

poczynając od pewnego k , było stale $w_k > 0$, co być nie może, gdyż w szeregu (6) jest nieskończenie wiele składników ujemnych. Podobnie przekonaliśmy się, że i z szeregu (4) bierzemy do szeregu (7) wszystkie składniki.

Szereg (7) tylko więc co najwyżej porządkiem składników różni się od szeregu (1), przytem odpowiednie składniki w obu szeregach (t. j. t_n i u_n) mają jednakowe znaki.

Powiadam, że sumą szeregu (7) jest liczba l . Dla dowodu zauważymy, że sumę cząstkową T_n szeregu (7) uważać możemy jako złożoną z trzech części

$$T_n = W_k + A_r - B_s,$$

odpowiadających składnikom szeregów (6), (3) i (4). Wskaźniki k , r , s są tu pewnymi oznaczonymi funkcjami liczby n , nieograniczenie wzrastającymi wraz z n , co jest to równoważne dowiedzionej już własności szeregu (7), że zawiera nieskończenie wiele wyrazów szeregów (3), (4) i (5).

Lecz:

$$\lim_{k=\infty} W_k = l - A + B, \quad \lim_{r=\infty} A_r = A, \quad \lim_{s=\infty} B_s = B,$$

skąd też:

$$\lim_{n=\infty} W_k = l - A + B, \quad \lim_{n=\infty} A_r = A, \quad \lim_{n=\infty} B_s = B,$$

przeto:

$$\lim T_n = \lim (W_k + A_r - B_s) = l - A + B + A - B = l,$$

c. b. d. o.

Twierdzenie nasze możemy więc uważać za dowiedzione.

A. GUNTZ i W. BRONIEWSKI.

Opór elektryczny metali alkalicznych galu i telluru.

(Sur la résistance électrique des métaux alcalins, du gallium et du tellure).¹⁾

Wykonaliśmy pomiary oporu elektrycznego kilku metali interesujących z punktu widzenia teorii, lecz zaniedbanych nieco dotąd z powodu trudności doświadczalnych.

Metale alkaliczne.

Prace poprzedników. Pierwsza próba wyznaczenia elektrycznego oporu sodu zrobiona została przez Becquerela²⁾. Metal użyty musiał jednak być bardzo mocno zanieczyszczony, gdyż wykazał opór dwa razy większy od rtęci.

Lamy³⁾ znajduje, że sól i potas należą do dobrych przewodników. Sód pod względem przewodnictwa następuje zaraz po złocie, potas zaś wyprzedza żelazo.

Pierwsze staranne doświadczenia nad oporem elektrycznym metali alkalicznych zawdzięczamy Matthiessenowi. Bada on przy pomocy mostku

¹⁾ Patrz Journal de Chimie physique, VII, № 6, 1909. Comptes Rendus 147, 1474; 1898.

²⁾ Becquerel, Ann. chim. et. phys. (2) 32, 420; 1826.

³⁾ Lamy, C. R. 43, 695, 1856; Ann. chim. et phys. (3). 51, 316; 1856.

⁴⁾ Matthiessen, Phil. Mag. (4) 12, 199; 1856; (4) 13, 81; 1857; Pogg. Ann. 100, 177, 1857.

Wheatstone'a opór właściwy sodu, potasu i litu oraz zależność oporu sodu i potasu od temperatury.

Opór właściwy mierzony był na drutach, otrzymanych przez ciśnienie na zimno i zatopionych w oliwie. Mierzono długość drutu, jako średnicę zaś przyjmowano otwór prasy. Metoda ta nie jest wolna od licznych usterek, gdyż oliwa niedostatecznie chroni druty, których opór wciąż się zmienia, kontakty zaś metaliczne źle są zapewnione. Jeżeli przyjmiemy na opór twardego srebra 1,55 m-o. cm. wyniki otrzymane będą następujące:

opór właściwy sodu	przy 21°,7	4,15 mikroohmów,
" " potasu	" 20°,4	7,44 "
" " litu	" 20°,0	8,16 "

Równolegle Matthiessen badał w skalibrowanych szklanych rurkach opór właściwy i zależność od temperatury oporu sodu i potasu:

	opór własc. przy 0°	spółczynnik temperatury		
		od 0° do 20°	od 0° do 40°	w stanie ciekłym
Na	4,77	0,00380	0,00400	0,00630
K	7,71	0,00417	0,00542	0,00505

Podczas topienia opór wzrósł w stosunku 1,30 dla sodu i 1,46 dla potasu. O kilkanaście stopni poniżej temperatury topienia potas miękł i opór jego wzrastał bardzo szybko.

Dopiero w ostatnich latach wznowione zostały badania nad oporem elektrycznym metali alkalicznych.

Lohr bada opór elektryczny sodu jako przykład zastosowania wagi indukcyjnej. Znajduje on opór właściwy 4,67 m-o. przy 18°,7 i współczynnik temperatury 0,00434 pomiędzy 18° i 70° dla sodu, zawierającego 1% zanieczyszczeń.

Bernini²⁾ bada powyżej 0° opór metali alkalicznych, znajdujących się w handlu jako czyste (Na, K, Li). Metale te zostały wprowadzone w atmosferze wodoru do rurek szklanych; opór właściwy wyznaczony został w stosunku do rtęci, wprowadzonej uprzednio do rurki. Ażeby zapobiec pękaniu słupka metalowego podczas krzepnięcia, używano ciśnienia. Pomiary wykonane zostały przy pomocy mostku Thomsona.

