

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

Bohumil Kučera

O fyzikálních vlastnostech hmoty za velmi nízkých teplot [II.]

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 30 (1901), No. 4, 245--271

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/121019>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1901

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

O fyzikálních vlastnostech hmoty za velmi nízkých teplot.

Referuje Dr. **Bohumil Kučera**,
assistent vysokých škol technických v Darmštadě.

(Dokončení).

K tepelným vlastnostem plynů za velmi nízkých teplot vztahuje se ještě nejnovější práce P. Eckerleina (Drudes Ann. 3, pg. 120, 1900) o tepelné vodivosti plynů a její závislosti na teplotě. Pracoval methodou Winkelmannovou (Wied. Ann. 19, pg. 656, 1883), dle níž se měří ochlazení teploměru, jehož nádobka se nalézá v centru kulovitého obalu. Užil teploměru petrolaetherového, jehož velmi tenkostěnná kulička měla poloměr 0,480 *cm* a nacházela se postupně v skleněných kulovitých obalech poloměrů 1,641 *cm* a 2,929 *cm*; vyčnívající kapilára měla milimetrové dělení a byla přesně rtuť kalibrována. K určení absolutních obnosů tepelných je ovšem potřeba znáti hustotu a spec. teplo petrolaetheru a závislost obou na teplotě. Pro hustotu stanovil vzorec

$$d = 0,6444 - 0,000472 \cdot t + 0,0000024 \cdot t^2.$$

K měření spec. tepla methodou směšovací užil lázně s olejem terpentínovým; petrolaether uzavřel v tenkostěnnou kulovitou nádobku z pozlacené mosazi. Proto musel stanovit také specifické teplo této mosazi a pro stanovení vodní hodnoty teploměru také specifické teplo skla.

Našel pak mezi $+10^{\circ}$ a -190° C

$$\begin{aligned} \text{spec. teplo skla} \quad c_t &= 0,1614 + 0,000763 \cdot t + 0,00000294 \cdot t^2 \\ \text{mosazi} \quad c_t &= 0,0820 + 0,000316 \cdot t + 0,00000103 \cdot t^2 \\ \text{petrolaetheru} \quad c_t &= 0,4194 - 0,000395 \cdot t - 0,00000143 \cdot t^2. \end{aligned}$$

Okolnost, že specifické teplo petrolaetheru značně roste s klesající teplotou dá se vysvětliti teorií Sohnckeovou (Wied. Ann. 66, pg. 111, 1898), kterýž rozeznává při vnitřní práci v hmotě dvě komponenty: vnější práci disgregační, konanou proti přitažlivým silám mezi molekulami jakožto celky, a vnitřní práci disgregační sloužící k zvýšení pohybů atomových uvnitř jednotlivých molekul samých. Petrolaether roztahuje se velice značně se vzrůstající teplotou, proto roste značně střední vzdálenost molekul a tím se zmenšuje přitažlivá síla, kterou na sebe navzájem působí. Proto je vnější práce disgregační za nízkých teplot značně větší a totéž nutně platí o jejím aequivalentu — specifickém teple. Teploty měřil Eckerlein thermoelementem železo-konstantan. Výsledky, kterých došel, jsou: Tepelná vodivost k_t

vzduchu

$$\text{při } -59^\circ \text{ C je } 0,00003678, \quad \text{při } -150^\circ \text{ C je } 0,00002146,$$

vodíku

$$\text{při } -59^\circ \text{ C je } 0,0002393, \quad \text{při } -150^\circ \text{ C je } 0,0001175,$$

kyseliny uhličitě

$$\begin{aligned} \text{při } -59^\circ \text{ C je } 0,00002645, \quad \text{při } -50,5^\circ \text{ C je } 0,00002824, \\ \text{při } -73,5^\circ \text{ C je } 0,00002546. \end{aligned}$$

Výpočtem těchto hodnot plyne pro tepelné vodivosti k_0 při 0° C , a temperaturní koeficienty γ , [definované rovnicí $k_t = k_0 (1 + \gamma \cdot t)$]

pro vzduch	$k_0 = 0,00004677$	$\gamma = 0,00362,$
pro vodík	0,0003186	0,00422,
pro kyselinu uhličitou	0,00003434	0,00352.

Hodnoty k_0 pro vodík a kyselinu uhličitou přimykají se dobře k direktním měřením dřívějších badatelů, méně dobře

hodnota k_0 pro vzduch, která ale za to lépe odpovídá čísla theoreticky vyžadovanému (0,0000455).

Z Maxwellovy theorie plynů následuje, že vodivost tepelná má být úměrná absolutní teplotě, to jest, že γ má být 0,000367. Tomuto požadavku vyhovuje dle měření vzduch (mezi 0° a -180°) a kyselina uhličitá (mezi 0° a -80°) dosti dobře; výsledky pro vodík pak nejsou tak zajištěny, ježto pro velikou jeho vodivost ochlazování teploměru se dalo příliš rychle, tak že petrolaether se nepravidelně stahoval a častěji se stávalo, že se sloupec jeho v kapilláře přetrhl, tvoře prázdné bubliny. Relativní, na vzduch vztahené hodnoty vodivosti při 0° C jsou dle pozorování a požadavků theorie

pro vzduch	pozorována 1,	theorie žádá 1,
pro vodík	" 6,8,	" " 7,1,
pro kyselinu uhličitou	" 0,73,	" " 0,70.

Dle starších pozorování pro teploty nad 0° (Winkelmann, Wied. Ann. 44, pg. 177, 1891, Graetz. ibid. 45, pg. 298, 1892) hovoří změna vodivosti tepelné spíše zákonu Clausiovu (Pogg. Ann. 115, pg. 32, 1862), dle něhož děje se sice lineárně, ale pomaleji než úměrně s absolutní teplotou. Proto se zdá, že změna vodivosti není prostou lineární funkcí teploty, jak obě theorie žádají, nýbrž že za nízkých teplot je rychlejší, za vyšších (nad 0°) pomalejší. Příčinu snad hledati dlužno v molekul. změnách v plynech samých (associaci mol. za nízkých teplot, dissociaci za vyšších, a p.).

Obrátíme se nyní krátce k thermickým vlastnostem za nízkých teplot u ostatních látek mimo plyny. Velmi pečlivě právě v poslední době bylo studováno specifické teplo kovů Trowbridgem (Science 8, pg. 6, 1898 ref. dle Zeitschr. für compr. u. flüss. Gase 2, pg. 95, 1898), U. Behnem (Wied. Ann. 66, pg. 237, 1898 a Drudes Ann. 1, pg. 257, 1900) a Tildenem (Proc. Roy. Soc. 66, pg. 244, 1900). Všichni užili metody směšovací a teplot tající kyseliny uhličitě a vroucího tekutého vzduchu. Nejzřetelnější jsou měření Behnova a proto uvedeme jeho výsledky tabellárně.

Prvek	Střední teplo specifické			Váha atomová	Střední teplo atomové		
	mezi + 100° a + 18°	mezi + 18° a - 79°	mezi - 79° a - 186°		mezi + 100° a + 18°	mezi + 18° a - 79°	mezi - 79° a - 186°
	Pb	0,0310	0,0300		0,0291	207	6,4
Pt	0,0324	0,0311	0,0277	195	6,3	6,1	5,4
Ir	0,0323	0,0303	0,0263	193	6,2	5,8	5,1
Sb	0,050	0,0484	0,0462	120	6,0	5,8	5,5
Sn	0,055	0,0518	0,0486	118,5	6,5	6,1	5,8
Cd	0,056	0,0537	0,0498	112	6,3	6,0	5,6
Ag	0,056	0,0544	0,0496	107,9	6,0	5,9	5,4
Pd	0,059	0,0567	0,0491	106	6,3	6,0	5,2
Zn	0,094	0,0893	0,0798	65,4	6,1	5,8	5,2
Cu	0,093	0,0883	0,0716	63,6	6,0	5,6	4,5
Ni	0,109	0,0983	0,0743	58,7	6,4	5,8	4,3
Fe	0,113	0,0999	0,0721	56,0	6,3	5,6	4,0
Al	0,22	0,195	0,153	27,1	6,0	5,3	4,2
Mg	0,25	0,233	0,189	24,4	6,1	5,7	4,6
C	0,197	0,141	0,075	12,0	2,4	1,7	0,9

Trowbridge, který zkoumal pouze železo, měď a aluminium, našel hodnoty poněkud málo větší, což však dá se vysvětliti tím, že ponořoval kovy direktně do tekutého vzduchu, pro jehož teplotu „po delším varu“ supponuje $-181,4^{\circ}\text{C}$. Ostatně nebyly kovy žádného z badatelů absolutně chemicky čisté. Tilden

zkoumal pouze kobalt (atom. váha 58,7) a nikl (atom. v. 58,6) a našel následující čísla:*)

Pro interval $+100^{\circ}$ až $+15^{\circ}$	Co 0,10303	Ni 0,10842
$+15^{\circ}$ „ $-78,4^{\circ}$	0,0939	0,0975
$+15^{\circ}$ „ $-182,4^{\circ}$	0,0822	0,0838
$-78,4^{\circ}$ „ $-182,4^{\circ}$	0,0712	0,0719.

