

W. BRONIEWSKI.

ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY ZMIANĄ OPORU ELEKTRYCZNEGO I ROZSZERZALNOŚCIĄ METALI WIELOATOMOWYCH.

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

W poprzedniej rozprawie¹⁾ wykazałem zależność pomiędzy rozszerzalnością i oporem elektrycznym metali jednoatomowych i podałem granice, w których wyprowadzone wzory dają się stosować.

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



I. Metale wieloatomowe.

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

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

¹⁾ Prace mat.-fiz. 18—171—1907.

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

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

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

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

Zważmy względną wartość obu tych metod.

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

Srebro ²⁾, kadm ³⁾ i ⁷⁾ i potas ⁴⁾, uznane za jednoatomowe z powodu swej rozszerzalności, mają też parę jednoatomową narówni z rtęcią ⁵⁾, cynkiem ⁶⁾ i ⁷⁾ i sodem ⁴⁾, o rozszerzalności których nie mamy wystarczających danych.

²⁾ Wartenberg, Ber. Chem. Gesell. **39**—381—1906 Ag, przy 2000°.

³⁾ Deville i Troost, C. R. **49**—239—1859 Cd, przy 1000°.

⁴⁾ Dewar i Scott, Chem. News. **40**—239—1879. W platynowym naczyniu gęstość pary przy 1000° daje K₁ i Na₂; doświadczenia w żelaznym naczyniu, które dały K₂ i Na₂, uznane zostały za niedokładne, gdyż żelazo pochłania pary metali alkalicznych. Dewar i Dittmar, Chem. News **27**—121—1873; Dewar i Scott, Proc. Roy. Soc. **29**—206—1879.

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

⁶⁾ Mensching i V. Meyer, Ber. Chem. Gesell. **19**—3295—1886 Zn, przy 1400°.

⁷⁾ Biltz, ZS. phys. Chem. **19**—385—1896 Cd, i Zn, przy 1700°.

Zgodnie też z naszym podziałem, tal, bizmut, antymon, arsen, selen i tellur uznane za wieloatomowe z powodu swej rozszerzalności, mają parę wieloatomową⁸⁾.

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

Dotychczas zbadana została tylko depresja, spowodowana przez rozpuszczone metale na ciśnienie pary rtęci⁹⁾ i na punkt topienia rtęci, sodu i cyny¹⁰⁾.

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

Uznać jednakże musimy za wieloatomowe metale z grupy żelaza, aczkolwiek są one jednoatomowemi w roztworach. Metale te, oddzielone od rtęci przez dystylację w próżni poniżej 250°, wykazują własności odmienne, aniżeli w stanie normalnym; objaśnić to możemy, zakładając z Prof. G u n t z e m, że w tych warunkach układ wieloatomowy, normalny nie jest osiągnięty. Hypoteza ta została potwierdzona przez wyznaczenie ciepła polimeryzacji manganu¹¹⁾.

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

⁸⁾ Deville i Troost, C. R. 56—89118—63 As₄ przy 860°, Se₂ przy 1420°, Te₂ przy 1390° i 1439°. Temperatury, mierzone termometrem jodowym, są zbyt wysokie.

Biltz i V. Meyer, Ber. Chem. Gesell. 22—725 1889 As₂, Sb₂, Tl₂ pomiędzy 1600° i 1700°. bizmut daje wartości pośrednie pomiędzy Bi₁ i Bi₂.

Biltz, ZS. anorg. Chem. 19—385—1896 As₂ i Tl₂ przy 1700°; Se₂ i Te₂ pomiędzy 1750° i 1800°.

⁹⁾ Ramsay, Jour. Chem. soc. 55—521—1889; Ag, Al, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn w rtęci.

¹⁰⁾ Tamann, ZS. phys. Chem. 3—441—1889; Au, Bi, Cd, K, Na, Pb, Sn, Tl, Zn w rtęci i Au, Cd, Hg, K, Pd, Sn, Tl w sodzie.

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

Heycock i Neville, Jour. chem. Soc. 57—376—1890; Ag, Al, Au, Bi, Ca, Cd Cu, Hg, In, Mg, Na, Ni, Pb, Pd, Tl, Zn w cynie.

¹¹⁾ Guntz, C. R. 122—465—1896.