Bernini sądzi, że opór elektryczny metali alkalicznych jest funkcją liniową temperatury. Znajduje on dane następujące:

	Opór wł. przy 0°	spółczynnik temperatury poniżej t. top.	spółczynnik temperatury powyżej t. top.	zmiana oporu podczas topienia
Na	5,04	0,00439	0,00566	1,34
K	7,01	0,00589	0,00833	1,39
Li	8,93	0,00457	0,00236	2,51

¹⁾ Lohr, Wiener Ber., Mat.-nat. Kl. 118, 911; 1904.

²⁾ Bernini, Phys. ZS. 5, 241, 406. 1904; 6, 958; 1905.

Eckardt i Graefe¹⁾ znajdują na opór właściwy ciekłego cezu przy 27° 42,7 m-o.

Nareszcie Hackspill²⁾ mierzy bez dostatecznych środków ostrożności opór elektryczny nieczystego zapewne rubidu. Znajduje on na opór właściwy 41,4 m-o., jako współczynnik temperatury 0,0013 dla metalu stałego i 0,0017 dla metalu ciekłego; podczas topienia opór elektryczny wzrósł tylko w stosunku 1,08.

Wyniki przytoczonych prac różnią się bardzo znacznie. Tak więc według Matthiessena współczynnik temperatury metali alkalicznych znacznie się zmienia, według Bernini'ego pozostaje on niezmiennym. Na współczynnik temperatury potasu i rubidu znaleziono wartości, uchylające się znacznie od normy i nie zgadzające się ze wzorem, wyprowadzonym przez jednego z nas³⁾ na zmianę oporu elektrycznego metali z temperaturą.

Wyniki te mogły być w znacznym stopniu powodowane przez trudne lub nieodpowiednie warunki doświadczalne. Tak więc badane opory były zazwyczaj bardzo drobne z powodu trudności zapobieżenia pękaniu słupka podczas krzepnięcia w długich i cienkich rurkach. Temperatury nie były stałe (ogrzewanie w oliwie), a że obszar ich był stosunkowo nieznaczny, każda omyłka mocno dawała się odczuwać. Nareszcie, najważniejszym może czynnikiem błędów było używanie metali handlowych, niedostatecznie czystych.

Uznaliśmy więc za pożyteczne rozpocząć badania nad oporem elektrycznym metali alkalicznych, unikając, o ile możliwości, wskazanych braków.

Przygotowanie. Cez, rubid, sól i potas przygotowane zostały według metody Moissana⁴⁾ i Hackspilla⁵⁾. Chlorki odpowiednich metali ponownie wykrystalizowano, stopiono i starto na cienki proszek wraz z wapieniem metalowym z Bitterfeldu. Mieszanka ta, zawarta w żelaznej łódce, umieszczona została w rurze TT' (fig. 1) z trwałego jenajskiego szkła i ogrzewana w piecu o oporze platynowym R. Para Le Chateliera (Pt—PtRh) połączona z galwanometrem P służyła do określenia temperatury pieca; próżnię w rurze otrzymywano przy pomocy pompy rtęciowej M. Największa część zdystylowanego metalu osiadała w rezerwoarze T', gdyż dyfuzyja pary metalowej w przeciwnym kierunku utrudniona została znacznie przez kłębki nici niklowych.

Aczkolwiek podczas operacji nie podnoszono temperatury powyżej 700°, otrzymane metale zawierały ślady Ca, co zmusiło nas do ponownej ich dystylacji przy niższej temperaturze. W tym celu rezerwoar T' zawierający metal,

¹⁾ Eckardt i Graefe, ZS anorg. Chem. 23, 378; 1900.

²⁾ Hackspill, Thèse, Paris 1907, p. 50.

³⁾ Broniewski, Prace mat.-fiz., 18, 1907; 19, 77; 1908.

⁴⁾ Moissan, Ann. chim. et phys. (7) 18, 306; 1899.

⁵⁾ Hackspill, C. R. 141, 106; 1905.

oddzielony od rury *T*, zastępował łódkę z mieszaniną. Dystylacja wykonywana bardzo powoli pomiędzy 200° i 300°, dawała metal czysty, nie zawierający ani wapnia ani tlenków.

Metoda ta nie jest stosowalna do litu z powodu słabej jego lotności, musieliśmy więc go przygotować drogą całkowicie odmienną. Lit otrzymany przez elektrolizę¹⁾ mieszaniny LiCl i KCl zawierał od 1 do 2% potasu. Ażeby go oczyścić, użyliśmy metody, zastosowanej już przez jednego z nas do otrzymywania metali ziem alkalicznych²⁾. Lit zanieczyszczony zamieniony został na wodzian (hydrure) przez ogrzewanie w prądzie wodoru. Przy temperaturze 700—800°, przy której reakcja ta się odbywa, wodzian potasu nie może

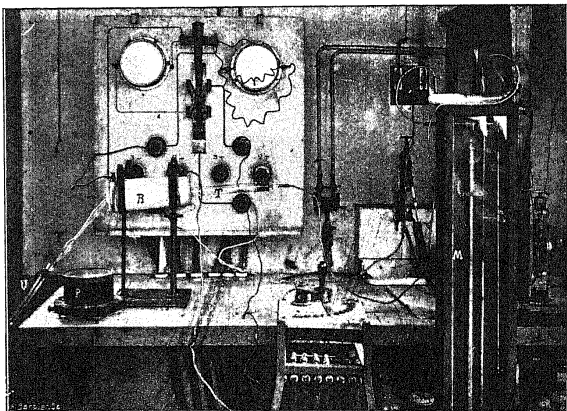


Fig. 1. Przygotowanie Co, Rb, Na, K oraz wprowadzanie metalu do rurki oporowej.

już istnieć i metal ulatnia się, reagując na ścianki rury. Czysty wodzian litu w ten sposób otrzymany, został zdysocjowany w próżni przy temperaturze 1000°, zdystylowany zaś lit zbierany był na żelaznej rurce ochłodzonej na wewnątrz przez prąd wody.

