, C. R. 56—698—1863.

Przy topieniu.

Zważywszy, że opór elektryczny metali zmienia się nieco szybciej od temperatury bezwzględnej i dąży, wraz z nią, do zera, wskazanem się wydawało porównanie go nie z rozszerzalnością bezwzględną, lecz ze spowodowaną przez rozszerzalność zmianą spójności, czyli przestrzeni wolnej pomiędzy drobinami.

Stan największego zbliżenia pomiędzy drobinami, otrzymany pod wpływem temperatury, przyjęty został jako odpowiadający zanikowi przestrzeni wolnej pomiędzy drobinami. Dla bardzo znacznej większości metali, stan ten zostaje osiągnięty przy zerze bezwzględnem.

Ekstrapolując empiryczne wzory na rozszerzalność, pomiędzy zerem bezwzględnem i temperaturą topienia, obliczyć można czy to spójność, czy to wolną odległość pomiędzy drobinami. Wobec tego, że obie te wartości różnią się jedynie stałym współczynnikiem, można się posługiwać bez różnicy którymkolwiek z tych dwu pojęć.

W tablicy I, druga kolumna, oznaczona przez $\frac{\Delta V}{V}$ ‰, wskazuje, w procentach, zmianę objętości przy krzepnięciu metalu oznaczonego w pierwszej kolumnie. Posługując się temi liczbami, jak też spójnością przy temperaturze topienia, obliczoną przez ekstrapalację wzorów rozszerzalności, otrzymuje się stosunek $\frac{W'}{W}$ pomiędzy spójnością w stanie ciekłym i w stanie stałym, wskazany w trzeciej kolumnie. Nareszcie, czwarta kolumna podaje stosunek $\frac{R'}{R}$ elektrycznego oporu metalu w stanie ciekłym i w stanie stałym przy temperaturze topienia.

Liczby dwóch ostatnich kolumn odpowiadają sobie, w granicach błędów doświadczalnych.

Te błędy są dość znaczne. Naprzykład, dla rtęci stosunek oporów elektrycznych wynosi od 4 do 5, w tej samej serji pomiarów (Kamerlingh Onnes i Holst, 1914), w zależności, zapewne, od warunków krzepnięcia.

Tablica I. Zmiana spółośności i oporu elektrycznego przy krzepnięciu.

Metal	$\frac{\Delta V}{V} \% = \left\{ \begin{array}{l} \text{zmiana objętości} \\ \text{przy krzepnięciu} \end{array} \right.$	$\frac{W'}{W}$	$\frac{R'}{R} = \frac{\text{opór po stopieniu}}{\text{opór przed stopieniem}}$
Ag	-4,94 Roberts i Wrygthon, 1881	1,7	2,0 Northrup, 1914
Au	-5,17 Endo, 1923	1,8	2,3 " "
Cd	-5,46 Toepler, 1894	2,0	2,0 Vassura, 1892
Pb	-3,83 "	1,7	1,9 Northrup, 1914
Sn	-2,82 "	1,9	2,1 Vassura, 1892
Zn	-7,10 "	2,2	2,2 Northrup, 1914
Hg	-5,10 Grunmach, 1902	3,8	4,1 Cailletet i Bouty, 1885
Cs	- 2,32 Hackspill, 1913.	1,3	1,7 Guntz i Broniewski, 1909
K	-2,90 Hagen, 1882.	1,4	1,4 Bernini. 1904
Na	-2,50 "	1,4	1,3 " "
Rb	-2,28 Hackspill, 1913	1,2	1,6 Guntz i Broniewski, 1909.
Bi	+ 3,36 Toepler, 1894	-	0,48 Northrup, 1914
Ga	+ 1,85 Berthelot, 1878.	-	0,49 Guntz i Broniewski, 1909
Sb	+ 1,47 Toepler, 1894	-	0,78 Northrup, 1914

Zmiana spółośności cezu i rubidu, przy topieniu, wydaje się mniejszą aniżeli odpowiednia zmiana oporu elektrycznego. Spowodowane to zostało, zapewne, przez własność obu tych metali rozpuszczania swych własnych tlenków. Rozszerza to obręb krzepnięcia do kilkudziesięciu stopni, tak że przy temperaturze likwidusu zaobserwowana zostaje tylko część odnośnego zjawiska. Takie zanieczyszczenie metalu bardziej daje się we znaki przy pomiarach rozszerzalności, robionych w oleju wazelinowym, niż przy pomiarach oporu, które można skutecznie w próżni.

Metale, uwzględnione w tablicy I, mogą być podzielone na cztery grupy. W pierwszej (Ag, Au, Cd, Pb, Sn, Zn), opór elektryczny podwaja się przy topieniu. Opór ten wzrasta czterokrotnie dla rtęci, stanowiącej grupę drugą. U metali alkalicznych, opór elektryczny i spółośność wzrastają w stosunku zbliżonym do 3:2. Nareszcie, dla metali kurczących się przy topieniu (Bi, Ga, Sb) i tworzących czwartą grupę, obliczenie spółośności jest utrudnione przez ewentualną zmianę skupienia mogącą zajść przy topieniu. Tak więc, objętość atomowa bizmutu wzrasta pomiędzy zerem

bezwzględne i temperaturą topienia o blisko $0,4 \text{ cm}^3$, zaś zmniejsza się przy topieniu o $0,7 \text{ cm}^3$, co z trudnością tylko udało by się wyjaśnić nie przyjmując dysocjacji wieloatomowej drobin bismutu przy topieniu.

Wzór na rozszerzalność.

Ażeby porównać spólbjętość z oporem elektrycznym, w zależności od temperatury, posługiwać się można empirycznymi wzorami na rozszerzalność.

Przestrzeń wolna pomiędzy drobinami, przy temperaturze bezwzględnej T , wyrażona być może wtedy przez wzór

$$W_T = 3 \int_0^T \alpha_T dT \quad (1)$$

gdzie α_T jest współczynnikiem rozszerzalności danego metalu przy temperaturze T .

Ten sposób obliczania ma niewłaściwą stronę, że pozwala na pewną dowolność przy wyborze doświadczalnego wzoru na rozszerzalność. Pod tym względem, wzór teoretyczny, nawet niedoskonały, ma wyższość, że daje obiektywną podstawę do porównania surowych wartości doświadczalnych zarówno dla rozszerzalności, jak i dla oporu elektrycznego.

Ażeby przedstawić, za pomocą wzoru teoretycznego, zmianę spólbjętości, będziemy musieli zrobić dwa założenia hipotetyczne o rodzaju i działaniu sił międzycząsteczkowych.

Założymy więc, w pierwszym rzędzie,

$$\alpha_T \Sigma p = \text{const} \quad (2)$$

gdzie α_T ma takie same znaczenie jak we wzorze (1), zaś Σp oznacza sumę sił międzycząsteczkowych. Energia, pochłonięta przez rozszerzenie się metalu ogrzanego o 1° , uważana więc jest za niezależną od temperatury.