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

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

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

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

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

Przy dysocjacji spójność atomowa cząsteczek zdysocjowanych wchodzi do spójności cząsteczkowej, która wzrasta wtedy mocniej, aniżeli objętość zewnętrzna.

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

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

¹²⁾ Prace mat.-fiz 18—175, 189, 195 i 198—1907.

¹³⁾ Przestrzeń wolna pomiędzy atomami, tworzącymi cząsteczkę. Przyjęliśmy w zasadzie terminologię J. Traubego (Ann. d. Phys. (4)—22—520—1907), który jeden z pierwszych wykazał wybitny wpływ, wywierany przez przestrzeń pomiędzy cząsteczkami na własności fizyczne ciał. Spolszczenie niemieckiego terminu „Covolumen“ zawdzięczam uprzejmości Prof. J. Łosia.

topienia), tal, ind, arsen, selen i tellur. Cyna, której rozszerzalność mało jest znana, należy zapewne do tej grupy, przynajmniej szara jej odmiana¹⁴⁾.

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

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

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

Przedstawmy współczynnik rozszerzalności w postaci:

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

F jest bezwzględną temperaturą topienia, $T_0=273^0$, T —bezwzględną temperaturą ciała $T=T_0+t$.

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

Ciało	Uwaga	Temp.	$10^8 \alpha_t$	$10^3 K$	F	$n = \frac{1-KT_0}{KF}$
Bi	do osi głównej	10—70	$1621+2,09(t-40)$ Fizeau ¹⁶⁾	129	541 (268)	0,93
	⊥ do osi	10—70	$1208+3,11(t-40)$ Fizeau ¹⁶⁾	257	Heycock i Neville ¹⁹⁾	0,21
	średnia	0—100	$1167+2,93t$ Matthiessen ¹⁷⁾	255		0,22
Sb	do osi głównej	10—70	$1622-0,94t-40$ Fizeau ¹⁶⁾	-54	903 (630)	-2,35
					Heycock i Neville ¹⁹⁾	

¹⁴⁾ Cohen i v. Eyk, ZS. phys. Chem. 30—601—1899.

¹⁵⁾ Prace mat.-fiz. 18—172, 175—1907.

	⊥ do osi	10-70	882+1,34 ($t-40$) Fizeau ¹⁶⁾	162		0,38
	średnia	0-100	923+2,64 t Matthiessen ¹⁷⁾	286		0,08
Tl		10-70	3021+11,41 ($t-40$) Fizeau ¹⁶⁾	445	563 (290) Lamy ²⁰⁾	-0,08
Te		0-60	3291+14,9 t Spring ¹⁸⁾	450	719 (446) Fay i Ashley ²¹⁾	-0,07
As		10-70	559+4,32 ($t-40$) Fizeau ¹⁶⁾	1120	770 (550) Guntz i Broniewski ²²⁾	-0,24
Se		0-60	4480+44,7 t Spring ¹⁸⁾	997	490 (217) Hittorf ²³⁾	-0,35
In		10-70	4170+42,38 ($t-40$) Fizeau ¹⁶⁾	1710	449 (176) Winkler ²⁴⁾	-0,47

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

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

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

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

¹⁶⁾ Fizeau, C. R. 68-1125-1869.

¹⁷⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 130-51-1867

¹⁸⁾ Spring, Bull. Acad. Belg. (3)-2-88-1881.

¹⁹⁾ Heycock i Neville, J. chem. Soc. 65-65-1894 (B); 67-160-1895 (Sb.).

²⁰⁾ Lamy, Ann. chim. et phys. (3) - 67-385-1863.

²¹⁾ Fay i Ashley, Amer. Chem. J. 27-95-1902.

²²⁾ Guntz i Broniewski, Chemik Polski 7-492-1907.

²³⁾ Hittorf, Pogg. Ann. 84-214-1851.

²⁴⁾ Winkler, J. f. prakt. Chem. 102-273-1867.

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

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

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

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

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

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

²⁵⁾ Spring, J. ch. ph. 1—593 - 1903.

²⁶⁾ Kahlbaum i Sturm, ZS. anorg. Chem. 46—217 - 1905.

²⁷⁾ Berthelot, C. R. 86—786—1878.

²⁸⁾ Toepler, Wied. Ann. 53—343—1894.