Przed użyciem tej metody, która dała nam bardzo dobre wyniki, próbowaliśmy oczyścić lit metodą Kahlenberga³⁾, przez elektrolizę roztworu chloru w pirydynie. Anodę tworzył lit nieczysty, katodę zaś płytka węgla. Próba

¹⁾ Guntz, C. R. 117, 732, 1893.

²⁾ Guntz, Bull. Soc. Chim. 33, 874; 1905; Ann. chim. et phys. (8) 10, 437; 1907 (Ba), Guntz i Roederer, Bull. Soc. Chim.; 35, 503; 1906 (Sr),

³⁾ Kahlenberg, J. Phys. Chem. 3, 602; 1899.

ta nie dała wyników praktycznych, gdyż prąd spadł w ciągu paru dni z kilku miliamperów do zera z powodu rozkładu anody, która się szybko pokryła podobną do żelatyny i nie przewodzącą prądu warstwą. Zaledwie dwa miligramy litu osiadły w tym czasie na katodzie w formie cienkiej i błyszczącej warstwy szybko rozkładanej przez pirydynę po przerwaniu prądu.

Rurki oporowe. Metale zawarte były w rurkach, mających kształt litery *U* od 0,5 do 1 mm. wewnętrznej średnicy i zaopatrzonych w platynowe elektrody, wtopione do szkła na odległości 45—50 cm.

Opór właściwy metali określony został w stosunku do oporu rtęci, oczyszczonej przez potrójną dystylację w próżni. Ażeby uwolnić następnie rurki od śladów rtęci, które pozostawały zwłaszcza w okolicach elektrodów, przepłukiwano je mieszaniną kwasu siarkowego i azotowego, wodą dystylowaną i alkoholem, następnie suszono w ciągu kilku godzin w prądzie gorącego i czystego powietrza. Operację tę należało wykonywać z wielką starannością, gdyż najlżejsze ślady wilgoci wywiązywały w obecności metali alkalicznych wodor, rozrywający słupki metalowe.

Ażeby wprowadzić czysty metal do rurki oporowej, użyliśmy po długich próbach, metody następującej.

Rurka oporowa, zamknięta na jednym końcu, przymocowana została drugim końcem do rury, w której wykonywano dystylację metalu (*U* fig. 1-ej).

Metal przedystylowany zbierał się przy wejściu do rurki oporowej, lecz nie wchodził do niej z powodu włoskowatości; po oziębieniu poprowadzono do aparatu dystylacyjnego trochę suchego CO₂, którego ciśnienie sprowadzało ciekły jeszcze metal (Rb, K, Na) do próżni, istniejącej w rurce oporowej.

Dla czego użyć musieliśmy argonu, ażeby zabezpieczyć metal od utleniania się. Przygotowaliśmy go w ilości wystarczającej, pochłaniając tlen i azot powietrza przez ogrzany do czerwoności Ca metaliczny.

Lit, mniej czuły od innych metali na wpływy zewnętrzne, wprowadzono do rurki oporowej w atmosferze CO₂ za pośrednictwem przymocowanej na końcu rurki niklowej, w której topiono metal.

Podczas krzepnięcia metale alkaliczne kurczą się bardzo znacznie. Słupek metalowy ulega napięciu w swej powłoce szklanej, zjawiają się szczeliny i najczęściej słupki się rwie. Ażeby zapobiec tym skutkom krzepnięcia, użyliśmy bardzo prostego sposobu. Rurkę oporową, zawierającą metal stopiony, oziębano stopniowo, zaczawszy od dołu; w ten sposób próżnia, wywołana przez krzepnięcie dolnych warstw, zostawała zapełniona przez ciekły jeszcze metal górnych warstw.

Pomiary. Pomiary oporu elektrycznego, który wynosił niekiedy zaledwie 0,002 ohma, wykonywano metodą kompensacji, pozwalającą łatwo na

pomiary z dokładnością większą od 0,0001 ohma. Opór mierzony X (fig. 2) i ohm normalny Ω wprowadzone były do jednego obwodu. W drugim obwodzie znajdowały się dwa pudełka oporowe po 11000 ohmów, gdzie sztypsle wyjęte z jednego pudełka umieszczone były w drugim, tak że opór obwodu pozostawał zawsze ten sam. Prąd w pierwszym obwodzie wytwarzany był przez akumulatory A i regulowany przez rheostat z ; w drugim obwodzie zawarty był element Daniela D . Przy pomocy galwanometru G równoważono kolejno różnicę potencjału przy elektrodach mierzonego oporu oraz ohmu normalnego różnicą potencjału przy elektrodach jednego z pudełek oporowych. Wobec tego, że prąd w obwodach pozostawał niezmienny podczas pomiarów, znaleziony stosunek sił elektromotorycznych wyrażał w ohmach szukany opór.

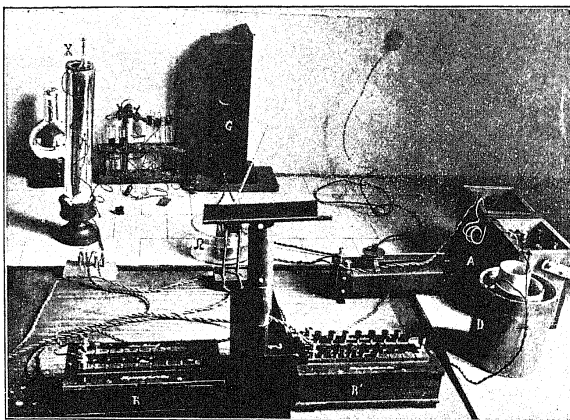


Fig. 2. Pomiar oporu elektrycznego.