Specifická tepla a tedy i tepla atomová blíží se za nízkých teplot téže hodnotě. Ale úsudek, že limitní hodnota všech atomových tepel jest táž, není dle Tildenova mínění správný, což ostatně velmi zřejmě ukazují měření Behnova. Ale velmi zajímavé jest, srovnati výsledky Behnovy s teorií Richarzovou (Wied. Ann. 48, pg. 708, 1893), dle níž ony prvky, které za obyčejných teplot nevyhovují pravidlu Dulong-Petitovu, jeví značnou závislost spec. tepla od teploty. Důvodem jest, že elongace kmitů atomových, kteréž představují právě dle kinetické theorie hmoty pohyb tepelný, nemohou býti považovány za nekonečně malé proti vzájemným vzdálenostem atomů.

To pak nastává nejnázve ve dvou případech: Buď, že jsou vzdálenosti atomů malé (malá atomová volumina), nebo že jsou elongace kmitů veliké, což nejsnadněji nastati může při malých vahách atomových, ježto lehčí atomy nabývají větších rychlostí a tudíž i větších elongací. Největší budou pak úchytky od zákona Dulong-Petitova a tudíž i variace spec. tepel, když obě uvedené podmínky se setkají u téhož prvku — malá atomová váha při malém atomovém objemu. Závěry svých theoretických úvah zkoušel s úspěchem Richarz sám na prvcích do atomové váhy 40; theorie jeho dochází touto prací Behnovou nového potvrzení. Vidíme především značné změny atomového tepla u prvků malých atomových vah C, Mg, Al, Fe. Ale možné konkluse jdou ještě dále: Uspořádáme-li prvky dle stoupajících vah atomových a nanášíme tyto graficky jakožto abscissy, příslušné atomové

*) Uvedeno pro nepřístupnost origin. pramene dle článku B. Dessauova (Physik. Zeitschr. 2, pg. 37, 1900), kterýž vyšel v čase, kdy referát tento byl větším dílem již napsán a jedná o témže předměte, ovšem za poněkud jiným účelem; nedbá také vždy úplnosti literatury.

objemy jakožto ordinaty, obdržíme graf nepravidelně vlnitý; minima tvoří prvky poměrně malých atomových objemů, vedle nichž na obou stranách stojí prvky at. objemů větších (Viz na př. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, 1900, pg. 774). Ony prvky budou tudíž dle Richarzovy theorie jeviti větší variaci atom. tepel s teplotou, než tyto. A vskutku je tomu tak, jak plyne z pozorování čísel pro Fe, Ni, Cu proti Zn; pro Pd a Ag proti Cd, Sn, Sb; pro Ir a Pt proti Pb. Daleko frappantněji musely by rozdily tyto vystoupiti, kdybychom mohli experimentovati s prvky tvořícími maxima zmíněné křivky — Na, Ka, Rb, Cs, Th; u těchto musela by změna atom. tepla s teplotou býti minimální.

Velice důležité jsou Pictetovy pokusy o tepelném záření a diathermansii za nízkých teplot, a to jak pro theorii, tak i pro praxi kryogenní (C. R. 118, pg. 1245, 1893, ibid. 119, pg. 554, 1894, Arch. de Genève (3). 32, pg. 233, 465 a 561, 1894, Zeitschr. für phys. Chemie 16, pg. 417, 1895). Pozoroval, že na -165° ochlazený teploměr, uzavřený v měděné nádobě s dvojitými stěnami, mezi nimiž nacházela se zimotvorná látka, nabýval z venčí stejného množství tepla, nechť byla chladicí nádoba chráněna izolujícím obalem různé tloušťky nebo nechráněna vůbec. Sledováním tohoto zjevu zjistil, že obaly z vlny, korku, písku, dřevěných pilin, uhelného prášku, křídly, cellulosity, skelné vlny, slámy, rašeliny, hedvábí a j. v. mezi -165° a -100° C proti tepelnému záření účinkují docela stejně — totiž neúčinkují vůbec. Teprve touto teplotou počínaje začaly se znenáhla lišiti dle povahy isolačního materiálu a jeho tloušťky křivky, znázorňující množství vniklého tepla, jakožto funkci času; rozlišení značnější nastává asi od -50° , a mezi -20° a $+10^{\circ}$ dosahuje svého maxima. Tu také teprve je isolační účinek úměrný tloušťce isolačního materiálu. Pictet usuzuje ze svých pokusů, že látky známé jakožto špatné vodiče tepla při velmi nízkých teplotách se stávají diathermannými a bez závady propouští paprsky tepelné o veliké délce vlny. Totéž soudí i o tekutinách a jejich krystallech pod -70° a vysvětluje tím zjev, často jím pozorovaný, že totiž při ztuhnutí tekutin, jako alkoholu nebo chloroformu, je-li okolí na velmi nízké teplotě, přesahuje teplota tekutiny obklopené vznikajícími a již vzniklými krystally

daleko bod tuhnutí (mrazu) a to tím více, čím je teplota okolí nižší. Práce tyto mají značný vliv na praxi kryogenickou, ježto by dle nich netvořily látky, obyčejně k tepelné izolaci užívané, ochrany prázdné. Wroblewski a Olszewski uchovávali proto tekuté plyny v otevřených nádobách o několika stěnách, aby studené páry z tekutiny vystupující padající podél stěn nádoby dolů, tuto z venčí ochlazovaly. Dewar sestrojil pro uchovávání tekutých plynů zvláštní dvojstěnné nádoby, u nichž byl vzduch z prostoru mezi oběma stěnami pokud možno dokonale vyčerpán; po případě byla ještě vnitřní stěna postříbřena. Místo toho vpravil později do tohoto prostoru trochu rtuti, jejíž páry se okamžitě kondensovaly na vnitřní stěně, jakmile tekutý plyn do nádoby byl nalit, tvořice tak rtuťové zrcadlo. Ovšem závisí isolační účinnost těchto nádob v míře velmi značné od quality vakua, jakž ukázal W. Hempel (Chem. Ber. 31, pg. 2993, 1898), jenž měřil rychlost stoupání teploty teploměru uzavřeného v nádobě různými látkami chráněné. Z výsledků jeho vyjímáme následující čísla:

	byla teplota po			
Při izolaci pomocí:	5	32	58	88 minutách
čisté vlny při $+100^{\circ}$ sušené	— 74	— 63	— 61	— 50
hedvábí	— 76	— 65	— 58	— 48
prachového peří	— 78	— 76	— 67	— 66
Dewarovy nádoby se špat-				
ným vakuem	— 70	— 47	— 23	— 5
s dobrým vakuem	— 78	— 54	— 31	— 9
od Bender-Hobeina v Mni-				
chově	— 77	— 65	— 54	— 38.

Odpadky vlněné nebo prachové peří tvoří tedy do -70° C stejnou ne-li lepší ochranu, než velmi drahé Dewarovy nádoby. Bylo by pro účely praxe záhodno studovati tyto poměry i za teplot nižších (tekutého vzduchu). Vzhledem k propustnosti tepelného záření sluší ještě uvéstí relativní data Dewarova (Roy. Inst. Great Britain 19. ledna 1894), který našel pro diathermansii tekutého chloroformu 1, sirouhlíku 1,6, kyslíku 0,9, kysličníku dusnatého 0,93, aethylenu 0,60 a aetheru 0,50. Dle těchto čísel vykazují tekutiny též pořad jako plyny.

V nauce o teple chceme se ještě krátce zmíniti o Lindeových pokusech o zjevech při spalování v tekutém vzduchu (Sitzb. d. Akad. Wiss., München, 1899, pg. 65, Naturw. Rundschau 14, pg. 409, 1899). Doutnající tříštka zhasne nad hladinou čerstvě připraveného tekutého vzduchu, ježto se z prvu hlavně vypařuje dusík; v pozdějším stadiu vypařování, nebo byvši direktně ponořena do tekutiny, počne jasným plamenem hořeti. Tak lze ostatně dle Schaefera (Naturw. Rundschau 14, pg. 395, 1899) ukázati i spálení do červena rozžhaveného ocelového péra. Necháme-li do korkového uhlí vsáknouti něco petroleje a mimo to dostatečné quantum tekutého vzduchu na kyslík bohatého, detonuje tento praeparat při každém způsobu zapálení (i bez počáteční impulsivní explose); patrony touto směsí plněné přenášejí detonační efekt na jiné ve vzdálenosti až 25 *cm* ležící. Vůbec převyšuje účinek ten svou brisancí veškeré dosud známé praeparáty, tak že se zdá, že spálení této směsi, jakkoli je teploty úžasně nízké (-180°C), nastává rychleji než u kterékoli jiné pevné nebo tekuté látky dosud známé. Patron podobných bylo dle denních novin s úspěchem užito při trhacích pracích v Mnichově.