²⁹⁾ Person, Ann. chim. et phys. (3) - 24—129 - 1848.

³⁰⁾ Heycock i Neville, Chem. News, 73—224—1896.

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

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

- dla bizmutu $0,47$ (De la Rive³¹);
- „ antymonu $0,72$ (De la Rive³²);
- „ talu $2,00$ (Vincentini i Omodei³²).

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

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

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

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

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

³¹) De la Rive, C. R. 57—698—1863.

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

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

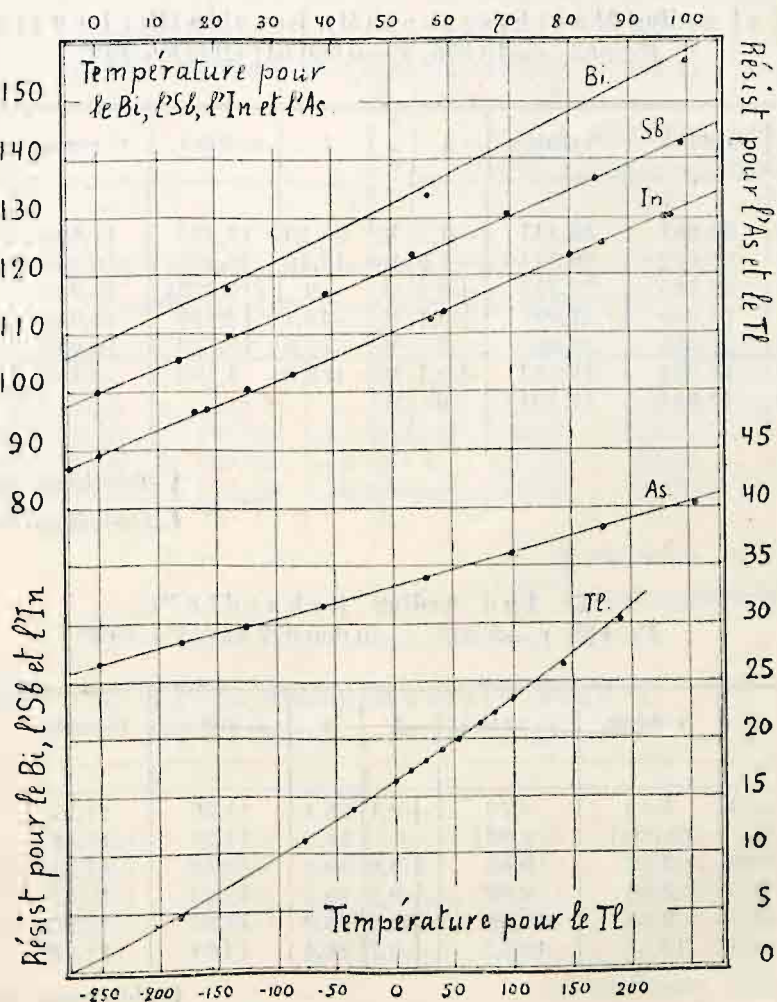


Fig. 1.

Do wykreślenia krzywych służyły następujące dane.

Oznaczmy przez t temperaturę, przez r'_t opór znaleziony, r_t opór obliczony, Δ różnice w procentach, brane w stosunku do r_0 , tak że $\Delta = 100 \frac{r'_t - r_t}{r_0}$; γ_{0-100} współczynnik temperatury pomiędzy 0 i 100°.

1. Tał według Matthiessena (M), Benoita (B) i Dewara (D)³³⁾.
 $F=563$; $r=15,925$; $r_t=0,000\ 041\ 69\ (2F+T)T$.

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

$$\gamma_{0-100} \begin{cases} \text{obliczone } 0,0046 \\ \text{znalezione } 0,0046. \end{cases}$$

2. Ind według Erhardta³⁴⁾.

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

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

$$\gamma_{0-100} \begin{cases} \text{obliczone } 0,0048 \\ \text{znalezione } 0,0047. \end{cases}$$

³³⁾ Matthiessen i Vogt, Pogg. Ann. 118-433-1863; próbka od Lamy.
 Benoit, Rozprawa doktorska, Paryż 1873 p. 40.

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

³⁴⁾ Erhardt, Wied. Ann. 14-504-1881.