Metoda ta, używana już przed nami przez Holborna i Wiena¹⁾, dała nam zupełnie zadowalające wyniki.

Pomiary wykonywano przy temperaturze, o ile można, stałej, gdyż słupek metalowy, zabezpieczony powłoką szklaną, przyjmował temperaturę otoczenia tylko po 5–10 minutach.

Tak więc posługiwaliśmy się temperaturą topienia lodu, wrzenia wody i CO_2 w acetonie ($-78,3^\circ$), które można było uważać za stałe. Temperatura ciepłego powietrza zmienia się od -192° do -183° , lecz zmiana ta następuje bardzo powoli, w ciągu dni kilku, tak że podczas pomiarów temperatura po-

¹⁾ Holborn i Wien, Wied. Ann. 56, 379; 1895.

zostaje niezmienną. Temperatury pośrednie pomiędzy 0 i 100° brano w wodzie zawartej w wielkim naczyniu Dewara, tak że obniżenie temperatury nie przewyższało $0,5^\circ$ na godzinę.

Temperatury mierzono termometrami Baudina; niskie termometrem naftowym kalibrowanym dla temperatur ciepłego powietrza, które pozwalał określać z dokładnością $0,5^\circ$; powyżej zera służyło kilka termometrów rtęciowych dokładnych do $0,05^\circ$.

Pomimo tych środków ostrożności nie mogliśmy się zabezpieczyć od wszystkich błędów.

Wobec tego, że współczynnik rozszerzalności metali alkalicznych większy jest od współczynnika rozszerzalności szkła, powstaje przy niskich temperaturach napięcie, mogące zwiększyć od 1 do 2% opór metalu przy temperaturze ciepłego powietrza.

Już przy 0° nawet średnica słupka metalowego mniejsza jest nieco od średnicy rurki, tak że określony opór właściwy większy jest od prawdziwego.

Współczynniki rozszerzalności metali alkalicznych nie zostały ilościowo wcale zbadane (Cs, Rb, Li) lub zbadane zostały niedostatecznie. Nie wprowadziliśmy w obec tego do oporu poprawki, zależnej od rozszerzalności. Liczby więc nasze, zarówno jak i wzór, z którym porównujemy, stosują się do zmiany oporu drutu określonej wagi, a nie określonej objętości.

Niedokładności te zmieniają jednak w nieznacznym tylko stopniu ogólne znaczenie otrzymanych przez nas wyników.

Wyniki. Cez. Opór elektryczny cezu zbadany został na licznych okazach. Cez czysty, otrzymany w atmosferze argonu, dał nam wyniki następujące, które porównujemy z wartościami, danymi przez wzór:

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

gdzie F jest bezwzględną temperaturą topienia, T zaś bezwzględną temperaturą ciała $T = 273 + t$ ¹⁾.

Oznaczmy przez t temperaturę, przez r'_t opór znaleziony, r_t opór obliczony, Δ różnice w procentachbrane w stosunku do r_0 , tak że $\Delta = 100 \frac{r'_t - r_0}{r_0}$, γ_{0-t} współczynnik temperatury pomiędzy 0 i temperaturą t dla metalu skrzepłego i pomiędzy temperaturą topienia i temperaturą t dla metalu ciepłego.

Tablica I. Cez czysty $F = 301^\circ$, opór właściwy 19,3.
 $r_t = 0,000\,080\,81 (2F + T) T$.

t	r'_t oblicz.	r'_t znaleź.	Δ	γ_{0-t}
59,0	—	40,6	—	0,00526
28,4	—	37,2	—	—
28,2	topienie		—	—
27,8	21,98	21,90	-0,4	0,00484
19,4	21,13	21,10	-0,2	0,00480
9,4	20,17	20,16	-0,1	0,00473
0	(19,3)	19,3	—	—
-78,3	12,53	12,81	+1,5	0,00430
-189	4,66	5,25	+8,1	0,00383

¹⁾ Broniewski, l. cit.

Podczas topienia opór cezu wzrasta w stosunku 1,70. Znaleźliśmy temperaturę topienia przy 28°,2, gdy w doświadczeniach Eckardta i Graefego¹⁾ była przy 26°,37; także opór właściwy, znaleziony przez tych autorów, jest nieco większy od oporu, znalezione przez nas.

Przy zetknięciu z najdrobniejszymi śladami wody, powietrza lub dwutlenku węgla, cez wytwarza tlenek rozpuszczalny w metalu²⁾. Eutektyk, odpowiadający temu roztworowi, znajduje się zapewne poniżej 0°. Powyżej eutektyku mamy już fazę ciekłą, której proporcja wzrasta wraz z temperaturą; metal utleniony mięknie więc przed topieniem. Krzywa oporu elektrycznego wskazuje bardzo dobitnie na to istnienie ciekłej fazy; punkt topienia jest wtedy prawie zupełnie zniwelowany i opór wzrasta szybko i w sposób ciągły pomiędzy eutektykiem i temperaturą topienia.

Oto są dane, otrzymane dla cezu utłonego w obecności CO₂.

Tablica II. Cez utleniony. Opór właściwy = 29,8.

t	r'_t znalez.	t	r'_t znalez.
58	59,0	15,6	41,6
36,1	51,7	9,2	33,7
29,3	50,8	0,2	29,9
23	50,4	-78,3	13,9
19,8	49,9	-189	5,78

Przy niskich temperaturach poniżej eutektyku, tlenek, oddzielony od metalu, wpływa na opór właściwy znacznie słabiej, tylko jako nieczynna materia, porożsiewana w przewodzącym elektryczność ośrodku.