Na konec uvádíme pěkný pokus demonstrační (Dewar, Roy. Inst. Great Britain 27. března 1896): Malý plamen vodíkový hoří i pod hladinou tekutého vzduchu a voda, jakožto produkt oxydace vznikající hned mrzne v malé vločky a v tekutině se vznáší. Jiný pěkný pokus dá se provésti s acetylenem (Ladenburg, Chem. Ber. 31, pg. 1968, 1898), který v tekutém vzduchu okamžitě tuhne a vyňat dá se zapáliti jako svíčka. Tekutý vzduch nalit na hladinu vodní ukazuje znamenité zjev Leidenfrostův.

Optika. Optická měření a pozorování za nízkých teplot vztahovala se hlavně ke čtyřem otázkám: Určení refrakce tekutých plynů, pozorování jejich absorpčního spektra a vlivu nízké teploty na fosforescenci a fotochemické účinky světla.

Prvá měření refrakce tekutého kyslíku vykonali Olszewski a Witkowski (Bull. de l'Acad. des Scien. Cracovie 1891, pg. 340), a to methodou totální reflexe na ponořené dvojdesce skleněné (Wiedemann, Pogg. Ann. 158, pg. 375, 1876). Jejich výsledky jsou:

Pro délku vlny			
670,5 (Lithium)	589,3 (Natrium)	535,1 (Thallium)	
byl index lomu			
1,2213	1,2227	1,2236.	

Pátrali také speciálně po anomální dispersi, leč výsledek byl pro tekutý kyslík negativní (Phil. Mag. 39, pg. 208, 1895).

K podobným výsledkům došli Liveing a Dewar (Phil. Mag. 34, pg. 205, 1892, ibid. 36, pg. 328, 1893, ibid. 40, pg. 268, 1895), kteří mimo tekutý kyslík, u něhož našli hodnoty poněkud větší, zkoumali také jiné tekuté plyny, zvláště důkladně kysličník dusičitý (NO). Našli u tohoto

pro délku vlny 670,5	656,3	589,2	486,1	451,0	430,7
index lomu 1,3257	1,3290	1,3305	1,3345	1,3368	1,3378.

U aethylenu našli index lomu pro natriové světlo $n = 1,3632$, u dusíku $n = 1,2053$ a u tekutého vzduchu $n = 1,2062$.

Vypočítáme-li dle starého vzorce Beerova specifickou lomivost pro natriové světlo $\frac{n-1}{d}$, (kdež d jest hustota látky) a z ní molekulární refrakci, obdržíme

pro kyslík

($d = 1,124$ při -182° , spec. lomivost 0,1989 a mol. refrakci 3,182

pro dusík

($d = 0,89$ při -190°) spec. lomivost 0,225 a mol. refrakci 3,153

pro kysličník dusičitý

($d = 1,255$ při -90°) spec. lomivost 0,2634 a mol. refrakci 7,903

a pro aethylen

($d = 0,56$ při -100°) spec. lomivost 0,627.

Pro molekulární refrakci kyslíku našel Landolt z řady organických sloučenin střední hodnotu 3,00; pro plynný kyslík je rovna 3,0316. Hodnota pro tekutý kyslík je tedy poněkud větší, než bychom čekali dle pravidla o stálosti spec. lomivosti. Na údajích pro kysličník dusičitý můžeme zkoušet pravidlo Landolt-Brühlovo o molekulární refrakci — odečtením mol. refrakce kyslíku obdržíme pro dusík číslo 4,721, kdežto direktní měření dává

pouze 3,153. Ostatně nelze zatím činiti definitivních závěrů, ježto údaje hustoty tekutého dusíku a kysličníku dusičnatého jsou zatím pouze aproximativní. Liveing a Dewar v citované práci též zjistili, že světlo odražené při dopadovém úhlu $50^{\circ}45'$ od klidné hladiny tekutého kyslíku (které docílili snížením teploty na -200° C) je skoro úplně lineárně polarisováno.

Absorpční spektrum tekutého kyslíku zkoumal poprvé Olszewski (Wied. Ann. 33, pg. 570, 1888); používaje Vierordtova spektroskopu našel čtyři charakteristické pruhy, z nichž nejvýznačnější nacházel se v oranžově-žluté části spektra mezi vlnovými délkami 634 až 622, poněkud slabší v žluté mezi 581 až 573, velice slabý v zelené u 535 a zase poněkud silnější v modré mezi 481 až 478. V absorpčním spektru tekutého vzduchu nebylo nových pruhů, nýbrž naopak byly i oba nejsilnější 628 a 577 z počátku velice nezřetelné a vystupovaly teprve silněji, když postupným vypařováním se stala tekutina na kyslík bohatší, ač i potom ani zdaleka nedosáhly intenzity pruhů u kyslíka čistého. Pruhy 628 a 577 odpovídají Ångströmovým čarám α a δ a jsou původu tellurického; Ångström usoudil, že nemohou náležeti vodním parám. Že se pruhy 523 a 480 nedají zjistiti ve spektru slunečním, není divno, ježto jsou i ve spektru tekutého kyslíku velice slabé a málo zřetelné. Egoroff (C. R. 101, pg. 1143, 1885) pozoroval absorpční spektrum kyslíku na 6 atmosfer v rouře 60 *m* dlouhé komprimovaného a usoudil, že čáry slunečního spektra A, B a α patří asi kyslíku. Janssen (C. R. 101, pg. 649, 1885 a ibid. 102, pg. 1352, 1886) stlačil kyslík v stejné dlouhé rouře na 60 atmosfer a potvrdil výsledky Egorovovy, přidav některé pruhy mezi A a B, pak mezi B a C, jeden v červené části spektra u α , jeden v žlutozelené u D a jeden v modré. Olszewski nemohl pro slabou dispersi v červené části obdobných pruhů zjistiti; ale Liveing a Dewar (Phil. Mag. 26, pg. 286, 1888) našli u kyslíku velmi silně v ocelové rouře komprimovaného pruhy analogické A a B. Proto opakoval Olszewski (Wied. Ann. 42, pg. 663, 1891) svoje měření uživ silnější vrstvy kapaliny (30 *mm*) a universálního spektroskopu Krüssova s Rutherfordovým hranolem a našel mimo popsané čtyři pruhy ještě jeden v nejzazší části červené, sice slabší než 628, 577 a 480,

ale přece poněkud silnější než 535. Tento pruh odpovídá čáře A, pruh odpovídající B nemohl být nalezen. K určení absorpční mohutnosti jednotlivých pruhů užil Olszewski s Witkowskim (Bull. Ac. des Scien. Cracovie říjen, 1891, pg. 340) Glanova spektrofotometru, jímž stanovil, že světlo propuštěné vrstvou kyslíku 1 mm tlustou nejintenzivnější části žlutozeleného pruhu ($\lambda = 577$ až 570) obnáší 84% až 89%, a že odpovídá množství u červeného pruhu ($\lambda = 630$ a 638) 88%.

Liveing a Dewar (Phil. Mag. 34, pg. 205, 1892) pozorovali v absorpčním spektru kyslíku mimo pruh A i pruh B, ale s jistou zvláštní vlastností. Kdežto je totiž pruh A ve slunečním spektru ostře ohraničen na straně k lomivější části spektra, jest týž ve spektru tekutého kyslíku ostře ohraničen na straně opačné, méně lomivé, kdežto na straně lomivější pomalu se odstiňuje. Zcela podobně je tomu u pruhu B. Vysvětlení tohoto zjevu, jak je spisovatelé podávají, postrádá zatím exaktnosti. Oba uvedení badatelé zjistili také, že tekutý ozon v slabém roztoku kyslíkovém ničeho nemění na jeho absorpčním spektru; nepochází od něho tudíž také krásně modravá barva tekutého kyslíku, kterou již Olszewski pozoroval, a již chtěl vysvětlovati modř oblohy. Koncentrovanější roztok ozonu v kyslíku nepodařilo se jim připravit, ježto tvoří směs velice snadno výbušnou, která oběma badatelům vždy nádobu „na prach rozdrtila“. Tíž zkoumali také (C. R. 121, pg. 162, 1895) vliv teploty na spektrum tek. kyslíku a našli, že s klesající teplotou absorpce roste a oranžový a žlutý pruh se rozšiřují k straně lomivé. Absorpce pevného a tekutého kyslíku je však téměř stejná, kdežto vrstva tekutého vzduchu tloušťky 1,9 cm daleko slaběji absorbuje než vrstva kyslíku tloušťky 0,4 cm. Liveing a Dewar konali též předběžné pokusy (Phil. Mag. 38, pg. 235, 1894) o spektru elektrického výboje v tekutém kyslíku, dusíku a vzduchu, při čemž byly buď obě elektrody pod hladinou tekutiny, nebo jedna pod a druhá nad ní, nebo konečně obě nad ní. Vedle silného spektra spojitého pozorovali množství čar patřících jednak kovu elektrod, jednak plynu. Zajímavým bylo by, kdyby se měla potvrditi domněnka, že jedna z čar u kyslíku pozorovaných ($\lambda = 557$) spadá v jedno se známou zelenou čarou severní záře, původu dosud záhadného.