Następnie zakładamy

$$\Sigma p = P - aT \quad (3)$$

co oznacza, że na sumę sił międzycząsteczkowych składa się siła P , powodująca spistość ciała stałego, oraz siła aT , spowodowana przez ruch cieplny cząsteczek. Siła, powodująca spistość, w sta-

bym tylko stopniu zależna jest od objętości i może być, w pierwszym przybliżeniu, uważana za stałą, natomiast siła, spowodowana przez ruch cieplny, musi być uważana za proporcjonalną do temperatury bezwzględnej, jak to widzimy w gazach, gdzie $P=0$.

Wzory (2) i (3) dają na współczynnik rozszerzalności

$$\alpha_T = \frac{\text{const}}{\frac{P}{a} - T} \quad (4)$$

Zastępując, we wzorze (1), wyraz α_T przez ten wzór (4), otrzymamy, po zcałkowaniu,

$$W_T = \lg \left(1 - \frac{T}{\frac{P}{a}} \right) \cdot \text{const} \quad (5)$$

Stosunek $\frac{P}{a}$ zależy od natury metalu. Ażeby wyznaczyć jego wartość porównywać będziemy współczynniki rozszerzalności α_F i α_{-273} , otrzymane przez ekstrapolację wzorów empirycznych aż do bezwzględnej temperatury topienia F i do zera bezwzględnego ($t = -273$). Wartości α_F i α_{-273} , otrzymane przez ekstrapolację, mają na celu wskazanie charakteru doświadczalnego wzoru, w obrębie dla którego został ustalony, lecz mogą nie odpowiadać rzeczywistym wielkościom współczynników przy tych temperaturach, o ile przebieg rozszerzalności się zmienia z jakiegokolwiek przyczyny.

Ze wzoru (4) otrzymujemy

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_{-273}} = \frac{P}{P - aF} \quad \text{skąd} \quad \frac{P}{a} = \frac{F}{1 - \frac{\alpha_{-273}}{\alpha_F}} \quad (6)$$

W tablicy II, pierwsza kolumna wskazuje metal, dla którego wprowadzone zostały wzory na rozszerzalność, podane w trzeciej kolumnie. Granicę stosowalności tych wzorów podaje druga kolumna. Piąta kolumna daje wartości na współczynnik rozszerzalności przy temperaturze topienia, wskazanej w kolumnie czwartej. Kolumna szusta podaje wartości na współczynnik rozszerzalności przy zerze bezwzględnym. W kolumnie ostatniej, wskazany został, dla wartości średnich, poszukiwany stosunek obu współczynników.

Tablica II. Spółczynniki rozszerzalności.

Metal	Temperatura badań	$\alpha_t = \text{spółcz. rozszerz.} \times 10^5$	F—273°	α_F	α_{-273}	$\frac{\alpha_F}{\alpha_{-273}}$
Ag	0—70	1921+1,47 (t—40) Fizeau, 1869.	960	3273	1461	2,01
	0—750	1827+0,96 Holborn i Day, 1901		2749	1275	
	<i>Średnia</i>			3011	1494	
Al	10—70	2313+2,29 (t—40) Fizeau, 1869.	657	3726	1596	2,04
	0—100	2204,6+2,12 t Tütton, 1898		3597	1626	
	0—610	2353,6+1,41 t Dittenberger, 1902		3280	1969	
<i>Średnia</i>		3534	1730	2,04		
Au	10—70	1443+0,83 (t—40) Fizeau, 1869	1065	2294	1183	1,94
Cd	10—70	3069+3,26 (t—40)	320	3982	2049	1,94
Cu	0—372	1658+1,2 t Dulong i Petit, 1817	1083	2958	1330	2,02
	0—1000	1650+0,7 t Fizeau—Le Chatelier, 1889		2408	1459	
	—103 do 100	1665+1,45 t Zakrzewski, 1890		3235	1269	
	0—625	1670+0,81 t Dittenberger, 1902.		2547	1449	
<i>Średnia</i>		2787	1377	2,02		
Ir	20—1750	669,7+0,232 t Holborn i Valentiner, 1907	2203	1181	606	1,95
K	0—50	8023+12 t Hagen, 1883	62	8767	4747	1,85
Pd	0—1000	1167+0,437 t Holborn i Day, 1901	1542	1841	1048	1,97
	16—100	1161,2+0,646 t Scheel, 1904		2157	985	
	<i>Średnia</i>			1999	1017	
Pt	0—312	868+0,32 t Dulong i Petit, 1817	1750	1428	781	2,06
	0—100	851+0,70 t Matthiessen, 1867		2076	660	
	0—80	890,1+0,242 t Benoit, 1889		1314	824	
	0—1000	879+0,49 t Fizeau—Le Chatelier, 1889		1755	745	
	0—1000	886,8+0,2648 t Holborn i Day, 1901.		1350	815	
	16—100	880,6+0,390 t Scheel, 1904		1563	774	
<i>Średnia</i>		1581	767	2,06		
Pb	10—70	2924+2,39 (t—40) Fizeau, 1869	327	3593	2176	1,51
	0—100	2726+1,48 (t—40) Matthiessen, 1862.		3210	2322	
	<i>Średnia</i>			3401	2249	
Ni α	8—122	1248+1,48 t Tütton, 1900.	1452	3397	844	4,7
	0—325	1280+1,93 t Harrison, 1904		4082	753	
	<i>Srednia</i>			3740	798	
Ni β	376—1000	1346+0,663 t Holborn i Day, 1901	1452	2309	1165	1,98

Widzimy, że dla znacznej ilości metali, uwzględnionych w tablicy II, wartość stosunku $\alpha_F : \alpha_{-273}$ zbliża się znacznie do 2, wobec czego otrzymujemy z równania (6)

$$\frac{P}{a} = 2F$$

Dla ołowiu, poszukiwany stosunek obu współczynników rozszerzalności wynosi tylko 1,5, skąd otrzymujemy $P : a = 3F$.

Dla metali z grupy żelaza (Fe, Co, Ni), wzory na rozszerzalność, ustalone w obrębie fero magnetyzmu, dają na stosunek obu współczynników liczby znacznie większe, zbliżone do 5, skąd $P : a = 1,25 F$. Natomiast, po przemianie magnetycznej, metale te zbliżają się do pierwszej grupy, jak to można widzieć na przykładzie niklu β , gdy się stał paramagnetycznym powyżej 370° .

Osobne miejsce zajmują metale, których rozszerzalność jest niejednakową, zależnie od kierunku osi krystalicznych (Bi, Sb), lub których współczynnik rozszerzalności może przybierać wartości ujemne poniżej pewnej temperatury (As, In, Te, Tl).

Wzór (5) przybiera więc postać ogólną

$$W_T = \lg \left(1 - \frac{T}{kF} \right) \cdot \text{const} \quad (7)$$

przy której możemy założyć $k = 2$ dla większości metali, $k = 3$ dla ołowiu i $k = 1,25$ dla metali grupy żelaza, w obrębie ich fero-magnetyzmu.

Porównanie z dawnym wzorem.

W poprzednich moich pracach ¹⁾, już dość dawnych, ustaliłem dla zmiany spółobjętości wzór

$$W'_T = \left(2 + \frac{T}{k'F} \right) \frac{T}{k'F} \cdot \text{const} \quad (8)$$

gdzie współczynnik k' przybierał dla trzech grup metali, poprzednio wzmiankowanych, wartości: $k' = 1$, $k' = 2$ i $k' = 0,25$.