Zanieczyszczenia metalowe wywierają wpływ odmienny od tlenków. W tym przypadku wpływa, poza istnieniem fazy ciekłej, jeszcze istnienie zjawisk termo-elektrycznych pomiędzy metalem i zanieczyszczeniem; zjawiska te dają się odczuwać zwłaszcza przy niskich temperaturach, gdzie opór właściwy wzrasta nawet niekiedy z obniżeniem temperatury.

Jako przykład damy zmianę oporu dwóch okazów cezu, z których pierwszy nie został przedstylowany i zawiera ślady Ca, drugi zaś ślady Pb i tlenku, wprowadzone przez zetknięcie metalu z mastykiem Gola'a.

Tablica III. Cez zawierający Ca. Opór właściwy = 32,1.

t	r'_t znalez.
19	35,1
0	32,1
-78,3	26,7
-187	29,9

Tablica IV. Cez zawierający Pb. Opór właściwy = 50,8.

t	r'_t znalez.
38,6	64,8
16,8	52,4
0	50,8
-78,3	28,6

¹⁾ Eckardt i Graefe, ZS. anorg. Chem. **23**, 378; 1900.

²⁾ Rengade, C. R. **148**, 592, 1152, 1906; Ann. chim. et phys. (8) **11**, 348; 1907.

Dla innych metali alkalicznych podawać będziemy tylko dane, dotyczące okazów czystych, gdyż zanieczyszczenia wywierają na nie ten sam wpływ jak na cez.

Rubid. Metal ten jest znacznie mniej czynny od cezu. Otrzymaliśmy dla okazu czystego dane następujące:

Tablica V. Rubid $F=310$; opór właściwy = 12,80 m.-o.
 $r_t = 0,00005252 (2F + T) T$.

t	r'_t oblicz.	r'_t znalez.	Δ	γ_{0-t}
64,0	—	26,5	—	0,00650
40,0	—	24,5	—	—
37,0	topienie			
31,7	14,81	14,93	+0,9	0,00524
19,2	14,01	14,08	+0,5	0,00522
0	(12,80)	12,80	—	—
-78,3	8,33	8,25	-0,5	0,00452
-187,0	3,19	3,45	+2,0	0,00390

Podczas topienia opór elektryczny rubidu wzrasta w stosunku 1,58.

Punkt topienia okazał się przy 37°, wtedy gdy Bunsen¹⁾ wskazuje 38°,5. Nie sądzimy, ażeby różnica ta spowodowana była przez jakiekolwiek zanieczyszczenie naszego okazu. Dla metalu nieco utlenionego znaleźliśmy opór właściwy 14,7 m.-o. i współczynnik temperatury 0,0099 pomiędzy 0° i 36°, co nam wskazuje, że wpływ utlenienia na opór rubidu jest jeszcze bardzo znaczny, aczkolwiek mniej silny niż u cezu.

Potas. Pod względem oporu elektrycznego metal ten zbliża się bardzo znacznie do rubidu. Mamy dla metalu czystego dane następujące:

Tablica VI. Potas $F=336$; opór właściwy = 7,01.
 $r_t = 0,00002718 (2F + T) T$.

t	r'_t oblicz.	r'_t znalez.	Δ	γ_{0-t}
50,1	8,78	8,65	-1,1	0,00470
0	(7,01)	7,01	—	—
-78,3	4,59	4,70	+1,6	0,00420
-187	1,76	1,96	+2,8	0,00386

Metal handlowy, nieco utleniony, dał nam współczynnik temperatury 0,00580 pomiędzy 0° i 16°; wartość ta znacznie się zbliża do otrzymanej przez Berniniego.

Sód. Otrzymaliśmy dla czystego metalu następujące dane:

¹⁾ Bunsen, C. R. **56**, 188; 1863.

Tablica VII. Sód. $F=369$; opór właściwy = 40,3
 $r_t = 0,00001528 (2F + T) T$.

t	r_t oblicz.	r'_t znalez.	Δ	γ_{0-t}
50,0	5,35	5,33	-0,5	0,00480
0	(4,30)	4,30	—	—
-78,3	2,85	2,86	+0,9	0,00427
-187	1,10	0,87	-5,4	0,00426

Widzimy, że pomimo napięcia, które zachodzi przy niskich temperaturach i zwiększa opór właściwy, wartość obliczona na opór przy temperaturze ciekłego powietrza, większa jest od znalezionej. Wskazuje to nam na asocjację molekularną analogiczną do tej, którą znaleźli Dewar¹⁾ i Kamerling Onnes²⁾ przy niskich temperaturach dla znacznej liczby metali. Asocjacja tego rodzaju zachodzi też prawdopodobnie dla Cs, Rb i K, lecz przy temperaturze niższej od ciekłego powietrza.

Sód rozpuszcza bardzo niewiele swego tlenu i wpływ zanieczyszczeń na jego opór elektryczny mniejszy jest niż dla innych metali alkalicznych. Tak więc otrzymaliśmy dla sodu handlowego opór właściwy 4,70 m-o. i spótczynnik temperatury jednakowe, jak dla metalu czystego z wyjątkiem temperatury ciekłego powietrza, przy której z powodu opóźnienia asocjacji opór znaleziony nieznacznie tylko się różnił od obliczonego ($\Delta = -2,4$).

Lit. Ciekły lit mocno działa na zwyczajne szkło, odbierając tlen z kwarcu i osadzając krzem. Ażeby zapobiedz temu działaniu, używaliśmy na rurki oporowe szkła jenajskiego.