Ponořením zatavené roury naplněné kyslíkem nebo dusíkem

do tekutého vodíku docílil Dewar (Proc. Roy. Soc. 64, pg. 231, 1899) ohromných, před tím nedosažitelných zředění, ježto plyn okamžitě ztuhl; ovšem, že výboj elektrický při tomto zředění rourkou neprocházel. Byla-li však naplněna vzduchem, procházel výboj a spektrální rozklad ukazoval „dle okolností“ čáry nově odkrytých plynů zemské atmosféry — helia, argonu, xeonu, kryptonu. Tekutý vodík (Dewar, Proc. Roy. Soc. 63, pg. 256, 1899) a tekutý fluor (Moissan a Dewar, C. R. 125, pg. 505, 1897) vůbec absorpčního spektra nemají. Za to se zdá, že se mění absorpční spektrum barevných látek (na př. dvojjchromanu draselnatého), ochladíme-li je na teplotu velmi nízkou. Dle Schwalbeho a Dewara mění se totiž v tom případě jejich barva, stávajíc se za teploty -190° , jak Dewar se vyjadřuje, špinavě bělavě šedivou. Přesných měření kolorimetrických o faktu tomto dosud nestává.

Za to častěji byl zkoumán účinek nízkých teplot na zjevy fosforescenční; priorita v tomto oboru náleží bez odporu G. A. Bardetscherovi (Inang. Dissert. Bern 1889, obšírný referát v Beibl. 16, pg. 742, 1892). Týž našel, že intensita fosforescence, klesá s teplotou, při čemž se mění též barva světla ve smyslu posunutí k červené části spektra. Fosforescence mizí vůbec pro různé látky za různých teplot, dle Picteta (C. R. 119, pg. 359, 1899), který Bardetscherovy resultáty potvrdil, pro látky za obyčejné teploty vzbuzené asi mezi -60° až -70° C. A. a L. Lumièreové (C. R. 128, pg. 549, 1899) ukázali však, že tato teplota je velice různá, obnášejíc na př. pro některé sirníky -10° , pro jiné ale až -190° . Ostatně jest účinek osvětlení na fosforeskující látky stejný za nízkých teplot, jako za teplot obyčejných, jen že fosforeskují teprve při zahřátí. Schopnost světelnou energii kummulovati tedy nízkou teplotou neztrácí, ba spíše se zdá, že schopnost tato roste. (A. a L. Lumièreové C. R. 128, pg. 359, 1899). Také Röntgenovy paprsky vzbuzují fosforescenci i za -200° C — ovšem i tu fosforeskuje látka teprve byvši zahřáta na vyšší teploty. Za to fluorescence, (též je-li Röntgenovými paprsky vzbuzena) jeví se i při -200° . Dewar (Chem. News 70, pg. 252, 1894) a Trowbridge [Science (2), 10, pg. 244, 1899] našli množství látek, které za obyčejné teploty nefosforeskují vůbec anebo velmi slabě, ale za to za velmi

nízkých teplot daleko silněji; při -180° svítí na př. kaučuk, gummi arabicum, roh, slonovina, parafin, vosk, papír, celluloid a gelatina modravým nebo zelenavým světlem, skořápky z vajec a peří krásně červeně. Warbug (Sitz. d. deut. Phys. Ges. 10. května 1898, referát v Zeitsch. f. compr. u. flüss. Gase 2, pg. 47, 1898) soudí, že nejedná se zde o zvýšení intenzity fosforescence, jako spíše o značné prodloužení doby, během kteréž intenzity světélkovací stále ubývá. Mezi fosforeskující praeparaty sluší dle pokusů W. Königových (Verh. deut. Naturf. u. Ärzte 1897, pg. 68) zařaditi také sníh připravený z tekuté kys. uhličitě, jak v bombách se prodává. Ten fosforeskuje po několik sekund bledě zeleně, ale Röntgenovými nebo Lenardovými paprsky vzbuditi se nedá. Ježto čistá pevná kyselina uhličitá zjevu toho neukazuje, pochází od nějaké přimiseniny, jejíž povaha však dosud není zjištěna.

Obdobně jako praeparaty fosforeskující chová se i „radium“, jehož vlastnosti za nízkých teplot zkoumal Behrendsen (Wied. Ann. 69, pg. 220, 1896 a Drudés Ann. 2, pg. 335, 1900). Jeho aktivita klesá při ochlazení tekutým vzduchem asi na $\frac{1}{3}$ původní, ale stoupá opětným zahřátím na staré hodnoty; také radioaktivita kovového uranu a polonia klesá značně s teplotou. Uspokojivé vysvětlení pro tyto zjevy dosud neexistuje.

Ježto za velmi nízkých teplot úplně selhávají mnohé, jinak velice intenzivní chemické reakce, jak na mnoha příkladech ukázali nověji zejména Thilo (Verh. deut. Naturf. Nürnberg 1894, pg. 99) a Pictet (Chem. Zeitschr. 19, pg. 425, 1895), dá se již z předu očekávati, že bude též značně zeslaben, ne-li zničen, fotochemický účinek světla. Veden tímto závěrem zkoušel Dewar (Chem. News 70, pg. 252, 1894) účinek světla na fotografickou desku při -200° a zjistil, že fotochemický process přece se dostavil, ač v míře nepoměrně slabší. Tento výsledek potvrdil J. Joly (Proc. Roy. Dublin Soc. 8, pg. 222, 1896), který ovšem pracoval s teplotami daleko vyššími (-80°); rozdíl v účinku jevil se značněji na desce isochromatické, než na obyčejné. Týž ukázal též, že za obyčejných teplot sahá fotografický účinek dále do červené části spektra než za teplot nízkých; za těchto chovaly se orthochromatické desky jako desky obyčejné — citlivost pro paprsky žlutozelené zmizela

úplně. Nejnověji opětovali pokusy podobné bratři A. a L. Lumièreové (C. R. 128, pg. 359, 1899) pomocí bromostříbrnaté desky želatinové, do polovice v tekutém vzduchu ponořené. Našli, že k docílení téhož účinku jako na částí vyčnívajících a teplé je potřeba 350 až 400 krát delší expozice u části ponořené; současně dokázali, že nepochází tato malá citlivost ani od chemické změny desky, ani od absorpce účinných paprsků tekutým vzduchem, nýbrž jedině od snížení teploty. U jiných fotografických praeparátů nejevil se za podobných podmínek vůbec účinek žádný; Lumièreové soudí z toho, že účinek světla na desku fotografickou je povahy čistě chemické.

Nauka o magnetismu. O magnetických vlastnostech látek za nízkých temperatur existuje sice několik prací, ale přece nedopouští dosavadní výsledky definitivních závěrů, protože vliv složení a tvrdosti jednotlivých druhů železa a oceli na zjev ty je velmi veliký, a právě tyto faktory nejsou od jednotlivých badatelů dosti přesně udány. Velmi zajímavý jsou pokusy Flemingovy a Dewarovy (Roy. Inst. Great Britain, 19. ledna 1894 a Proc. Roy. Soc. 60, pg. 57, 1896), které ukazují, že lze u permanentních magnetů i pomocí nízkých teplot docílití podobně stabilních stavů, jako „napouštěním“ za teplot vyšších (Srov. Strouhal: Ocel a její vlastnosti etc. Praha). Uvedení badatelé měřili totiž magnetický moment malých permanentních magnetů úchylkou magnetky, a našli, že prvním snížením teploty na ca.—186° byl magnetický moment značně zmenšen; následující návrat k teplotě obyčejné způsobil další zmenšení. Opakovalo-li se však toto střídavé ochlazování a oteplování několikrát, nastal stav stabilní, při němž zvětšilo každé ochlazení na —186° magnetický moment o 30 až 50%, oteplení na obyčejnou teplotu (+15°) pak jej o týž obnos zmenšilo. Tak chovaly se magnety jak z velmi tvrdé, tak i z vyžíhané oceli. Jest zajímavý, že ocel niklová (asi s 19% niklu) ukazovala v stabilním stavu chování právě opačné, totiž zmenšení magn. momentu ochlazením, zvětšení oteplením. Tento druh oceli ztrácí značným zvýšením teploty stejně jako ostatní veškerou magnetisaci, jejíž maximum leží mezi +30° a +50° C. U ocele chromové nenastalo prvním ochlazením zmenšení, nýbrž zvětšení magn. momentu. Pictet (C. R. 120, pg. 263, 1895) měřil nosivost permanentních