Wzór ten został otrzymany przez uogólnienie wzorów doświadczalnych. Miał on więc tę zaletę, że przedstawiał rozsze-

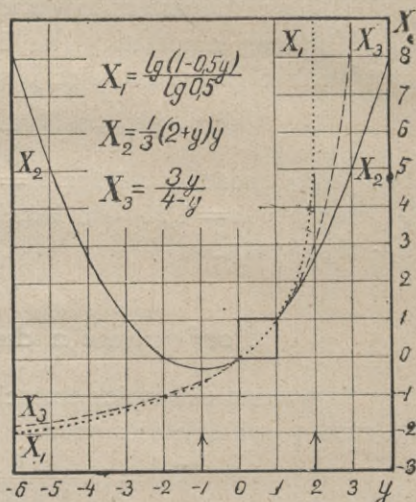
¹⁾ W. Bronlewski, Journal de Chim. phys. 4—285—1906; 5—57, 609—1907; Prace mat. fiz. 18—171—1907; 19—77—1908.

rzalność za pomocą funkcji parabolicznej, zazwyczaj stosowanej we wzorach empirycznych, co znacznie ułatwiało przemianę i porównanie odnośnych wzorów.

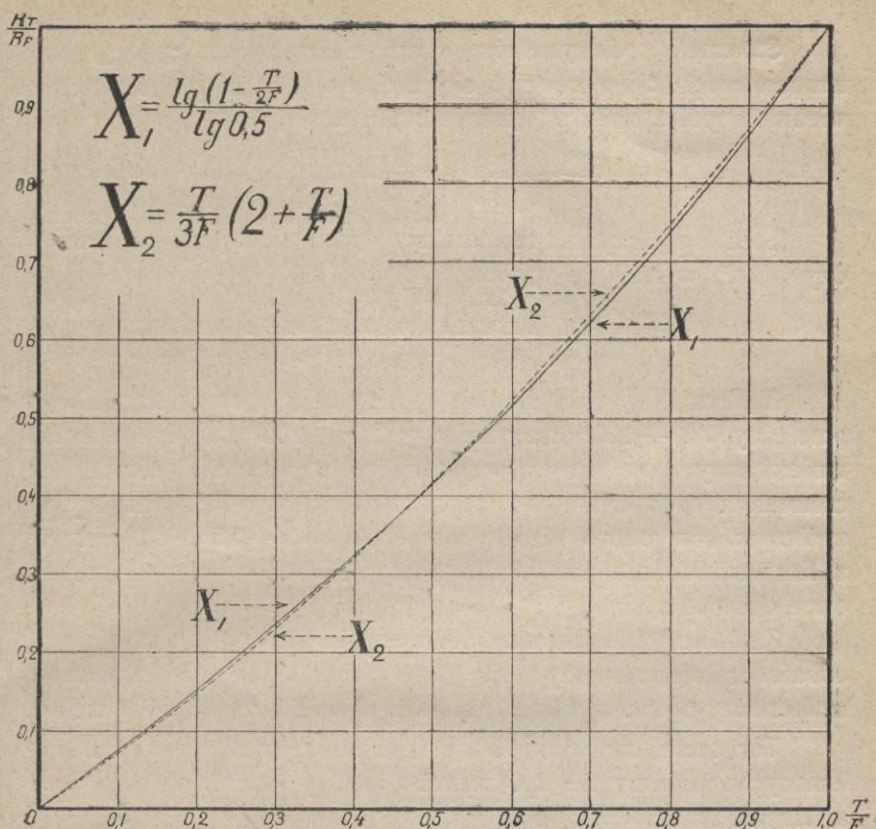
Nie wydało mi się, natomiast, możliwym ustalenie prawdopodobnego układu sił, pod wpływem których rozszerzalność przybrała by charakter funkcji parabolicznej. Uważałem więc za właściwe podjąć ponownie to zagadnienie i określić charakter funkcji, odpowiadającej rozszerzalności, przez ustalenie możliwego układu sił powodujących rozszerzalność.

Pomimo bardzo odrębnego charakteru, oba wzory mają przebieg podobny, w granicach dla nas ważnych, jak to wykazuje rys. 1, gdzie, na osi odciętych (y), temperatura odniesiona została do bezwzględnej temperatury topienia, zaś, na osi rzędnych (x), spółośność odniesiona została do swej wartości przy temperaturze topienia.

Wszystkie krzywe, przedstawione na rys. 1, odpowiadają pierwszej grupie metali. Krzywa x_1 odnosi się do funkcji logarytmowej, x_2 —do funkcji parabolicznej, zaś x_3 odnosi się do funkcji hiperbolicznej, łatwo obliczalnej, lecz mniej od poprzednich dokładnej. Widzimy, że w granicach dla nas ważnych, w których spółośność zmieniają się od 0 do 1, czyli od zera bezwzględnej do temperatury topienia, wszystkie trzy funkcje znacznie się zbliżają. Obręben, dwudziestokrotnie powiększony, przedstawia rys. 2, gdzie widzimy, że krzywe x_1 i x_2 przecinają się w trzech punktach ($y=0$; $y=0,4564$; $y=1$) i nie odchylają się od siebie ponad 0,01.



Rys. 1. Krzywe przedstawiające zmiany spółośności z temperaturą (znacznie ekstrapolowane).



Rys. 2. Krzywe przedstawiające zmianę spółośności pomiędzy zerem bezwzględnym i temperaturą topienia.

Opór elektryczny.

Przyjmując, że opór elektryczny metali zmienia się, z temperaturą, proporcjonalnie do spółośności, otrzymamy z wzoru (7) dla $k=2$

$$R_t = R_0 \frac{\lg(1 - \frac{T}{2F})}{\lg(1 - \frac{273}{2F})} \quad (9)$$

gdzie R_t i R_0 przedstawiają opór elektryczny przy bezwzględnej temperaturze T i 273; czyli przy t° i 0° termometru Celsjusza.

Stosunek współczynników oporu elektrycznego γ_t i γ_0 przy temperaturach t i 0 równać się będzie wtedy stosunkowi odpowiednich współczynników rozszerzalności α_t i α_0

$$\frac{\gamma_t}{\gamma_0} = \frac{\alpha_t}{\alpha_0} = \frac{2F - 273}{2F - T} \quad (10)$$

Średni współczynnik temperatury oporu elektrycznego, pomiędzy 0 i t^0 , wyraża się wzorem

$$\gamma_{t-0} = \frac{\lg(2F - 273) - \lg(2F - T)}{\lg 2F - \lg(2F - 273)} \cdot \frac{1}{T - 273} \quad (11)$$

Tablica III podaje średnie współczynniki oporu elektrycznego pomiędzy 0 i $+100^0$ oraz pomiędzy 0 i -100^0 dla szeregu metali umieszczonych według ich wzrastającej temperatury topienia. Dla czterech z tych metali, topiących się poniżej 100^0 , pierwszy ze współczynników odnosi się do temperatur 0 i $+25^0$. Równoległe z liczbami obliczonymi według wzoru (II) umieszczone zostały dane doświadczalne.

Zarówno dla wartości obliczonych, jak i dla znalezionych doświadczalnie, zauważyć się daje zmniejszenie współczynników temperatury oporu w miarę wzrastania temperatury topienia metali.