3. Bismut według E. v. Aubela³⁵⁾.

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

t	r_t oblicz.	r_t znalez.	Δ	t	r_t oblicz.	r_t znalez.	Δ
0	(107,39)	107,99	—	56,0	135,52	133,82	—1,6
22,1	118,63	117,80	—0,8	99,7	158,28	156,45	—1,6

$$\gamma_{0-100} \begin{cases} \text{obliczone } 0,0047 \\ \text{znalezione } 0,0045 \end{cases}$$

4. Antymon według Matthiessena³⁶⁾.

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

t	r_t oblicz.	r_t znalez.	Δ	t	r_t oblicz.	r_t znalez.	Δ
0	(100)	100	—	53,50	122,67	123,51	+0,9
13,80	105,75	105,80	+0,1	69,65	129,72	130,44	+0,7
22,30	109,93	109,79	+0,5	84,45	136,26	136,56	0
33,65	116,28	116,85	+0,5	98,80	142,66	142,13	—0,5

$$\gamma_{0-100} \begin{cases} \text{obliczone } 0,0043 \\ \text{znalezione } 0,0042 \end{cases}$$

5. Arsen według Matthiessena³⁷⁾.

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

t	r_t oblicz.	r_t znalez.	Δ	t	r_t oblicz.	r_t znalez.	Δ
0	(28,213)	28,213	—	55,0	34,925	35,003	+0,2
14,20	29,913	29,879	—0,1	70,0	36,816	36,795	—0,1
25,3	31,258	31,250	0	85,3	38,771	38,650	—0,4
37,8	32,781	32,816	+0,1	101,0	40,804	40,535	—0,9

$$\gamma_{0-100} \begin{cases} \text{obliczone } 0,0044 \\ \text{znalezione } 0,0043 \end{cases}$$

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

³⁶⁾ Matthiessen i v. Bose, Pogg. Ann. 115—379—1862; 3-ia próbka.

³⁷⁾ Matthiessen i v. Bose, Pogg. Ann. 115—378—1862; 1-a próbka.

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

II. Opór właściwy graniczny. Uwagi. Streszczenie.

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

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

Mamy więc:

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

Współczynnik temperatury metalu czystego jest:

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

metal zanieczyszczonego:

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

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

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

skąd

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

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

Matthiessen¹⁾ znalazł był to prawo doświadczalnie i zastosował je do wyznaczenia oporu właściwego żelaza, otrzymanego przez elektrolizę, gdy znany jest tylko jego współczynnik temperatury. Pomimo licznych dowodów, danych przez Matthiessena, prawo to zostało zapomniane. Lagarde²⁾ odnalazł je ponownie i zastosował do miedzi i do kilku aliaży miedzi.

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

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

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

¹⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 118—440—1863; 122—47—1864.

²⁾ Lagarde, Electrot. ZS. 14—531—1893.

³⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 115—353—1862. Obliczone, przyjmując na opór właściwy twardego srebra 1,55; wartość. przyjęta w tablicach Landolt-Bernoteina (1,66), jest widocznie za wielką.

⁴⁾ Benoit, C. R. 76—342—1873.

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

⁶⁾ Jaeger i Disselhorst, Abh. Phys. Techn. Reichsanst. 3—269—1900; Beibl. 25—20—1901.