magnetů za různých teplot, a našel při $+30^{\circ}$ hodnotu $57,31\text{ g}$, při -105° pak $76,64\text{ g}$. Osmond (C. R. 124, pg. 1395, 1899) našel při některých druzích ocele, že ponořením do tekutého vzduchu staly se magnetickými. Tak experimentoval s tyčinkou ocelovou (0,59% uhlíku, 5,9% manganu, 3,77% niklu) délky 38 mm a váhy $11,945\text{ g}$, kterou elektromagnet, jehož užil, při proudu $5,5$ Ampère neunesl. V magnetometru způsobila výchylku $4,1\text{ mm}$ a její spec. váha byla $7,848$ při 17° C . Byla-li však ponořena na 5 minut do tekutého vzduchu stala se magnetickou, tak že též elektromagnet, stejně vzbuzený, ji přitahoval silou asi 1 kg ; v magnetometru působila výchylku 104 mm , a hustota její klesla na $7,624$. Tento stav magnetický ztratila teprve zahřátím na $+650^{\circ}\text{ C}$. Mimo to sděluje Osmond podobná pozorování u dvou jiných druhů oceli. Jak vidíme, jsou tyto poměry velice zajímavé, a při tom nepřiliš přesně prozkoumané, tak že by zde našly velice vděčné pole definitivní práce dle vzoru Strouhal-Barusových pro teploty obyčejné a vyšší; při tom ovšem jako tam, musí se klásti váha na precisnou charakterisaci materiálu, což právě většinou v pracích uvedených bylo opomíjeno.

Fleming a Dewar (Proc. Roy. Soc. 60, pg. 81, 1896) měřili také vliv teploty na permeabilitu a hysterese železa; pro měkké švédské železo našli, že magnetisační křivka při -186° po dosažení stabilního stavu pro všechny síly magnetisační jevila téměř stálou diferencí proti křivce odpovídající teplotě obyčejné, a sice byla magnetisace za nízké teploty nižší; permeabilita byla ovšem též menší. Indukce nedosahovala vyšších hodnot než asi 14500 CGS jednotek při magnetisační síle 25 jedn. Dále zjistili, že permeabilita při stálém magn. poli za změny teploty od -200° do 0° vzrostla o několik percent, a to téměř lineárně s teplotou. Změnu hysterese s teplotou nebylo lze pro indukce od 0 do 12000 jednotek konstatovati. Nebylo-li ale železo dobře vyžeháno, rostla naopak permeabilita s klesající teplotou; výsledků konstantních nebylo však lze docílit, ještě méně pak u železa tvrdého. Naproti tomu chovala se ocelová klavírní struna jako měkké železo. Novější práce o permeabilitě a hysterese, Claudeova (C. R. 129, pg. 409, 1899) a Thiessenova (Phys. Review, 8, pg. 65, 1899) ukazují, že obě tyto veličiny pro vysoké indukce se mnoho nemění snížením teploty na -186° ;

při malých indukcích nastává snížením teploty dosti značné zmenšení obou. Magnetická susceptibilita paramagnetických látek mění se dle pokusů Fleming-Dewarových (Proc. Roy. Soc. 63, pg. 311, 1898) přímo úměrně s hustotou jejich a obráceně úměrně s absolutní teplotou; totéž platí také o tekutém kyslíku, pro jehož susceptibilitu našli experimentem číslo, které plyne výpočtem na základě zmíněných předpokladů z hodnoty její pro kyslík plynný. V jedné z dřívějších prací (Proc. Roy. Soc. 60, pg. 283, 1896) udávají jakožto poměr permeability tekutého kyslíku k oné plynného číslo 1,00286 při magnetisační síle asi 166 až 220 jednotek. U tekutého vzduchu nejsou výsledky tak stále pro změnu jeho složení, leč jakožto střední hodnota plyne z obdobných pozorování poměr 1,00240. Na tomto místě vsunujeme krátkou poznámku o Dewarově pokuse, jímž lze snadno značnou permeabilitu tekutého vzduchu demonstrovati: Namočíme-li v něm totiž kousek vaty, přitahuje jej elektromagnet i prostřední velikosti silou velmi značnou. Dáleko efektnější jest však demonstrační pokus, kterýž referent v literatuře popsany nenašel, ale o jehož působnosti se sám několikráte přesvědčil: Mezi póly vzbuzeného elektromagnetu vychrstneme z Dewarovy nádoby něco tekutého vzduchu; náhlým vypařováním klesne jeho teplota tak, že okamžitě ztuhne, tvoře mezi oběma póly most obdobný onomu ze železných pilin.

Ještě sluší se zmíniti o krátké theoretické práci, v níž H. du Bois (Verh. d. Phys. Ges. Berlin, 17, pg. 148, 1898) dokazuje, že paramagnetická tekutina doznává v magnetickém poli zvýšení (diamagnetická snížení) teploty bodu varu, a to tím větší, čím větší jest její susceptibilita, a čím menší je skupenské teplo vypařování a hustota dotyčné kapaliny; totéž platí mutatis mutandis i o sublimačním teple pevných látek. Tím ovšem posunují se křivky pro tlak par jak pevné tak tekuté fáse a tudíž musí i teplota tuhnutí jejich průsekem určená doznávati magnetických variací. Z výpočtů Boisem provedených plyne pro tuto změnu u tekutého kyslíku $+0,01^{\circ}\text{C}$, u vody $-0,000015^{\circ}\text{C}$, aethylaetheru $-0,0001^{\circ}\text{C}$, u železného amalgamu $+0,05^{\circ}\text{C}$. Dosavadními prostředky nelze tyto theoretické konsequence experimentálně verifikovati, ale není vyloučeno, že

zdokonalením a zjemněním thermometrických method i tato možnost jednou bude dána.

Nauka o elektríně. H. Ebert a B. Hoffmann (Sitzb. d. kgl. Bay. Akad. ref. dle Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase 4, pg 49, 1900) pozorovali velmi zajímavý zjev: Ponoříme-li kousek kovu na kokonu zavěšený do tekutého vzduchu, můžeme, vytáhnuvše jej ven, pomocí elektroskopu konstatovati silný negativní náboj. Tento zjev pozorovali nejen u nejrůznějších kovů (Al, Zn, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Sn, mosazi), ale i u různých izolátorů (pečetního vosku, skla, kaučuku, dřeva). Co je příčinou tohoto náboje? Kontaktní potenciální difference jest příliš slabá, než aby způsobila výchylku elektroskopu. Okolnost, že kov, jakmile byl vytažen z lázně tekutého vzduchu, okamžitě se pokryje jiným (sněhem) z vlhkosti atmosféry kondensovaným, nemůže také býti příčinou, protože, bylo-li k ochlazení užito pevné kyseliny uhličitě, elektrisace nenastala, ač ojnění bylo stejné. Ostatně elektrisace nastala i když bylo experimentováno pod exsikatorem, kdež ojnění nenastalo. První pokyn k vysvětlení podává však okolnost, že elektrisace nenastala, bylo-li užito čistého, t. j. filtrovaného tekutého vzduchu.

Tím dokázána je platnost věty, vyslovené již Faradayem, „že tření čistého vzduchu nemůže ani u skla, aniž kterého kovu vzbuditi stav elektrický“ — i pro teploty — 186°. Jedná se tudíž o to, která přímísenina v tekutém vzduchu elektrisaci způsobuje. Oba badatelé, dokázavše především, že není to pevná kyselina uhličitá, došli mnohými pokusy výsledku, že jest to led v tekutém vzduchu obsažený, jehož tření negativní elektrisaci ponořené látky působí; led sám stává se při tom pozitivně elektrickým.