Lit czysty, otrzymany wskazaną powyżej metodą, dał nam wyniki następujące:

Tablica VIII. Lit. $F=459$; opór właściwy = 8,55.
 $r_t = 0,00003207 (2F + T) T$.

t	r_t oblicz.	r'_t znalez.	Δ	γ_{0-t}
99,3	12,63	12,70	+ 0,8	0,00490
62,5	11,15	11,17	+ 0,2	0,00490
21,8	9,44	9,43	- 0,1	0,00471
0	(8,55)	8,55	—	—
-78,3	5,70	5,40	- 3,5	0,00470
-187,0	2,27	1,34	-10,8	0,00450

Widzimy, że asocjacja molekularna litu przy niskich temperaturach jest bardzo mocna i zaczyna się już powyżej -78° . Z pośród wszystkich zbada-

¹⁾ Dewar, Proc. Roy. Soc. 68, 360, 1901; 78, 244; 1904.

²⁾ Kamerlingh Onnes i Clay, Comm. Phys. Lab. Leiden, N. 95, 1906; N. 99; 1907.

nych dotąd metali, jedynie miedź przewyższa lit pod względem gwałtowności asocjacji.

Wpływ tlenu, rozpuszczonego w metalu, jest bardzo znaczny. Tak więc dla litu utlenionego przez działanie na szkło znaleźliśmy opór właściwy 9,09 m-o. i spótczynnik temperatury 0,0090 pomiędzy 0 i 30° , 0,0141 pomiędzy 0 i 100° , co wskazuje na istnienie ciekłej fazy już poniżej 30° .

Wyniki przez nas otrzymane wskazują, że opór elektryczny metali alkalicznych ulega tym samym prawom jak i dla innych metali.

Spótczynnik temperatury metali alkalicznych wzrasta z temperaturą.

Wzór, ustalony na zmianę oporu elektrycznego, zgadza się z danymi doświadczalnymi dla cezu, rubidu i potasu. Dla sodu i litu, które ulegają

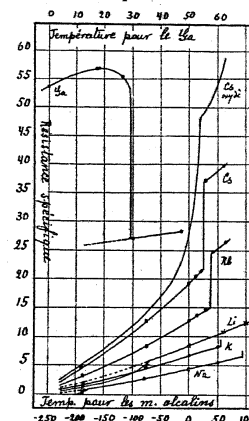


Fig. 3.

asocjacji molekularnej przy niskich temperaturach, zgodność pomiędzy wzorem i doświadczeniem istnieje powyżej temperatury krytycznej, poniżej tej temperatury wzór nie daje się zastosować. Wzór doświadczalny, nawet o znacznej liczbie wyrazów, nie mógłby również wyrazić nieciągłości w oporze elektrycznym metali, ulegających zmianie ustroju wewnętrznego.

Odmienne wyniki, otrzymane przez poprzedników naszych, spowodowane były najczęściej przez tlenki pochłonięte przez metale alkaliczne, które wywoływały mięknięcie metalu powyżej eutektiku i znaczną zmianę krzywej oporu elektrycznego.

Na fig. 3-iej przedstawiamy graficznie zmianę oporu elektrycznego metali alkalicznych z temperaturą.

Gal.

Opór elektryczny galu nie był jeszcze dotąd nigdy badany, prawdopodobnie z powodu rzadkości metalu, którego prawie niepodobna dostać w handlu. Metal, którym posługiwaliśmy się, pochodził z pięknego kryształu czystego galu, użyczonego nam przez prof. Jungfleicha.

Interesującym było zbadać opór elektryczny galu, zwłaszcza z tego powodu, że gal kurczy się podczas topienia. Można też stwierdzić, że opór elektryczny zmniejsza się podczas topienia, jak tego wymaga zasada proporcjonalności oporu elektrycznego do przestrzeni wolnej pomiędzy cząsteczkami, która służyła za podstawę wzorowi, użytemu w poprzednim rozdziale.]

Oto są otrzymane przez nas wyniki:

Temperatura	0°	17,4	18,6	26,4	29°	30,3	46,1	18,6 (ciekły)
Opór właściwy	53,4	56,5	57,0	55,8	topienie	27,2	28,4	28,0

Wpływ temperatury topienia odczuwać się daje o kilka stopni przed topieniem. Opór galu wzrasta z temperaturą do 20°, przechodzi przez maximum i zmniejsza się następnie aż do temperatury topienia (fig. 3).

Zjawisko to jest, być może, spowodowane przez ślady zanieczyszczeń, które mogły się przedostać do galu podczas wprowadzenia go do rurki oporowej.

Podczas topienia opór galu spada do połowy, tak jak dla bizmutu.

Gal pozostaje z łatwością w stanie przeziębionym, tak że przy 18,6 mamy opór metalu w stanie ciekłym i stałym; jest to jedyny, o ile nam wiadomo, wypadek oporu elektrycznego, zaobserwowanego podczas przeziębienia. Punkt, otrzymany dla przeziębienia, nie znajduje się dokładnie na przedłużeniu linii oporu w stanie ciekłym; zważywszy jednakże, że nasz okaz znajdował się już w popękanej podczas krzepnięcia rurce oporowej, nie możemy twierdzić tego z pewnością.

Gal w stanie stałym jest twardy i kruchy. Z tego powodu nie mogliśmy wykonać pomiarów przy niskich temperaturach, gdyż słupek metalowy wciął się rwał.

Podczas krzepnięcia gal rozszerza się z wielką siłą; tak więc słupek metalowy naszego okazu (średnica 0,2 mm.) potrzaskał podczas krzepnięcia rurkę oporową, w której był zawarty (średnica 6,4 mm.), aczkolwiek jej ściany były przeszło 15 razy grubsze od średnicy słupka. Ten charakter destrukcyjny galu nie pozwolił nam na głębsze zbadanie jego oporu elektrycznego.

¹⁾ Berthelot, C. R. 86, 786, 1878.

Tellur.