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

Ciało	R	$10^7 \gamma$	$k=R\gamma$	Autor	Ciało	R	$10^7 \gamma$	$k=R\gamma$	Autor
Ag	1,55	397	0,00616	M. ³⁾	Pb	19,87	419	0,0833	M. ³⁾
	1,51	404	0,00610	B. ⁴⁾		19,42	410	0,0797	B. ⁴⁾
	1,49	400	0,00597	D. i F. ⁵⁾		20,35	411	0,0836	D. i F. ⁵⁾
	1,52	400	0,00608	J. i D. ⁶⁾		19,71	417	0,0822	R. S. L. ⁷⁾
Al	1,46	416	0,00608	R. S. L. ⁷⁾	Pd	13,61	273	0,0372	B. ⁴⁾
	2,59	423	0,00110	D. i F. ⁵⁾		10,23	354	0,0362	D. i F. ⁵⁾
	2,43	392	0,0095) R. i T. ⁸⁾		10,07	368	0,0370	J. i D. ⁶⁾
	2,54	385	0,0098			9,18	401	0,0368	R. S. L. ⁷⁾
As	2,35	430	0,0101	R. S. L. ⁷⁾	Pt	15,49	239	0,0370	B. ⁴⁾
	32,56	429	0,140	M. ³⁾		10,92	367	0,0400	D. i F. ⁵⁾
Au	31,67	442		R. S. L. ⁷⁾		10,13	384	0,0384	J. i D. ⁶⁾
	1,98	395	0,00784	M. ³⁾	Sb	9,79	393	0,0385	R. S. L. ⁷⁾
	2,13	372	0,00792	B. ⁴⁾		33,55	417	0,140	M. ³⁾
	2,19	377	0,00825	D. i F. ⁵⁾		32,41	432		R. S. L. ⁷⁾
1,93	413	0,00800	R. S. L. ⁷⁾	12,54		425	0,0533	M. ³⁾	
Bi	107,66	450	0,485) rA. ⁹⁾	Sn	11,41	461	0,0526	B. ⁴⁾
	110,02	440	0,485			10,42	470	0,0489	J. i D. ⁶⁾
	103,85	467	0,485			10,91	473	0,0516	R. S. L. ⁷⁾
	6,53	414	0,0270			M. ³⁾	Tl	16,92	458
6,73	414	0,0299	B. ⁴⁾	18,09	447	0,0805		B. ⁴⁾	
7,09	425	0,0301	J. i D. ⁶⁾	18,25	398	0,0727		D. i F. ⁵⁾	
6,30	460	0,0290	R. S. L. ⁷⁾	16,58	464	0,0769		R. S. L. ⁷⁾	
In	8,38	474	0,0397	E. ¹⁰⁾	Zn	5,34	404	0,0216	M. ³⁾
	8,22	483		R. S. L. ⁷⁾		5,65	434	0,0245	B. ⁴⁾
Li	8,93	457	0,0408	Ber. ¹¹⁾		5,41	402	0,0217	J. i D. ⁶⁾
	8,50	480		R. S. L. ⁷⁾	5,00	448	0,0226	R. S. L. ⁷⁾	
Mg	4,15	396	0,0164	B. ⁴⁾					
	4,02	398	0,0160	L. ¹²⁾					
	4,49	381	0,0171	D. i F. ⁵⁾					
	3,82	432	0,0165	R. S. L. ⁷⁾					

Wskazaliśmy już¹³⁾, że miedź nie jest zapewne całkowicie zdysocjowana i że jej współczynnik temperatury dąży do 0,00430, wtedy gdy współczynnik teoretyczny jest 0,00412. Dla sodu bierzemy współczynnik temperatury pomiędzy 0 i 50°.

⁸⁾ Richard i Thomson, Chem. News, 75 - 217—1897.

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

¹⁰⁾ Ehrhardt, Wied. Am. 14—504—1881.

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

¹²⁾ Lorenz, Wied. Am. 13—598—1881.

¹³⁾ Prace mat.-fiz. 18—202—1907.

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

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

Wpływ oporu dodatkowego czuć się daje zwłaszcza przy niskich temperaturach, przy których opór normalny metali staje się bardzo mały. Nastąpić wtedy może nawet wzrost oporu przy obniżeniu temperatury, zjawisko, zachodzące tylko dla metali nieczystych¹⁶⁾.

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

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

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

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

¹¹⁾ Swan i Rhodin, Proc. Roy. Soc. 56--64—1894.

¹²⁾ Löh r, Wiener Ber.; Mat.-nat. kl. 113—911—1904.

¹⁶⁾ Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5)—40—303—1895; (Bi).
Harrison, Nature (ang.) 66—343—1902; (Fe).

Na figurze 2-giej podajemy z jednej strony zmianę oporu niklu według Harrisona¹⁷⁾ (H) oraz Dewara i Fleminga⁵⁾ (D. et F.), z drugiej strony zmianę oporu platyny według wzoru teoretycznego (Th), według Benoita⁴⁾ (B) oraz według Dewara i Fleminga⁵⁾ (D. et F.).

Zmiana oporu niklu i platyny.