Proto též je pevný zbytek po vypaření veškerého tekutého vzduchu zbývající velice silně pozitivně elektrickým. Na silnou pozitivitu ledu ukázal již Faraday, Sohneke (Wied. Ann. 28, pg. 550, 1886), pak to znovu potvrdil a rozšířil. Faraday uvádí tři výjimky, — látky, které třením ledem se nestaly negativně elektrickými — slonovinu, brky z peří a medvědí srst. I tento výsledek byl potvrzen svrchu uvedenými badateli pro prvé dvě látky — ponořením do tekutého vzduchu buď náboje vůbec nenabýly, nebo se staly negativně, jindy pozitivně,

ale vždy velice slabě elektrickými. Výsledek celé práce lze shrnouti ve větu: „Třením úplně suchým ledem stávají se veškerá tělesa a látky, obzvláště kovy silně negativně elektrickými; to platí i pro teplotu tekutého vzduchu.“

Přicházíme nyní k předmětu, jemuž bylo věnováno poměrně velice mnoho publikací, totiž k určení dielektrických konstant za nízkých teplot. Dewar a Fleming měřili dielektrické konstanty (specifické induktivní kapacity) čistého a znečištěného ledu, elektrolytů v pevném stavu agregátním, mnoha organických sloučenin, které za obyčejných teplot jsou kapalné nacházejí se ve stavu pevném za teplot při měření užitých a konečně i zkapalnělých plynů.

Ve většině svých pokusů nabíjeli a vybíjeli střídavě konstantní elektromotorickou silou kondensator, sestávající ze dvou komolých dutých kuželů jakožto armatur, mezi nimiž se látka zkoušená nalézala. Přerušovaný proud nabíjecí i vybíjecí procházely tímž galvanometrem, kommutator i přerušovač zastupovala elektromagnetická ladička o 124 kmitech za sekundu. Faktum, že výchylka galvanometru byla pro náboj i výboj táž, sloužilo jim za důkaz, že v dielektriku nestává znatelné vodivosti; jakmile došli k teplotám, při nichž podmínka ta nebyla splněna, byly pokusy přerušeny.

Dielektrická konstanta ledu byla dříve již častěji měřena, leč výsledky značně differují, ležíce mezi 78, bylo-li užito proudu malé frekvence (malého počtu period za sekundu, a mezi ca 2, bylo-li užito frekvence velmi vysoké (elektr. oscillací). Prvé číslo odpovídá blízce dielektrické konstantě vody. Fleming a Dewar (Proc. Roy. Soc., 61, pg. 316, 1897) našli

pro (plat.) teploty

— 206°	— 197,0°	— 175°	— 149°	— 144,7°	— 120°
	— 106,2°	— 72,4°	— 24,5°	pt	

hodnoty

2,43	2,42	2,43	3,43	3,94	7,38
	13,9	41,8	59,1.		

Další hodnoty až ku 70,8 při — 7,5° označují za nejisté pro vystupování vodivosti. Pro glycerin našli při — 198,2° pt hodnotu 3,01, pro — 52,5° pt 59,0. Ježto dielektrická kon-

stanta vody nad 0°C stoupá s teplotou, musí míti při jisté teplotě maximum; obdobně platí totéž i u glycerinu. Pro led připravený z obyčejné destilované vody (Proc. Roy. Soc. 61, pg. 2, 1897), jehož dielektrická konstanta je o něco větší než jsou uvedená čísla, (stoupá od 2,83 při $-198,0^{\circ}\text{pt}$ na 116, při $-130,7^{\circ}\text{pt}$.) podařilo se uvedeným badatelům toto maximum direktně stanoviti při -65° .

U zmrzlých elektrolytů (Proc. Roy. Soc. 61, pg. 380, 1897) sluší rozeznávati tři třídy: Některé látky i v roztocích značné koncentrace (5 až 50%) nepůsobí téměř žádnou změnu dielektrické konstanty ledu; ta obnáší za teploty tekutého vzduchu asi 2 až 3. Druhá třída látek, kamž zařaditi dlužno téměř všechny soli, kyslíkem velmi bohaté, působí v stejné koncentrovaných roztocích malé zvýšení dielektrické konstanty ledu za velmi nízkých teplot, na hodnotu kolísající mezi 3 až 10. Třetí třída mění ji však velmi značné, zvyšujíc ji na hodnoty 30 až 70, tedy na velikost téhož řádu, jako je dielekt. konstanta ledu za bodu tání. O druhém a třetím druhu elektrolytů soudí sice Fleming a Dewar, že by vliv jejich dalším snížením teploty zmizel a dielektrická konstanta klesla na hodnotu mezi 2 a 3, ale direktní důkazy zatím podány nejsou. Odpor zmrzlých elektrolytů (Proc. Roy. Soc. 61, pg. 299, 1897) jest tak veliký, že chovají se jako dielektrika bez vodivosti, byť i za teplot obyčejných byly vodiči velmi dobrými, ale odpor jejich klesá se stoupající teplotou, a při jisté teplotě, ležící ještě hluboko pod jejich bodem tání, klesne velmi náhle na hodnotu malou. Spisovatelé vyslovují domněnku, že při absolutním bodu nullovém stávají se zmrzlé elektrolyty absolutními izolátory.

Podobně jako soli působí na dielektrickou konstantu ledu také jiné látky ve vodě rozpuštěné nebo suspendované (oxydy a hydráty); některé ji téměř nemění, jiné však třeba v roztoku velmi zředěném působí veliké její zvětšení i za teploty tekutého vzduchu. Avšak i o tomto vlivu soudí spisovatelé, že při teploturách ještě nižších mizí.

Fleming a Dewar zkoumali také dielektrické konstanty mnoha organických kapalin (Proc. Roy. Soc. 61, pg. 358, 1897, tabulka též Beibl. 22, pg. 40, 1898), kteréž teprve za velmi

nízkých teplot tuhnou. Potvrdili známou zkušenost, že skupina atomová HO, CO nebo COOH v molekule podmiňuje značnou hodnotu dielektrické konstanty, pokud dotyčná kapalina zůstává tekutou, nebo není ochlazena daleko pod bod tuhnutí. Při teplotách velmi nízkých se vliv tento ztrácí, a dielektrické konstanty nabývají vesměs hodnot mezi 2 a 3.

Uvedené práce Fleming-Dewarovy podrobil obšírné kritice Abegg (Wied. Ann. 62, pg. 249, 1897). Namítá jim, že i u zmrzlých elektrolytů vystupuje polarisace; když pak dobrovolná depolarisace velmi pomalu pokračuje, to jest, když polarisace vzniklá jedním nárazem proudovým zůstane uchována až do výboje kondensatoru, kterýž za přerušení nabíječického proudu se děje, pak působí, že kapacita jeví se zdánlivě býti značně větší a zesiluje značně proud výbojový proudem depolarisačním, a to v tom případě, že polarisace zůstane v celém svém obnosu zachována, až k intenzitě proudu nábojového. Depolarisace bude se omezovati na zjev podobný diffusi, a jak známo, klesá rychlost této rapidně s teplotou. Malý spád polarisace za polarisujících sil do 1,45 Volt ukazuje Abegg na směsi koncentrované kyseliny solné a alkoholu, kteráž při -80° ještě netuhne. Jakožto příklad uvedeme: Při polarisující síle 0,9 Volt bylo zmenšení polarisace za $+15^{\circ}$ C během $\frac{1}{4}$ minuty 0,2 Volt a za -87° C během 4 minut jen 0,03 Volt, tedy více než 112krát menší; a fortiori musí totéž platiti o teplotě tekutého vzduchu. Proto ukazuje Abegg, že měření i výsledky Fleming-Dewarovy nejsou nesprávné.

Na základě této kritiky opětovali Fleming a Dewar (Proc. Roy. Soc, 62, pg. 250, 1898) svoje měření methodou Nernstovou (Zeitschr. f. phys. Chem. 14, pg. 622, 1894), při níž se vodivost kompensuje. Obdrželi pro organické látky hodnoty tytéž jako dříve, pro elektrolyty ale hodnoty značně differující (na př. pro hydrát draselnatý 7,12 proti dřívějšímu 123,0; pro hydrát rubidia 3,55 proti 81,6; pro obyčejný led 3,6). Přičítají však toto zmenšení nalezených hodnot tomu, že užili proudu daleko vyšší frekvence (350 period za sekundu proti dřívějším 124). Že Abeggova výtka o polarisaci není správná, chtějí dokázati tím, že obdrželi, užívše značně větších napjetí, výsledky stejné jako při napjetích nízkých.

Leč Abegg (Wied. Ann. 65, pg. 229 a 923, 1898) myslí, že ani tyto pokusy neřeší docela uspokojivě otázku diel. konstanty ledu, ježto od dřívějších měření tak značně se liší. Uznává sice, že rozdíly lze částečně připsati na účet různé frekvence proudu, ale nechce přece této přiznati vliv tak ohromný. Plausibilnějším nachází svoje vysvětlení, že totiž všechny přímíseniny (na př. soli) při mrznutí vody znečistěné (to jest roztoku) se shromažďují na jistých místech, tak že tvoří roztok nasycený, a jako takovýto zůstávají tekutými až ku své kryohydratické teplotě (která možná leží tuze hluboko), pronikajíce ostatní čirý led jakožto síť vodivých kanálků, které dle svého náhodného rozvětvení a tvaru mají podstatný vliv na zdánlivou kapacitu kondensatoru. Z tohoto stručného referátu je viděti, že k definitivnímu rozhodnutí je potřebí dalších měření.