Tak samo, zarówno dla wartości obliczonych, jak i dla znalezionych, widzimy że współczynnik zmiany oporu wzrasta wraz z temperaturą ciała.

Gdy obliczona wartość większa jest od znalezionej, można zawsze mieć nadzieję że się osiągnie lepszą zgodność przy dokładniejszym oczyszczeniu metalu. Nie można się tego spodziewać, gdy znaleziony współczynnik temperatury okazuje się większym od obliczonego w granicach przekraczających ewentualne błędy pomiarowe.

Zwłaszcza, dla współczynnika temperatury pomiędzy 0 i -100^0 zauważyć można kilka wypadków tego rodzaju rozbieżności, mianowicie dla litu, miedzi i rodu.

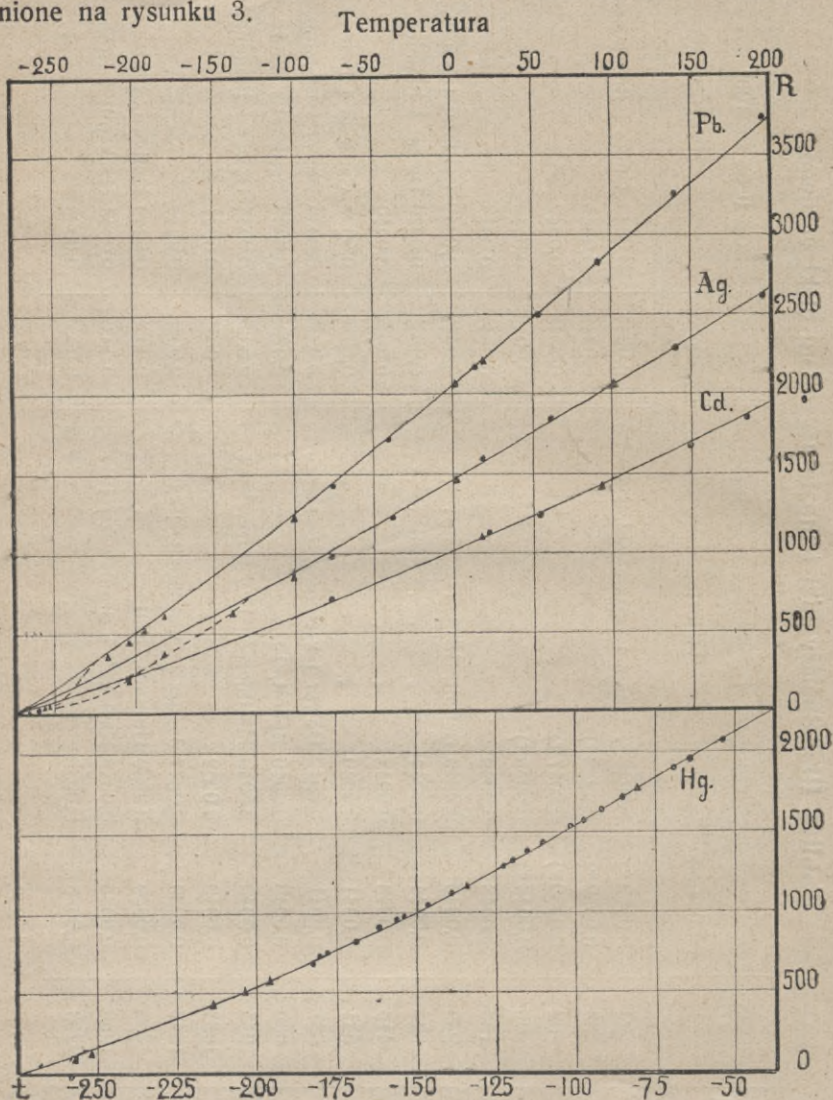
Lecz, w przeważnej większości wypadków, zgodność pomiędzy wartościami obliczonymi i znalezionymi wydaje się zupełnie zadowalająca, zwłaszcza, gdy się uwzględni ewentualne błędy pochodzące z pomiarów lub z zanieczyszczeń.

Tablica III. Spółczynniki temperatury oporu elektrycznego.

Metal	T—273 ⁰	Od 0 do + 100 ⁰		Od 0 do — 100 ⁰	
		Obliczzone	Znalezione	Obliczzone	Znalezione
Cs	28	0,0052 *)	0,0048 *) Guntz i Broniewski, 1909	0,0044	0,0043 Guntz i Broniewski, 1909
Rb	38	0,0052 *)	0,0052 *)	0,0044	0,0045
K	62	0,0050 *)	0,0047 *)	0,0043	0,0042
Na	96	0,0048 *)	0,0048 *)	0,0042	0,0043
Li	186	0,0048	0,0049	0,0041	0,0047
Sn	232	0,0046	0,0046 Benoit, 1873	0,0040	0,0042 Cailletet i Bouty, 1885
Cd	320	0,0044	0,0044	0,0040	0,0040 Dewar i Fleming, 1892
Zn	418	0,0043	0,0043	0,0039	0,0040
Mg	651	0,0041	0,0040	0,0039	0,0039 Cailletet i Bouty, 1885
Al	657	0,0041	0,0042 Dewar i Fleming, 1892	0,0039	0,0039 Dewar i Fleming, 1892
Ag	960	0,0040	0,0040 Benoit, 1873	0,0038	0,0039 Cailletet i Bouty, 1885
Au	1065	0,0040	0,0040 Matthiessen i v. Bose, 1862	0,0038	0,0038 Dewar i Fleming, 1892
Cu	1083	0,0040	0,0042	0,0038	0,0041
Pd	1542	0,0039	0,0037 Jaeger i Disselhorst, 1900	0,0038	0,0038
Pt	1750	0,0039	0,0039 Holborn, 1901	0,0038	0,0040 Holborn, 1901
Rh	1950	0,0038	0,0040 Hackspill i Broniewski, 1911	0,0037	0,0044 Hackspill i Broniewski, 1911
Ir	2203	0,0038	0,0036	0,0037	0,0038

*) Od 0 do + 25⁰.

Zmiana oporu elektrycznego z temperaturą została porównana z wartościami obliczonymi na podstawie wzoru (9) na przykładzie kadmu, srebra i rtęci. Tablica IV podaje odnośne liczby unaocznione na rysunku 3.



Rys. 3. Zmiana elektrycznego oporu ołowiu, srebra, kadmu i rtęci.