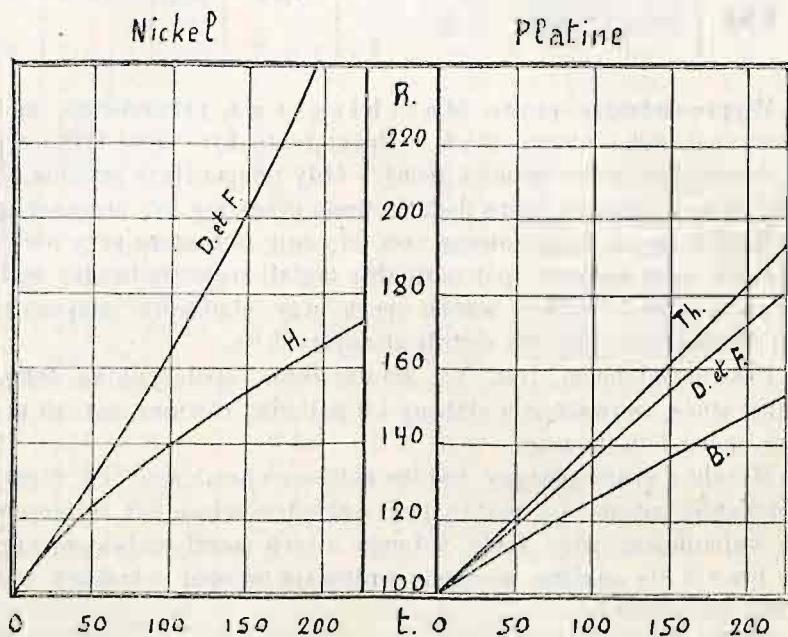


Fig. 2.

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

U w a g i. 1) Wzór na zmianę współczynnika rozszerzalności $\frac{\alpha_t}{F+T}$ = const., który służył za podstawę wzorowi na zmianę oporu elektrycznego¹⁸⁾, wyprowadzony został w sposób następujący.

¹⁷⁾ Harrison, Phil. Mag. (6)—3—177—1902.

¹⁸⁾ Prace mat.-fiz. 18—172 i 186—1907.

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

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

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

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

gdzie O jest objętością atomową ciała przy zerze.

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

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

2. Wykazać można z łatwością, że spól-objętość cząsteczkowa zmienia się proporcjonalnie do wolnej odległości pomiędzy cząsteczkami. Oznaczmy przez α_T średni spółczynnik rozszerzalności liniowej pomiędzy zerem bezwzględnym i temperaturą T , przez O_A i O_T objętości atomowe przy zerze bezwzględnym i przy temperaturze T .

Mamy na spól-objętość cząsteczkową przy temperaturze T :

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

na wolną odległość pomiędzy cząsteczkami:

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

skąd

$$\frac{O_T - O_A}{\sqrt[3]{O_T} - \sqrt[3]{O_A}} = 30 \frac{2}{3} = \text{const.}$$

Widzimy więc, że stosunek spółośności do wolnej odległości pomiędzy cząsteczkami nie zależy od temperatury. Wobec tego, że do obliczeń zmiany oporu elektrycznego wchodzi tylko stosunki odpowiednich spółośności, wyniki tych obliczeń nie zostałyby w niczem zmienione, gdybyśmy założyli z Silbersteinem, Williamsem, Lenardem i Traubem, że opór elektryczny zmienia się proporcjonalnie do wolnej odległości pomiędzy cząsteczkami¹⁹⁾.

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

Wpływ temperatury topienia zauważyć się daje niekiedy w dosyć obszernych granicach. Opór elektryczny wzrasta wtedy bardzo szybko i nie może już być przedstawiony przez wzór teoretyczny²⁰⁾. Zjawisko te jest analogiczne do zmiany ciepła właściwego w pobliżu temperatury topienia. Sądzę, że nadwyżkę oporu, spowodowaną przez bliskość temperatury topienia, należałoby zaliczyć ze zmiany oporu podczas topienia, tak, jak się zazwyczaj dołącza nadwyżkę ciepła właściwego do ciepła utajonego.

Pochłanianie gazów, zwłaszcza wodoru, stwierdzone zostało dla bardzo znacznej liczby metali²¹⁾ (Pd, Ag, Mg, Fe, Cu, Al, Pb, Pt, Ir, Au, Ru).

¹⁹⁾ Silberstein, Prace mat.-fiz. 9—103—1893.

William s, Phil. Mag. (6)—3—515—1902.