Abegg sám (Wied. Ann. 60, pg. 54, 1897) měřil diel. konstanty některých kapalin, chtěje se přesvědčiti, zdali dosáhnou hodnot tak vysokých, jako je diel. konstanta vody. Temperaturní koeficient diel. konstant jest totiž negativní, t. j. rostou s klesající teplotou, a všeobecně tím větší, čím větší je diel. konstanta sama, či jinak řečeno, čím větší je úchylnka látky od zákona Maxwellova, že index lomu (pro vlny délky ∞) se rovná druhé odmocnině z diel. konstanty. Konal měření na toluolu, aetheru, amylalkoholu, acetonu, aethylalkoholu a směsi 10 dílů aethylalkoholu s 1 dílem vody; užil metody Nernstovy a temperaturní lázně pevné kyseliny uhličité s aetherem. U toluolu, který přibližně vyhovuje zákonu Maxwellovu klesá temper. koeficient diel. konstanty $\frac{dD}{dT}$ poněkud s teplotou, tak že diel. konstanta se sama velmi málo mění (z 2,33 při $+16,5^{\circ}\text{C}$ na 2,51 při -83°C). Za to u aetheru aethylalkoholu a amylalkoholu tento temper. koeficient s klesající teplotou značně stoupá; je přibližně úměrný diel. konstantě samé, tak že se dá vyjádřiti rovnici

$$-\frac{dD}{dT} = \frac{D}{190},$$

z které plyne pro diel. konstantu

$$D = c \cdot e^{-\frac{T}{190}},$$

kdež ovšem hodnota konstanty c závisí na volbě nulového bodu škály teploturní. Užijeme-li škály absolutní je pro aether $c = 19,5$, pro amylalkohol $c = 71$, pro aethylalkohol (99,8%ní) $c = 120$ a pro vytčenou směs s vodou $c = 145$. Souhlas je všude dosti dobrý, nejméně u amylalkoholu, kterýž však velmi záhy se stává značně konsistentním, hustým. Extremní hodnoty diel. konstant a jejich temp. koeficientů Abeggem pozorované jsou:

aether

$$4,45 \text{ při } +10,8^{\circ}\text{C a } 6,86 \text{ při } -75,2^{\circ}\text{C}; \quad -\frac{dD}{dT} \quad 0,011 \text{ a } 0,035,$$

amylalkohol

$$15,7 \text{ při } +14,2^{\circ}\text{C a } 29,1 \text{ při } -86,2^{\circ}\text{C}; \quad \text{„} \quad 0,10 \text{ a } 0,14,$$

aethylalkohol

$$26,4 \text{ při } +14,8^{\circ}\text{C a } 44,3 \text{ při } -86,6^{\circ}\text{C}; \quad \text{„} \quad 0,13 \text{ a } 0,29,$$

udaná směs

$$36,7 \text{ při } -12^{\circ}\text{C a } 53,6 \text{ při } -83^{\circ}\text{C}; \quad \text{„} \quad 0,16 \text{ a } 0,31,$$

aceton

$$\text{ca. } 25 \text{ při } +18,8^{\circ}\text{C a } 34,5 \text{ při } -87,4^{\circ}\text{C}; \quad \text{„} \quad 0,086 \text{ a } 0,070.$$

Dostatečným snížením teploty můžeme si tedy připravit kapalinu, jichž diel. konstanta je téhož řádu, jako u vody; ježto pak tato veličina dle Nernsta (Zeitschr. f. phys. Chem. 13, pg. 531, 1894) velmi úzce souvisí s dissociací mohutností kapaliny, bylo by zajímavým srovnati tuto mohutnost oněch kapalin za nízké teploty s onou vody za teplot obyčejných. Svrchu uvedený vzorec pro diel. konstantu zkoušeli Abegg a Seitz (Zeitschr. f. phys. Chem. 29, pg. 242, 1899) pro amylalkohol, isobutylalkohol, propylalkohol, aethylalkohol, methylalkohol a nitrobenzol též při nižších teplotách, a našli, že dostatečně dobře vyjadřuje hodnoty pozorované, pokud látka zůstává ve stavu tekutém. Ale při přechodu do stavu tuhé sklovité hmoty, který děje se u vyšších alkoholů na oko docela spojitě, jeví se v chodu diel. konstanty ohromný skok, na př. u amylalkoholu při -117°C z 32,85

na 2,4, u methylalkoholu při -113° dokonce ze 64,2 na 3,07. Při značném ochlazení (tekutým vzduchem) změnil se isobutyl-alkohol s hlasitým praskotem náhle z pevné sklovité hmoty na sněhový krystallinický prášek, aniž by však současně bylo lze pozorovati změnu diel. konstanty. Výsledky měření byly jak již řečeno dobře vyjádřeny svrchu uvedeným vzorcem Abeggovým, kdežto z analogie s optikou odvozené vzorce (Mosotti-Clausiovy)

$$\frac{\sqrt{D} - 1}{d} = \text{const.}$$

nebo

$$\frac{D - 1}{D + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.},$$

kdež d jest hustota látky, naprosto selhaly.

Dewar a Fleming (Proc. Roy. Soc. 60, pg. 358, 1896) byli první, kteří určili diel. konstanty tekutých plynů za velmi nízkých teplot, a to methodou velice jednoduchou, ovšem ale také nepřilíš přesnou. Nabíjeli totiž malý kovový kondensator (ze 17 aluminiových destiček 5×15 cm) kapacity asi 0,001 mikrofarad vždy na 100 Volt, a vybitve jej 10krát do většího kondensatoru (0,5 mikrofarad) měřili ballistickou výchylku při jeho výboji. Tak našli pro diel. konstantu tekutého kyslíku číslo 1,495, z něhož plyne, že tekutý kyslík dostatečně hověí zákonu Maxwellovu. V nejnovejší době měřil tutéž veličinu Hasenoehrl (Comm. from the Phys. Lab. Leiden No. 52, ref. dle Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase 3, pg. 148, 1900) methodou Gordonovou a našel číslo 1,465, pro dielektrickou konstantu kysličníka dusnatého pak 1,933. Při vyšších teplotách měřil dříve již Linde (Wied. Ann. 56, pg. 546, 1895) diel. konstanty methodou Nernstovou a Schillerovou a našel

pro kyselinu uhličitou

meth. Nernstovou při $-7,5^{\circ}\text{C}$ $D = 1,621$, při $15,5^{\circ}\text{C}$ $D = 1,530$

meth. Schillerovou při $-7,5^{\circ}\text{C}$ $D = 1,621$, při $15,5^{\circ}\text{C}$ $D = 1,530$,

pro kysličník dusnatý (N_2O)

meth. Nernstovou při -6°C $D = 1,643$, při $+14,5^{\circ}\text{C}$ $D = 1,522$,

pro chlor

meth. Nernstovou při

— 60° až 70°C $D = 2,164$, při + 8°C $D = 1,948$.

Měření diel. konstanty tekutého ammoniaku nevedlo k cíli pro jeho značnou vodivost; později určili ji Goodwin a de Kay Thompson (Phys. Review, 8, pg. 38, 1899) methodou Drudeovou na ca. 22.

Vzhledem k zmíněnému již vztahu mezi diel. konstantou a dissociační mohutností nabývá toto číslo zajímavosti tím větší, jelikož v tekutém ammoniaku se rozpouští řada solí a roztoky ty mají značnou elektr. vodivost, z čehož plyne, že rozpuštěné soli sou značně dissociovány. Pro vodivost tekutého ammoniaku udává Cady (Journ. of Phys Chem. 1, pg. 707, 1897, ref. dle Beibl. 22, pg. 331, 1898) hodnotu $71 \cdot 10^{-7}$, Goodwin a Thompson v práci citované hodnoty mezi $1,688 \cdot 10^{-4}$ při — 13,0° C a $1,392 \cdot 10^{-4}$ při — 29,5° C (střední koeficient temperaturní $0,0108 \cdot 10^{-4}$). Frenzel (Zeitschr. f. Elektrochemie 6, pg. 477, 485 a 493, 1900) určil nejnověji pro praeparat zvláště pečlivě čištěný $1,33 \cdot 10^{-7}$ při — 79,3° a $1,47 \cdot 10^{-7}$ při — 74,6° C, tedy čísla daleko menší než Cadyova, ale při tom přece čtyři až pětkrát větší než je vodivost čisté vody dle Kohlrausche; střední temp. koeficient jest 1,9%. Přimísění malého quanta vody nemění vodivost značněji; jiné znečištění působí, podobně jako u vody, že temp. koeficient v témž poměru klesá, ve kterém vodivost stoupá. Frenzel vysvětluje vodivost ammoniaku tím, že je částečně na N a H dissociován. Franklin a Kraus (Amer. Chem. Journ. 20, pg. 820, 1898, ibid. 21, pg. 1 a 8, 1899, ref. dle Beibl. 23, pg. 216, 1899) měřili rozpustnost mnoha solí v tekutém ammoniaku methodou Kohlrauschovou, t. j. změnou elektrické vodivosti, a našli u mnohých, že při — 38° jest vodivost téměř taková jako při + 18° v roztoku vodním; polarisace nezjistili. Rovněž měřili molekulární zvýšení bodu varu (ca. 3,4), vypařovací teplo za norm. bodu varu (326 až 332 cal.), jakož i mnohé vlastnosti chemické, o nichž tuto referovati nemůžeme. Ale tolik je jisto, že podobná měření systematicky provedená s jinými plyny, které nejsou chemickými prvky, byla by důležitá a zajímavá jak pro chemika, tak i pro fysika.