Tablica IV. Zmiana elektrycznego oporu kadmu, srebra, rtęci i ołowiu.

t	R _t oblicz.	R' _t znalez.	Autor	R' _t -R _t 0,01 R ₀	t	R _t oblicz.	R' _t znalez.	Autor	R' _t -R _t 0,01 R ₀
Kadm. F = 595; R ₀ = 1002,3; R _t = 8821,98 [3,0740847 - lg (913 - t)]									
182,2	1855,2	1836,7	DiF ¹⁾	-1,8	-44,3	820,8	828,6	DiF ¹⁾	+0,8
148,7	1683,4	1673,1	"	-1,0	-78,0	688,2	694,5	"	+0,6
91,1	1405,1	1374,3	"	-2,1	-183,0	302,4	295,2	"	-0,8
52,0	1227,0	1213,6	"	-1,3	-201,2	239,3	222,6	KiH ²⁾	-1,7
18,8	1082,0	1098,0	"	+1,6	-252,9	65,5	20,6	"	-4,5
12,8	1056,4	1052,9	"	-0,3	-258,3	47,8	5,4	"	-4,2
1,0	1006,5	1006,4	"	+0	-268,9	13,3	4,5	"	-0,9
Srebro. F = 1234; R ₀ = 1452; R _t = 28834,64 [3,3923452 - lg (2195 - t)]									
192,1	2614,9	2608,4	DiF ¹⁾	-0,4	-78	1086,0	1021,3	DiF ¹⁾	-4,4
137,2	2276,3	2273,6	"	-0,2	-103,8	889,4	852,7	KiC ³⁾	-2,5
98,2	2041,2	2062,2	"	-1,4	-139,9	694,3	635,4	"	-4,0
60,0	1815,0	1836,2	"	+1,4	-183,0	465,2	389,7	DiF ¹⁾	-5,1
18,3	1572,8	1588,1	"	+1,0	-195,2	401,1	289,2	KiC ³⁾	-7,6
18,2	1572,3	1572,7	"	±	-204,7	354,3	228,0	"	-8,6
17,5	1566,8	1570,6	"	+ 3	-252,9	102,4	13,1	"	-6,1
0,65	1471,6	1470,8	"	±	-259,2	70,2	10,1	"	-4,1
Rtęć. F = 234; R ₀ = R ₋₅₀ = 2130; R _t = 7577,91 [2,6702459 - lg (195 - t)]									
-50,3	2129	2127	DiF ⁴⁾	-0,1	-140,5	1097	1120	KiH ¹⁾	+1,1
-55,1	2065	2063	"	-0,1	-147,5	1029	1057	"	+1,3
-60,5	1995	2000	"	+0,2	-154,4	963	987	"	+1,1
-64,4	1948	1937	"	-0,5	-157,4	935	962	"	+1,3
-69,8	1877	1874	"	-0,1	-161,7	895	912	"	+0,8
-75,4	1808	1810	"	+0,1	-170,2	817	810	"	-0,3
-80,9	1742	1746	"	+0,2	-177,6	751	760	"	+0,4
-86,6	1674	1683	"	+0,4	-181,3	719	735	"	+0,8
-92,1	1611	1620	"	+0,4	-182,8	708	716	"	+0,4
-98,4	1539	1556	"	+0,7	-183,3	701	697	"	-0,2
-102,7	1491	1506	"	+0,8	-197,9	577	582	KiC ³⁾	+0,3
-111,1	1399	1417	"	+0,7	-205,0	517	522	"	+0,2
-116,1	1346	1367	"	+1,0	-215,3	433	436	"	+0,1
-121,0	1294	1316	"	+1,1	-252,9	145	122	"	-1,1
-124,3	1260	1278	"	+0,8	-258,8	102	73	"	-1,3
-134,4	1158	1177	"	+0,9					
Ołów. F = 600; R ₀ = 2038; R _t = 28530,03 [3,2552725 - lg (1527 - t)]									
196,1	3715,4	3764,0	DiF ¹⁾	+2,4	-103,6	1224,7	1213,6	KiC ³⁾	-0,5
142,7	3253,5	3278,8	"	+1,2	-183,0	635,5	602,9	DiF ¹⁾	-0,6
90,45	2794,6	2797,1	"	+0,1	-195,2	542,9	514,7	KiC ³⁾	-1,6
53,50	2475,7	2478,1	"	+0,1	-204,5	480,7	443,1	"	-1,8
18,65	2190,3	2195,9	"	+0,3	-216,6	394,5	349,1	"	-2,2
12,65	2141,1	2141,3	"	+0,0	-252,8	139,8	61,8	"	-3,8
1,0	2046,1	2043,3	"	-0,1	-255,1	123,8	47,2	"	-3,8
-42,8	1695,5	1686,8	"	-0,4	-258,7	98,8	26,7	"	-3,8
-78,0	1420,7	1405,8	"	-0,7					

1) Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5) — 36 — 271 — 1893.

2) Kamerlingh Onnes i Holst, Comm. Phys. Lab. Leiden, № 142 (1914).

3) Kamerlingh Onnes i Clay, Comm. Phys. Lab. Leiden, № 99 (1907).

4) Dewar i Fleming, Proc. Roy. Soc. 60 — 76 — 1896/97.

Dla kadmu i dla rtęci widzimy zupełnie zadawalającą zgodność pomiędzy obliczonymi i znalezionymi wartościami.

Natomiast, dla srebra, spadek, oporu elektrycznego, poniżej -100° , okazuje się znaczniejszy od przewidzianego przez wzór, jak to wskazuje kropkowana część krzywej. Mamy więc tu do czynienia ze zjawiskiem już zauważonym przy niskich temperaturach dla współczynnika temperatury litu, miedzi i rodu. W jednym z następných rozdziałów wrócimy do tego zjawiska by, w miarę możliwości, dać jego tłumaczenie.

Zmiana współczynnika rozszerzalności ołowiu jest, jak wiemy (tabl. II), powolniejsza aniżeli u innych metali. Analogicznie zachowuje się opór elektryczny, który może być wyrażony przez wzór (9) gdy wartość F poprzedza współczynnik 3 wyprowadzony dla ołowiu. Tablica IV podaje obliczenia i pomiary odnoszące się do ołowiu i przedstawione na rys. 3. Zgodność pomiarów z obliczeniami okazuje się zadawalającą aż do temperatury -220° przy której rozpoczyna się silniejszy spadek oporu elektrycznego.

Dla metali z grupy żelaza (Fe, Co, Ni), zmiana rozszerzalności w stanie fero-magnetycznym jest, jak wiemy, szybszą aniżeli dla metali poprzednio uwzględnianých (tablica II). Zmiana oporu elektrycznego też jest stosunkowo szybszą i przewyższa nawet wartości obliczone na podstawie wzoru (9) gdy się w nim poprzedza F przez odpowiedni współczynnik 1,25. Tak więc, rząd wielkości współczynników temperatury oporu elektrycznego, obliczonych pomiędzy 0 i $+100^{\circ}$, odpowiada 0,004, gdy pomiary dają na odnośny współczynnik temperatury wartości zbliżone do 0,006.

Można wytłumaczyć to zjawisko przyjmując że wieloatomowa cząsteczka tych metali, w stanie α , dysocjuje się w pewnym obrębie temperatur. Przestrzeń wolna pomiędzy atomami zamienia się, w ten sposób, na przestrzeń wolną pomiędzy cząsteczkami powodując znaczniejszy od rozszerzalności wzrost oporu elektrycznego. Hipoteza ta tłumaczy również fakt, że skurcz żelaza przy przejściu z odmiany β w γ nie przejawia się na krzywej oporu elektrycznego.

Wieloatomowość cząsteczki metali grupy żelaza, w odmianie α , potwierdza się pośrednio przez to, że metale te, rozpuszczone w rtęci jako jednoatomowe i oddzielone od niej następnie przez dystylację w próżni, poniżej 250° , zjawiają się w postaci niestałej

która zamienia się na stałą przy wydzieleniu ciepła. Normalny stan skupienia nie zostaje więc osiągnięty w tych warunkach (Guntz, 1896).