Prace poprzedników. Pierwsze prace nad oporem elektrycznym telluru wykonane zostały przez Matthiessena¹⁾. Znalazł on opór właściwy równy 200 000 m-o. Zmiana oporu elektrycznego²⁾, zbadana pomiędzy 15° i 100°, okazała się nieregularną. U okazów świeżo odlanych opór wzrastał do 70°–80°, przechodził przez maximum i zaczynał się zmniejszać. Wyżarzając te okazy przy 100°, Matthiessen zauważył, że opór właściwy wzrasta szybko po każdym ogrzaniu, i że temperatura oporu największego się zniża. Tak więc, gdy po kilkunastu wyżarzeniach opór właściwy przestał rosnąć, okazał się on dla niektórych okazów przeszło 20 razy większy niż po odlaniu, i temperatura oporu największego spadła poniżej 15°. Matthiessen przypisał te zjawiska przejściowemu charakterowi telluru pomiędzy metalami i metaloidami; postanowił je zbadać w szerszych granicach temperatur, lecz w pracach swych późniejszych nie powrócił już do tego tematu.

Dalsza praca nad oporem elektrycznym telluru została podjęta przez Exnera³⁾. Bada on zmianę oporu pomiędzy 20° i 200° i znajduje, że tellur szybko oziębiony ma opór właściwy 50 000 m-o. i temperaturę największego oporu pomiędzy 90° i 190°. Powolne oziębienie zwiększa opór właściwy do 370 000 m-o. Exner przyjmuje, że charakter telluru jest czysto metaliczny i że nieregularności w zmianie oporu pochodzą jedynie od silnej krystalizacji. Opór samego metalu zmniejsza się, według niego, zawsze z temperaturą i znalezione powyżej „maximum“ wzrostu oporu przy oziębieniu spowodowane jest przez oddzielanie się kryształów. Gdy system kryształów staje się sztywnym i już nadal się nie zmienia, opór telluru podobnym się staje do oporu innych metali. Wyżarzanie zwiększa odległość kryształów i przez to opór właściwy telluru.

Adams⁴⁾ bada, czy światło wywiera na tellur analogiczny wpływ jak na selen. Dochodzi on do wniosku, że jeżeli wpływ ten istnieje, jest on tak słaby, że nie przewyższa błędów doświadczalnych.

Lenher i Livingstone, R. Morgan⁵⁾ znajdują, że opór właściwy rozmaitych okazów telluru waha się pomiędzy 28 000 i 115 000 m-o., przeciętnie równa się on 50 000 m-o.

¹⁾ Matthiessen, Phil. Trans. Roy. Soc. 148, 383, 1858; Pogg. Ann. 103, 428, 1858.

²⁾ Matthiessen et v. Bose, Phil. Trans. Roy. Soc. 152, 1, 1862; Pogg. Ann. 115, 353, 1862;

³⁾ Exner, Sitz. Akad. Wien. Mat. nat. Kl. 73, 285, 1876.

⁴⁾ Adams, Pogg. Ann. 159, 629, 1876.

⁵⁾ Lenher i Livingstone, R. Morgan, Proc. Amer. Chem. Soc. 22, 28, 1900.

Obie hipotezy, objaśniające normalną zmianę oporu telluru, bądź to przez modyfikację metaloidową (Mathiessen), bądź to przez krystalizację (Exner), nie zostały dostatecznie ugruntowane przez swych autorów. Ażeby wybrać pomiędzy nimi, należało zbadać opór telluru w granicach znacznie szerszych, niż to dotąd uczyniono, zwłaszcza zaś podczas topienia. W tym właśnie celu przedsięwzięta została ta praca.

Przygotowanie i pomiary. Tellur handlowy oczyszczony został przez potrójną dystalację w próżni.

Rurka ze szkła jenajskiego, zawierająca 3—4 gr. metalu i zalutowana po wypompowaniu powietrza, ogrzewana była od spodu w małym piecyku elektrycznym. Dystalacja odbywała się powoli, lecz bardzo regularnie. Zanieczyszczenia metalowe pozostawały w osadach z pierwszej dystalacji wtedy, gdy tellur osiadał w formie pierścienia, odrębnego od wytworzonych przez selen i dwutlenek telluru, które stanowią główne lotne zanieczyszczenia. W ciągu 10-u godzin otrzymać było można 2—3 gr. telluru w postaci długich, dobrze uformowanych kryształów, przedstawionych na fig. 4.

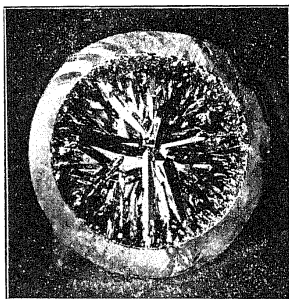


Fig. 4. Kryształy telluru dystalowanego w próżni (powiększone 2 razy).

Przy 3-ej dystalacji ślady pierścieni dodatkowych, wytworzonych przez zanieczyszczenia, całkowicie zniknęły, tak że sądzimy, iż otrzymaliśmy zupełnie czysty tellur.

Poniżej 200° badaliśmy opór telluru na cylindrach od 2 do 3 cm. długości i 5—7 mm. średnicy, zaopatrzonych w żelazne elektrody, które znacznie lepiej od platynowych opierają się wpływowi telluru.

Dla pomiarów oporu przy wysokich temperaturach tellur został zawarty w rurce ze szkła jenajskiego, zamkniętej z każdego końca dwiema elektrodami z węgla, z których jedna służyła do przeprowadzania prądu, druga zaś

do pomiaru spadku potencjału. Temperatury mierzono parą termoelektryczną Le Chateliera.