O thermoelektrických vlastnostech kovů za nízkých teplot existuje mimo výzkumy uvedené v kapitole o měření teplot pouze jediná práce Dewar-Flemingova (Phil. Mag. 40, pg. 95, 1895). Tito badatelé měřili thermoelektromotorické síly článků utvořených ze dvou drátů olověných, mezi jichž konce byl přiletován drát z materiálu, který měl býti zkoumán; jeden kontakt byl stále udržován na teplotě tajícího ledu, teplota druhého byla měněna mezi $+100^{\circ}$ a -200° . Z grafického znázornění vztahu mezi elektromotorickými silami (E) a rozdílem teplot obou kontaktů je vidno, že mnohé z nalezených křivek naprosto nejsou parabolami, nýbrž namnoze mají dvojí zakřivení (na př. u antimonu), což svědčí o tom, že pro kombinaci s olovem mají více bodů neutrálních než jeden; z toho plyne, že čáry Taitova diagramu (znázorňující vztah „thermoelektrické mohutnosti“ (Kelvin) $\frac{dE}{dT}$ a teploty) nejsou všeobecně přímkami jako tomu je z veliké části u teplot vyšších. Čára antimonu na př. protíná přímkou olova (základní) na dvou místech. Čáry pro železo a ocelovou klavírní strunu také jeví značné změny křivosti, kteréž odpovídají změnám znamení pro Thomsonův zjev a tudíž pravděpodobně i značným změnám molekulárním. Wismut vykazuje křivky velice různé odpovídající malým znečištěním a přímísením, leč všechny mají povahu podobnou a jeví asi při -80° diskontinuitu. Ostatně Dewar a Fleming sami označují své pokusy v tomto směru za ne definitivní, předběžné.

Dospěli jsme nyní k poslednímu bodu svého referátu, předmětu již jednou dotčenému — totiž elektrické vodivosti (spec. odporu) kovů za nízkých teplot. Starší data Cailletet-Boutyova a Wroblewského uvedli jsme v odstavci o termometrii; později konali rozsáhlá měření v tomto oboru hlavně Dewar a Fleming (Phil. Mag. 34, pg. 326, 1892, ibid. 36, pg. 271, 1893, tabulka s výsledky též Beibl. 17, pg. 214, 1893). Znázornili své výsledky graficky, nanášejíce teploty jakožto abscissy, spec. odpor jakožto ordinaty; mezi křivkami tak povstávajícími lze rozeznávat trojí charakteristický druh: Jedny jsou vyduťté k ose úseček (Fe, Ni, Sn, Cu), jiné vypuklé (Au, Pt, Pd, nejspíše též Ag) a konečně graf aluminia je téměř přímkou. U kovů první kategorie jest tudíž temp. koeficient odporu za nižších teplot větší než

za vyšších, u druhé jest tomu naopak. Společnou je vlastnost, že odpor všech kovů s klesající teplotou značně klesá, ač ovšem ne u všech stejně rychle. Zvláště zajímavo je, že temp. koeficient mědi je poněkud větší než stříbra, tak že měď se stává při velmi nízkých teplotách lepším vodičem než stříbro. Nejrychleji klesá mezi 100° a 0° odpor magnetických kovů, železa a niklu ($\frac{dR}{dt}$ je 0,00622 a 0,00625) a tato značná změna trvá i při teplotách nižších než 0° . Na změnu odporu u niklu ale velmi značně působí jakékoli znečištění, činíc ji daleko menší, než je u niklu dokonale čistého. U směsi dvou kovů jsou grafy téměř přímkami, jsou-li komponentami směsi kovy chemicky velmi různé (na př. Pt a Ag) a temp. koeficient je poměrně velmi malý; jsou-li ve směsi zastoupeny kovy chemicky si podobné, je spád odporu větší, ale co je zajímavo, nebudí dojmu, že by odpor při absol. bodu nullovém se rovnal nulle, kteráž domněnka jinak pro všechny jednoduché kovy se zdá býti oprávněnou. Ostatně ukazuje nám bližší rozbor, že teplota, za níž jednotlivé kovy dle extrapolace se mají státi absolutními vodiči, je pro různé kovy různá a leží namnoze již před absol. bodem nullovým, na př. u platiny při -258° , u stříbra při $-248,4^{\circ}$ a u mědi a železa dokonce již při -223° . Toto poslední číslo je nejzajímavější proto, že je schopno direktní experimentální verifikace, ač ovšem je spojeno s velikými methodickými obtížemi určití okamžik, kdy stává se odpor jedné části proudového kruhu nullou. Odpor uhlí roste s klesající teplotou a Dewar a Fleming vyslovují domněnku, že stává se při abs. bodu nullovém nekonečně velikým, jako prý vůbec odpor všech izolátorů. Titěz badatelé zkoumali později (Proc. Roy. Soc. 60, pg. 76, 1896) odpor rtuti při nejnižších teplotách, a našli, že se chová zcela obdobně jako ostatní kovy; při přechodu ze stavu kapalného v pevný vzroste vodivost náhle o značný obnos. Podobný skok našel Gressmann (Phys. Review 9, pg. 20, 1899) také u amalgamu olova různé koncentrace, a určoval dle něho teploty mrazu (tuhnutí) různých amalgamů (4,2% Pb — $37,7^{\circ}$ C; 7% — $37,0^{\circ}$ C; 11% — $30,1^{\circ}$ C). Při opačném chodu od teplot nižších k vyšším není tento skok tak markantní, přechod děje se více znenáhla; u amalgamu s 4,2% Pb na př. vzrůstal odpor pomalú až na

0,25 Ω za -50° C, odtud velmi rychle na 0,98 Ω při -37° C, a dále zase velice pomalu na 1,0 Ω při $+30^{\circ}$ C. Bod tání nedá se tudíž tak přesně stanovit.

Během svých pokusů shledali Dewar a Fleming, že wismut chová se odchylně od kovů jiných. Opětující svá měření na dvou „zvláště čistých“ praeparátech (Phil. Mag. 40, pg. 303, 1895) našli, že odpor od $+100^{\circ}$ až ku -60° (resp. -80°) klesal, ale odtud počal stoupati, tak že při -170° byl skoro týž jako při $+100^{\circ}$. Koupený wismut choval se podobně, leč odpor počal kolem -180° po druhé klesati. Tyto anomalie vysvětlily se jim teprve, když k měření užili abs. čistého elektrolytického materiálu (Proc. Roy. Soc. 60, pg. 72, 1896); byly způsobeny znečištěním, které má u spec. wismutu vliv přímo ohromný. Opravdu čistý wismut netvoří žádné výjimky proti kovům ostatním, jeho odpor konverguje rovněž jako u ostatních kovů k nulle za nejnižších teplot. Ale zcela opačně chová se při transversální magnetisaci (wism. spirála kolmo na směr magnetického pole); tu roste totiž jeho odpor jednak s magnetisací, ale též s klesající teplotou. Vyjímáme z měření jejich (Electrician 37, pg. 267, 1896) následující data:

Za teploty 0° a magn. pole 0 jedn. byl odpor 1,46 Ω , za magn. pole 14150 jedn. 2,34 Ω .

Za teploty -186° a magn. pole 0 jedn. byl odpor 0,53 Ω , za magn. pole 14150 jedn. 22,4 Ω .

Čísla tato nejsou nikterak extrémní; Dewar a Fleming (Proc. Roy. Soc. 60, pg. 425, 1896) uvádí případ, že za pole asi 22000 jedn. a při -203° pt byl odpor wismutové spirály 150krát větší v magn. poli, než mimo ně. Dle smělé extrapolace jejich byl by tudíž wismut látkou, která za téže, ovšem nesmírně nízké teploty by byla dle okolností buď absolutním vodičem elektrickým nebo absolutním izolátorem.

Darmštat, v listopadu 1900.