Nareszcie metale, o rozszerzalności zawilej, zaliczone do czwartej grupy (In, Bi, Tl, As, Sb), nie stosują się bynajmniej, przy zmianie oporu elektrycznego, do wzoru który można by wyprowadzić na podstawie ich rozszerzalności. Zmiana ich oporu elektrycznego może być wyrażona przez wzór (9) z taką samą dokładnością, jak i dla metali pierwszej grupy.

Tak więc otrzymuje się liczby następujące na współczynnik temperatury oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100°.

	F—273°	γ_{0-100} obliczony	γ_{0-100} znalezione
In	176°	0,0048	0,0047 (Ehrhardt, 1884)
Bi	268°	0,0045	0,0045 E. van Aubel, 1891)
Tl	290°	0,0045	0,0045 (Benoit, 1873)
As	550°	0,0042	0,0043 (Matthiessen i v. Bose, 1862)
Sb	630°	0,0041	0,0042 (Matthiessen i v. Bose 1862)

Taki stan rzeczy może być tłumaczony przez założenie, że metale czwartej grupy są wieloatomowe i że zawilość rozszerzalności powodowana jest przez zmianę przestrzeni wolnej pomiędzy atomami tworzącymi cząsteczkę, co nie wpływa na zmianę oporu elektrycznego. Natomiast, zmiana przestrzeni wolnej pomiędzy cząsteczkami odbywa się na tej samej podstawie, jak i u metali pierwszej grupy.

Hipoteza wieloatomowości tych metali potwierdzona jest przez badania nad gęstością ich pary. Tak więc, w pobliżu 1600° znaleziono Tl_2 , As_2 i Sb_2 gdy bizmut daje w tych warunkach liczby pośrednie pomiędzy Bi_1 i Bi_2 (Biltz i V. Meyer, 1889).

Związki chemiczne w stopach.

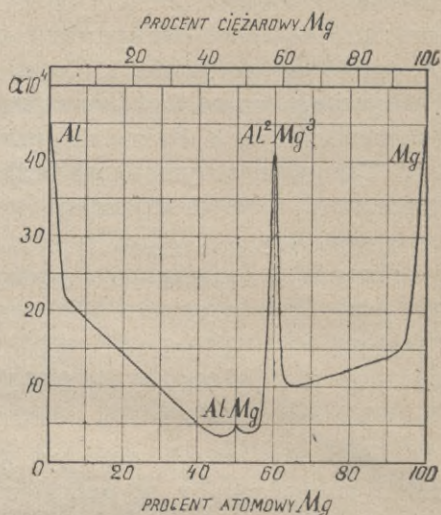
Związki chemiczne w stopach podobne są do metali pod wielu względami. Ich własności fizyczne są niezależne od własności metali z których się składają i, podobnie jak metale czyste, mogą one tworzyć ze swymi sąsiednimi składnikami czy to roztwory stałe, czy to mieszaniny.

Pod względem zmiany oporu elektrycznego zbliżają się również, częstokroć, związki chemiczne do metali, jak to wykazuje rys. 4 na przykładzie współczynnika temperatury oporu elektrycznego związku $Al_2 Mg_3$.

Natomiast, drugi związek chemiczny w tych stopach, $AlMg$, wykazuje znacznie niższy współczynnik temperatury, nieznacznie tylko przewyższający minimum wykresu.

Nie jest więc łatwym rozstrzygnąć obecnie, czy niski współczynnik temperatury rzeczywiście odpowiada niektórym związkom chemicznym, zmniejszając ich podobieństwo do metali, czy też raczej spowodowany jest przez zanieczyszczenie.

To ostatnie przypuszczenie wydaje się dość prawdopodobnym wobec tego, że na związki chemiczne wpływ mają nie tylko zanieczyszczenia zawarte w metalach, z których się związek chemiczny składa, ale i nadmiar każdego z tych metali działa jak zanieczyszczenie i może znacznie obniżyć zarówno przewodnictwo elektryczne, jak i współczynnik temperatury takiego związku.



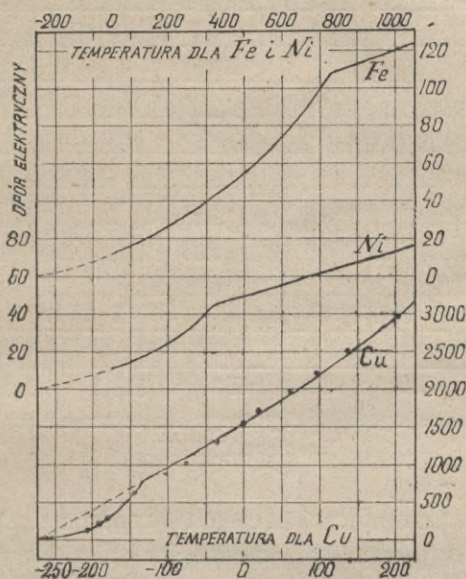
Rys. 4. Współczynnik temperatury oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100^o stopów glinu z magnezem (Broniewski, 1911).

Przy niskich temperaturach.

Widzieliśmy już, że opór elektryczny niektórych metali, jak miedź, lit, rod i srebro spada przy niskich temperaturach znacznie bardziej, aniżeli to przewiduje ustalony wzór.

Również i opór elektryczny metali fero-magnetycznych zmienia się, aż do ich punktu przełomowego, szybciej, aniżeli to przewiduje ustalony dla nich wzór.

Charakter obu tych zjawisk jest dość podobny, jak to widać na rys. 5, zapożyczonym z mej dawniejszej pracy na ten temat (l. cit, 1907).



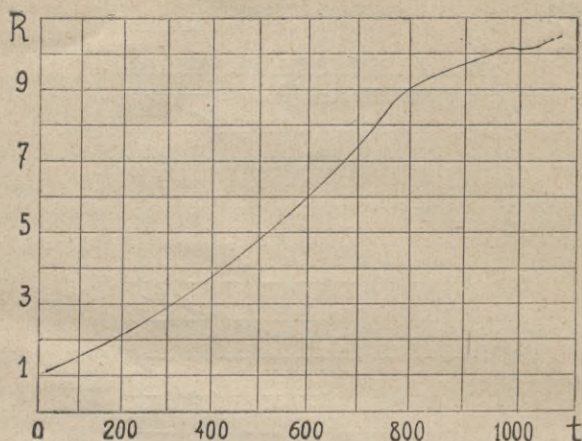
Rys. 5. Zmiana oporu elektrycznego dla żelaza, według Morrisa (1897), dla niklu, według Le Chateliera (1890) i dla miedzi, według Dewara i Fleminga (1893), Dewara (1901) i Wróblewskiego (1885).

Analogia pomiędzy krzywą oporu elektrycznego dla miedzi i dla żelaza uwydatnia się jeszcze bardziej gdy się odniesiemy do wykresu bardziej dokładnego, otrzymanego przez fotograficzne rejestrowanie zmiany oporu żelaza elektrolitycznego.