Wyniki. Co do oporu właściwego mogliśmy potwierdzić wyniki naszych poprzedników, że prawdziwy opór właściwy telluru ukrywa się poza olbrzymimi zmianami oporu, spowodowanymi przez oziębianie i wyżarzanie. Wartości otrzymane wahają się pomiędzy 50 000 i 400 000 mikroohmów cm., mogliśmy jednak stwierdzić, że opór właściwy czystego telluru większy jest od oporu telluru handlowego, zapewne z powodu zawartych w tym ostatnim zanieczyszczeń metalowych. Zmniejszenie oporu przy zanieczyszczaniach były dotąd zauważone tylko w rtęci ¹⁾.

Gdyby istniała poniżej 100° zamiana telluru na modyfikację metaliczną, opór jego powinienby wzrosnąć, zwłaszcza po długim ogrzewaniu przy tej temperaturze. Tymczasem 12-godzinne ogrzanie telluru przy 100° dało

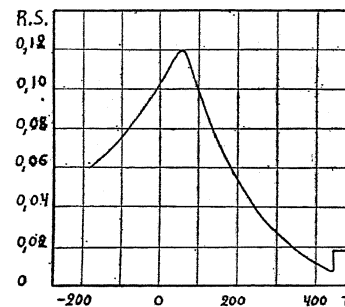


Fig. 5. Zależność oporu telluru od temperatury.

nam mniej więcej takie same zwiększenie oporu, jak i krótkie ogrzanie (8°/o). Natomiast wszelka zmiana temperatury powoduje wzrost oporu telluru. Wzrost ten zachodzi nawet wtedy, gdy przy końcowej temperaturze opór jest mniejszy niż przy 0° i to zarówno przy prędkiej, jak i przy powolnej zmianie temperatury. O wartości tych zmian można sądzić z następujących danych, otrzymanych dla jednego z naszych okazów.

Temperatura	0	—187	0	+200	—187	+200	—187	0
Opór	1	0,60	1,04	0,54	1,03	0,68	1,53	2,20

Dla okazu świeżo odlanego i mającego opór właściwy, zbliżony do 0,1 ohmów cm., otrzymaliśmy następującą zmianę oporu z temperaturą, którą przedstawiamy graficznie na fig. 5-ej.

¹⁾ W. Siemens, Pogg. Am. **113**, 91 1861. Matthiessen, Pogg. Ann. **114**, 310, 1861. Matthiessen i Vogt, Pogg. Ann. **116**, 369, 1862.

t	r_t	t	r_t
—176	0,060	200	0,054
—78,3	0,081	300	0,028
0	0,100	400	0,012
50 (max.)	0,119	450	0,008
100	0,110	460 (ciekły)	0,017

Opór przechodzi przez maximum w okolicach 50°, następnie zmniejsza się aż do temperatury topienia, gdzie znówu wzrasta, tak jak opór metali rozszerzających się podczas topienia ²⁾.

W okolicach 380° zauważyć mogliśmy pewną nieciągłość w zmianie oporu (nie wskazaną na rysunku), która mogłaby odpowiadać zmianie ustroju telluru.

Wyniki nasze potwierdzają zdanie Exnera, że anormalną zmianą oporu telluru powoduje oddzielanie się kryształów, a nie modyfikacja metaloidowa, gdyż opór elektryczny metaloidów zmniejsza się zawsze podczas topienia.

²⁾ Toepler, Wied. Ann. 58, 343, 1894.

Nancy, Instytut chemiczny.

A. AXER.

Przyczynek do charakterystyki funkcji ideałowej $\varphi(r)$.

(Sur la fonction $\varphi(r)$ dans la théorie des idéaux).

Niechaj $\varphi(r)$ oznacza liczbę pierwszych względem r elementów w układzie reszt dla ideału r , w dowolnym ciele algebraicznym $C(\omega)$ o stopniu $k(\geq 1)$ ¹⁾.

Zajmiemy się bliższem określeniem nieskończenie wielkich granic (wyższej i niższej), do jakich zmierzają wartości $\varphi(r)$, gdy r przebiega wszystkie ideały ciała $C(\omega)$ w porządku np. takim, by Nr t.j. norma ideału r , przytem nigdy nie malała ²⁾. Ścisłej mówiąc: znajdziemy takie funkcje analityczne $F(x)$, $f(x)$, by było:

$$\limsup_{Nr \rightarrow \infty} \frac{\varphi(r)}{F(Nr)} = 1, \quad \liminf_{Nr \rightarrow \infty} \frac{\varphi(r)}{f(Nr)} = 1 \text{ ³⁾ }.$$

Dla ciała wymiernego rozwiązał zadanie to Landau w artykule p. t.: „Über den Verlauf der zahlentheoretischen Funktion $\varphi(x)$ “ ⁴⁾. Zupełnie analogicznie rozwiążemy je dla dowolnego ciała algebraicznego; atoli w jednym punkcie, wagi nie najmniejszej, odbiegnie wywód poniższy (mianowicie w ust. 3) od toku myśli pracy wymienionej, upraszczając takowy poniekąd.

¹⁾ Jest to więc uogólnienie znanej funkcji Eulera i Gaussa, wprowadzone po raz pierwszy przez Dedekinda. (Por. „Vorlesungen über Zahlentheorie“ von P. G. Lejeune-Dirichlet, hgg. v. R. Dedekind, 4. Aufl, 1894, str. 569).

²⁾ Charakter granic tych jest oczywiście niezależny od porządku, w jakim r przebiega ideały w $C(\omega)$, byleby porządek ten odliczał rzeczywiście wszystkie ideały w $C(\omega)$.

³⁾ Funkcyj takich jest nieskończenie wiele, idzie jednak o podanie możliwie prostych.

⁴⁾ Archiv der Math. u. Phys. III. Reihe. 5 Bd, 1903, str. 86—91.