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

Traube, Jahrb. Radivakt. 3—186—1907.

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

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

²¹⁾ Moissan, Traité de chimie minérale, przy własnościach fizycznych odpowiednich metali.

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

Niektóre metale tworzą z pochłoniętym gazem rodzaj dosyć trwałego aliażu, np. pallad lub żelazo z wodorem, lecz większość oczyszczona być może przez ogrzewanie w pustce. Pod wpływem pochłoniętych gazów opór elektryczny metali wzrasta²²⁾, współczynnik temperatury zmniejsza się²³⁾. Wpływ ten, niekiedy bardzo znaczny, zbyt mało dotąd był uwzględniany przy badaniach oporu elektrycznego.

4. Możliwym jest, że niektóre inne własności fizyczne ciał zależą od rozszerzalności. Tak więc według M i e'a²⁴⁾ współczynnik ściśliwości (Q) jest odwrotnie proporcjonalny do współczynnika rozszerzalności. Teoretyczne dociekania L e v i e g o²⁵⁾ prowadzą do podobnegoż wniosku. Jeżeli to przypuszczenie jest uzasadnione, zmiana współczynnika ściśliwości z temperaturą może być przedstawiona dla metali jednoatomowych przez wzór:

$$Q\left(1 + \frac{T}{T'}\right) = \text{const.}$$

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

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

- ²²⁾ G r a h a m, Pogg. Ann. **136**—326—1869. (Według Beckera Pd+H).
 D e w a r, (Trans. Edinb. Soc. **27**—1882/3) Beibl. **12**—114—1888 (Pd+H).
 K n o t t, Proc. Edinb. Soc. **12**—181—1882/3 (Pd+H).
 K n o t t, (Trans. Edinb. Soc. **33**—171—1887) Beibl. **12**—114—1888 (Pd+H).
 M o n c h m a n, Proc. Roy. Soc. **44**—225—1888 (Fe+Co).
 B r u c h i e r i, (Electrician, **32**—91—1893) (Pd+H).
 K r a k a u, ZS. f. phys. chem. **17**—659—1895 (Pd+H).
 H o l b o r n i V i e n, Wied. Ann. **56**—381—1895 (Pt+H).
 K i m u r a, Proc. Edinb. Soc. **20**—203—1893/4 (Fe+H).
 H o u l l i v i g n e, J. de phys. (3)—6—248—1897 (Fe+H).
 E l f r e s h, (Proc. Americ. Acad. **39**—№ 14—1904) (Pd+H).
 F i s c h e r, Ann. d. Phys. (4)—**20**—503—1906 (Pd+H).
 B r a u n e, (Diss. Basel, 1905 p. 47) K a h l b a u m i S t u r m l. cit. (Fe+N).
 S z i v e s s y, Ann. d. Phys. (4)—**23**—963—1907 (Ag+O, Pt+O).
 H o u l l e v i g n e, Bull. soc. phys. 1907 p. 297 (Au+H).

²³⁾ H o l b o r n i V i e n, Wied. Ann. **56**—382—1895 (Pt+H, Pd+H); współczynnik temperatury palladu zmniejszył się przy nasyceniu wodorem na zimno, zwiększył się przez wyżarzanie w wodorze przy 1500°, w tym jednak przypadku metal został zanieczyszczony przez krzemian palladu, uważać więc należy zmniejszenie współczynnika temperatury za normalne.

H o u l l e v i g n e, J. de phys. (3)—6—249—1897 (Fe+H).

²⁴⁾ M i e, Ann. d. Phys. (4)—**11**—658—1903. (Podaje W. Q. $\alpha = \text{const.}$).

²⁵⁾ L e v i, C. R. **87**—449—1878.

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

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

uważać można za jednoatomowe²⁶⁾ te metale, dla których $n=1$ (Ag, Al, Au, Cd, Cu, K, Pd, Pt), za wieloatomowe te, dla których $n \leq 1$ i przeważnie mniejsze od jedności (Fe, Co, Ni, Bi, Sb, Tl, In, As, Se, Te). Dane, dotyczące rozszerzalności innych metali, nie są pewne²⁶⁾.

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

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

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

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

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

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

Metale wieloatomowe podzielone być mogą na dwie grupy:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Nancy, styczeń 1907 r.