Zmiana kierunku krzywej uwydatnia się tu mniej gwałtownie i rozciąga się pomiędzy 770° i 930°. W tym właśnie zakresie temperatur przyjmuje się istnienie żelaza β , które, według znanej teorii Benediksa (1912), ma być tylko roztworem stałym dwóch odrębnych odmian alotropowych, mianowicie żelaza α i żelaza γ .

Gdy wynikiem przemiany alotropowej jest roztwór stały, czyli jedna faza, układ jest jednozmienny i przemiana może się odbywać w pewnym obrębie temperatur. Jedynie, w razie obec-

ności dwóch faz, przemiana odbywać się musi przy stałej temperaturze, z powodu niezmienności układu.



Rys. 6. Zmiana oporu elektrycznego dla żelaza elektrolitycznego (Broniewski, 1913).

Możliwym jest więc założenie, że znaczna ilość metali ulega przy niskich temperaturach przemianie, jaka zachodzi w żelazie i w niklu przy temperaturze wyższej. Przemiana ta może być stopniową lub natychmiastową, zależnie od tego, czy obie odmiany alotropowe posiadają, lub nie, zdolność wzajemnego rozpuszczania się.

Hipoteza ta, wystarczająca do wytłomaczenia zmiany charakteru krzywych oporu elektrycznego przy niskich temperaturach, została następnie wznowiona przez p. Duclaux (1912) i przez p. Benedicksa (1913). Nie pozostaje ona, o ile można sądzić, w sprzeczności ze zmianą innych fizycznych własności metali w tym samym obrębie temperatur.

Pod względem rozszerzalności, metale grupy żelaza nie zachowują się jednolicie podczas przejścia przez punkt przełomowy.

Przy oziębianiu, żelazo wykazuje wzrost długości, o jakie 0,2%, w punkcie przełomowym, gdyż gęstość żelaza γ jest większa od gęstości żelaza β . W wypadku stopniowej i częściowej przemiany, okazałoby się względne zmniejszenie współczynnika rozszerzalności.

Natomiast, nikiel α ma taką samą gęstość jak i nikiel β , tak, że nie zachodzi żadna nieciągłość przy przejściu punktu przelomowego. Lecz, jak wiemy, współczynnik rozszerzalności niklu β , mniejszy jest niż u niklu α , wobec czego przejście przez punkt przelomowy, przy oziębianiu, ujawnia się przez słaby wzrost współczynnika rozszerzalności.

Metale, których opór elektryczny wykazuje anormalny spadek przy niskich temperaturach, wykazują też anormalne zmniejszenie się współczynnika rozszerzalności w tych samych granicach (Ayres, 1905; Scheel, 1907). Porównanie z normalnym spadkiem współczynnika rozszerzalności z temperaturą, ten anormalny spadek mógłby odpowiadać zwiększeniu objętości, spowodowanemu stopniową i częściową przemianą równoległą ze zwykłym, przy oziębianiu, skurczem. Hipotetyczny ten wzrost wymiarów mógłby wynosić aż do temperatury ciekłego powietrza

0,015% dla srebra; 0,010% dla platyny;

0,055% „ glinu; 0,016% „ paladu.

Istnieje też pewna analogia pomiędzy ciepłem właściwym żelaza i odnośnych metali.

W pobliżu 650°, a więc poniżej punktu przelomowego żelaza, jego ciepło właściwe atomowe wynosi blisko 11. Obniża się ono do połowy tej wielkości przy temperaturze zwykłej.

Dla miedzi, ciepło właściwe atomowe zbliżone jest do 6, przy temperaturze zwykłej, lecz obniża się prawie do połowy przy temperaturze ciekłego powietrza, szybko spadając i nadal.

Natomiast, dla ołowiu i kadmu, w oporze elektrycznym których nie widać żadnych anomalii, aż do temperatury ciekłego powietrza, spadek ciepła właściwego, aż do tej temperatury, jest znacznie mniejszy niż dla miedzi, gdyż wynosi zaledwie dziesiątek procentów (Behn, 1900). Tylko poniżej 220°, gdy się daje zauważyć dla ołowiu anomalja oporu elektrycznego, zaczyna jego ciepło właściwe również szybko maleć (Keesom i Kamerlingh Onnes, 1914).

Krzywe zdolności termoelektrycznej wykazują przemiany żelaza przez nader wyraźne punkty załamania (Broniewski, 1913). Punkty załamania mogą również być stwierdzone na krzywych zdolności termoelektrycznej niektórych metali przy niskich tempe-

raturach. Naprzykład, w pobliżu — 100° zauważyć się daje punkt załamania dla platyny, przy — 150° dla glinu i przy — 180° dla miedzi (Dewar i Fleming, 1895).

Anormalny spadek oporu elektrycznego niektórych metali przy niskich temperaturach, o którym tu była mowa, jest, o ile o tem obecnie można sądzić, zupełnie niezależny od zjawiska nad-przewodnictwa, którego najlepsze wyjaśnienie zostało, zdaniem moim, podane przez Benedicksa (1916).

Teorje elektronów.

Hipoteza, że edynym czynnikiem, wpływającym na zmianę oporu elektrycznego z temperaturą, jest przestrzeń wolna pomiędzy cząsteczkami, z trudnością tylko dałaby się pogodzić z teorią wolnych elektronów.

Znacznie łatwiej dałby się wyobrazić mechanizm uzmysławiający tę proporcjonalność, gdy się wychodzi z teorii elektronów związanych z cząsteczkami przez obrót dokoła nich.

Sir Oliwer Lodge¹⁾ obmyślił już w 1902 roku ogólne zarysy takiego mechanizmu przewodnictwa i nie sądzę bym lepiej potrafił oddać tę myśl, jak cytując dosłownie jego porównanie, równie obrazowe, jak ścisłe:

„Możliwe sposoby przewodnictwa, lub przesyłania elektryczności, są w liczbie trzech i mogą je nazwać kolejno metodą ptaka drapieżnego, kuli i łańcucha pożarnego.

„Metodę ptaka drapieżnego spotykamy w cieczech: znajdujemy ją w elektrolizie...

„Metoda kuli jest tą, która przysługuje gazom, jak to wynika z badań nad promieniami katodowymi...

„Metoda łańcucha pożarnego odpowiada przewodnictwu w ciałach stałych, gdzie atomy nie są zdolne zmieniać swe miejsce i mogą jedynie podawać sobie elektrony, jeśli wolno się tak wyrazić, z ręki do ręki; pochylają się one nieco, ażeby je otrzymać, w jednym kierunku, następnie w kierunku przeciwnym, by oddać

¹⁾ Odczyt wygłoszony 5 listopada 1902 r. w Institution of Electr. Eng Tom. francuskie, „Sur les électrons“, Paris, 1903.

sąsiadowi, powodując tym sposobem ów stan szczególny, który nazywamy ciepłem.

„Można zauważyć, że ruch ten, który pozwala na bieg elektronów, staje się tem mniej znacznym, im ciało staje się mniej zdolnem od tych nieregularnych zaburzeń, które stanowią ciepło. Być może, że to rozszerzalność i oddalenie cząsteczek albo też nieregularne uderzenia i zamieszanie opierają się łatwości przewodnictwa“.

Streszczenie.

1. Opór elektryczny metali jest, prawdopodobnie, funkcją kilku czynników, z których jeden tylko zmienia się z temperaturą. Jest to spółobjętość, czyli przestrzeń wolna pomiędzy cząsteczkami, zmienna proporcjonalnie do oporu elektrycznego.

2. Proporcjonalność ta może być sprawdzona przy topieniu pewnej ilości metali.

3. Charakter funkcji

$$W_T = R_T = \lg \left(1 - \frac{T}{kF} \right) \cdot \text{const}$$

służącej do wyrażenia zmiany spółobjętości (W_T) i zmiany oporu elektrycznego (R_T) z temperaturą, został ustalony na podstawie założeń dotyczących działania sił międzycząsteczkowych. Wartość statej k pochodzi z wzorów doświadczalnych na rozszerzalność, przy czem znaleziono dla znacznej ilości metali $k=2$. Dla ołowiu $k=3$, zaś dla metali z grupy żelaza $k=1,25$. Wzór ten został sprawdzony dla pewnej ilości metali.

4. Ażeby objaśnić zmianę oporu elektrycznego niektórych metali, zmuszeni zostaliśmy do przepuszczenia ich wieloatomowości ujawniającej się czy to przez dysocjację i powiększoną, z tego powodu, spółobjętość (Fe, Co, Ni), czy to przez zmianę przestrzeni wolnej pomiędzy atomami tworzącemi cząsteczkę (Bi, Sb, As, Tl, In).

5. Ażeby objaśnić anormalną zmianę oporu elektrycznego niektórych metali przy niskich temperaturach, zmuszeni zostaliśmy do uwzględnienia hipotezy ich przemiany, analogicznej do tej, którą wykazują metale grupy żelaza przy temperaturze wyższej.

Wykaz wzmiankowanych prac.

- Aubel E. van, J. de phys. (2) — 10—112—1891.
Ayres, Phys. Rew. 20—38—1905.
Behn, Ann. d. Phys. (4)—1—257—1900.
Benedicks, J. of Iron a. Steel Inst. 86—242—1912.
— Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 13—351—1916 (str. 366).
Benoit, Etude sur la résistance électrique des métaux (Thèse) Paris, 1873;
Phil. Mag. (4)—45—314—1873.
Benoit, Journ. de Phys. (2)—8—253—1889.
Bernini, Phys. Zs. 5—241, 406—1904.
Berthelot, C. R. 86—786—1878.
Biltz i V. Meyer, Ber. Chem. Gesell. 22—725—1889.
Bose i Matthiessen, patrz Matthiessen i v. Bose.
Bouty i Cailletet, patrz Cailletet i Bouty.
Broniewski, Journal de Chimie phys. Genève, 4—285—1906; 5—57, 609—1907
Prace mat.-fiz. 18—171—1907; 19—77—1908.
— Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium, Thèse, Paris, 1911. Ann. chim. et phys. (8)—25—1—1912; Prace mat.-fiz. 24—177—1913.
— C. R. 156—699, 1983—1913.
Broniewski i Guntz, patrz Guntz i Broniewski.
Broniewski i Hackspill, patrz Hackspill i Broniewski.
Cailletet i Bouty, C. R. 100—1188—1885.
Clay i Kamerlingh Onnes, patrz Kamerlingh Onnes i Clay.
Day i Holborn, patrz Holborn i Day.
De la Rive, C. R. 56—698—1863.
Dewar, Proc. Roy. Soc. 68—360—1901.
Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5)—34—326—1892.
— Phil. Mag. (5) — 36—271—1893.
— Phil. Mag. (5)—40—95—1895.
— Proc. Roy. Soc. 60—76—1896/97.
Disselhorst i Jaeger, patrz Jaeger i Disselhorst.
Dittenberger, Zs. d. Ver. deutsch. Ing. 36—1—1902.
Duclaux, C. R. 155—1015, 1509—1912,

- 5,00
- Dulong i Petit, Ann. chim et phys. (2)—7—113 1817.
 Ehrhardt, Wied. Ann. 14—504—1881.
 Fizeau, C. R. 68—1125—1869.
 Fizeau—Le Chatelier, patrz Le Chatelier.
 Grunmach, Phys. Zs. 3—134—1902.
 Guntz, C. R. 122—465—1896.
 Guntz i Broniewski, Journ. chim. phys 7—464—1909. Prace mat.-fiz. 21—
 21—1910.
 Hackspill, Recherches sur les métaux alcalins (Thèse), Paris, 1912.
 Hackspill i Broniewski, C. R. 153—814—1911; Ann. de chim. et phys. (8)—
 29—455—1913; Prace mat.-fiz 26—101—1913.
 Hagen, Verh. Phys. Gesell. Berlin, 1882, p. 97.
 — Wied. Ann. 19—436—1883.
 Harrison, Phil. Mag. (6)—7—626—1904.
 Holborn, Ann. d. Phys. (4)—6—242—1901.
 Holborn i Day, Ann. d. Phys. (4)—4—104—1901.
 Holborn i Valentiner, Ann. d. Phys. (4)—22—1—1907.
 Holst i Kamerlingh Onnes, patrz Kamerlingh Onnes i Holst.
 Jaeger i Disselhorst, Abh. d. Phys. Tech. Reichsanst. 3—269—1900.
 Kamerlingh Onnes i Clay, Comm. Phys. lab. Leiden, N 99 (1907).
 Kamerlingh Onnes i Holst, Comm. Phys. lab. Leiden, N 142 (1914).
 Kamerlingh Onnes i Keesom, patrz Keesom i Kamerlingh Onnes
 Keesom i Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. lab. Leiden, N. 143 (1914).
 Le Chatelier, C. R. 108—1096—1889, C. R. 110—283—1890; 111—454—1890.
 Matteucci, C. R. 40—541, 913—1855; Ann. Chim. et Phys. (3)—43—472—1885.
 Matthiessen, Pogg. Ann. 130—51—1867.
 Matthiessen et v. Bose, Phil. Trans 152—1—1862; Pogg Ann. 115—353—1862
 Meyer, L. Théories modernes de chimie, Paris 1887 p. 174.
 Meyer V. i Biltz, patrz Biltz i V. Meyer.
 Morris, Phil. Mag. (5)—44—213—1897.
 Petit i Dulong, patrz Dulong i Petit.
 Roberts i Wrigthon, Nature (ang.) 24—470 1881.
 Scheel, Wiss. Abh. d. Phys.-Tech. Reichsanst. 4—33—1904.
 — Ver. Phys. Gesell. 9—1—1907.
 Toepler, Wied. Ann 53—343—1894.
 Tütton, Proc. Roy. Soc. 63—208—1898.
 — Proc. Roy. Soc. 65—161—1900.
 Valentiner i Holborn, patrz Holborn i Valentiner.
 Vassura, N. Cim. (3)—31—25—1892; Beibl. 16—545—1892
 Wrigthon i Roberts, patrz Roberts i Wrigthon.
 Wróblewski, C. R. 101—160—1885; Wied. Ann. 26—27—1885.
 Zakrzewski, Rozpr. wydz. mat.-prz. Akad. Umiejęt. 20—227—1890.

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



II-347803

Kdn.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297728

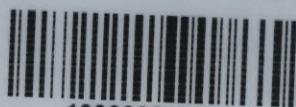
7

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



II-347803

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000297728