

5181
XII 2.
m

12. 4807

8096

IGNACY ZAKRZEWSKI.

O ZALEŻNOŚCI
CIEPŁA WŁAŚCIWEGO CIAŁ STAŁYCH
OD TEMPERATURY.



KRAKÓW.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

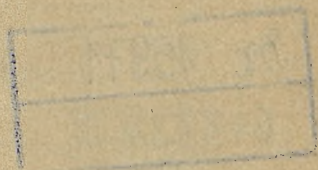
1891.

IGNACY ZAKRZEWSKI.

O ZALEŻNOŚCI
CIEPŁA WŁAŚCIWEGO CIAŁ STAŁYCH
OD TEMPERATURY.

TYTUŁOWA
BIBLIOTEKA POLSKIEJ
WYDAWNICZEJ

51 81
XII



KRAKÓW.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

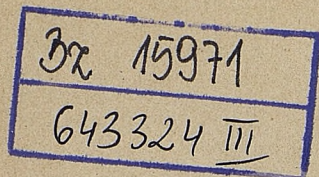
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

1891.

3 1807



Osobne odbicie z Tomu XXIII. Rozpraw Wydziału matematyczno-przyrodniczego
Akademii Umiejętności w Krakowie.



O zależności ciepła właściwego ciał stałych od temperatury

napisał

Ignacy Zakrzewski.

(Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. matemat.-przyrod. dnia 20 kwietnia 1891.
Ref. członek A. Witkowski.

„Prawo Dulonga i Petita przedstawiałoby prawdopodobnie zupełnie ściśle wyniki doświadczeń, gdybyśmy ciepło właściwe każdego ciała brali przy pewnym punkcie skali termometrycznej i gdyby pomiary tej ilości można uwolnić od wszelkich wpływów ubocznych, działających na wyniki doświadczeń.“ Przez wpływy uboczne rozumie Regnault w zdaniu tem, wyjętem z pracy jego: *Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés*,¹⁾ ciepło utajone rozszerzalności, różne u ciał różnych, a przy tem zależne w dość znacznej mierze od czynników niedających się bliżej ściśle wyznaczyć. Dla jednego i tego samego n. p. kawałka miedzi znajduje on, tą samą metodą, ciepło właściwe raz: 0.0934, drugi raz: 0.0948, zależnie od tego, czy miedź przed pomiarem była kuta, czy też odgrzana. Zmiana ciepła właściwego z temperaturą, w której ilość tę mierzymy, również bardzo różna dla ciał różnych, wskazuje, że porównanie możliwem byłoby prawdopodobnie wtedy tylko, gdybyśmy dla każdego ciała wybrali stosowną temperaturę, może w związku będącą z temperaturą topliwości lub wrzenia.

¹ *Annales de chimie et de physique* T. 73. str. 66. 1840.

Do uwag tych, wypowiedzianych przed pięćdziesięciu laty i dziś jeszcze nie wiele dodać można. Ciepło właściwe jest zawsze jeszcze ilością, której z innemi, ilościowo wyrażonemi, własnościami materji, jednym, wspólnem dla wszystkich ciał prawem, związać nie umiemy. Prawo jednak Dulonga i Petita przyniosło nauce, mimo całej swej nieściśłości, liczne i znaczne korzyści. Dość wspomnieć dla przykładu prace autorów jak Berthelot,¹⁾ Emmerson Reynolds,²⁾ Humpidge,³⁾ L. Mayer, Braun,⁴⁾ Nilson i Petterson,⁵⁾ Reiss,⁶⁾ Kopp,⁷⁾ de Heen,⁸⁾ Blümke,⁹⁾ Pebal i Jahn,¹⁰⁾ Neccari¹¹⁾ i wielu innych.

Spostrzegamy też liczne usiłowania uogólnienia tego prawa, jak u Cantoniego,¹²⁾ który znajduje związek między masą drobiną, a ilością ciepła, potrzebną do przeprowadzenia równych mas różnych ciał od bezwzględnego zera do stanu pary o tej samej prężności, Goldsteina,¹³⁾ który w różnicach pomiędzy doświadczeniem a prawem Dulonga i Petita, a także prawem Neumanna widzi wyraźną prawidłowość. Biorąc bowiem pierwiastki analogiczne, t. j. pionowe szeregi układu naturalnego Mendelejewa, spotykamy wzrost ciepła atomowego, względnie drobinowego, równoległy z wzrostem ciężaru atomowego, względnie drobinowego. Nie brak wreszcie usiłowań znalezienia związku między ciepłem właściwem a innemi własnościami fizycznymi ciał. I tak grupuje Zenger¹⁴⁾ pierwiastki według stałego dla każdej grupy iloczynu ciepła właściwego i ciężaru gatunkowego, dopatrując w pierwiastkach jednej grupy wiele analogii ze stanowiska fizyki i chemii. Dreker¹⁵⁾ łączy ciepło właściwe ze ściśłością i rozszerzalnością ciał, Fritz¹⁶⁾ zestawia w równanie ciepło właściwe, ciężar atomowy i temperaturę topliwości lub też wytrzymałość, współczynnik rozszerzalności i sprężystości, temperaturę topliwości, ciepło właściwe i równoważnik chemiczny. Wiebe¹⁷⁾ widzi związek między ciepłem właściwem, ciężarem atomowym i współczynnikiem rozszerzalności, Trouton¹⁸⁾ wreszcie i Nadeschdin¹⁹⁾ wciągają do wzorów jeszcze ciepło lotności ciał.

Wszystkie wspomniane prace wychodzą, zdaje się, z jednego założenia i dążą do jednego celu. Stan każdego ciała można sobie wyobrazić jako funkcję wszystkich jego własności pomiarom dostępnych; gdyby kształt funkcji tej był znany, możnaby z ilościowej zmiany

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. 11. 1878. ²⁾ Wied. Beibl. 1. 1877. ³⁾ Wied. Beibl. 9. 1885. ⁴⁾ Berichte 11. 1878. ⁵⁾ ibid. ⁶⁾ Wied. Ann. 13. 1881. ⁷⁾ Berichte 19. 1886. ⁸⁾ Wied. Beibl. 7. 1883. ⁹⁾ Wied. Ann. 23. 1885. i 25. 1885. ¹⁰⁾ Wied. Ann. 27. 1886. ¹¹⁾ Wied. Beibl. 1888. ¹²⁾ Wied. Beibl. 11. 1887. ¹³⁾ Wied. Beibl. 7. 1883. ¹⁴⁾ Wied. Beibl. 6. 1882. ¹⁵⁾ Wied. Ann. 20. 1883. i 34. 1888. ¹⁶⁾ Wied. Beibl. 6, 1882. i 12. 1888. ¹⁷⁾ Berichte 13. 1880. ¹⁸⁾ Wied. Beibl. 7. 1883. ¹⁹⁾ Rep. d. Ph. 20. 1884.

jednej z własności wyznaczyć zmiany wszystkich innych. Kształt tej funkcyi dla wszelkiej materyi byłby jeden, byłoby to równanie stanu materyi w najogólniejszem znaczeniu.

W stanie materyi prawdopodobnie najprostszym, w stanie gazu, znane są związki pomiędzy nielicznymi ilościowo wyrazić się dającami, a wybitnie od siebie zależnemi jej własnościami. Prawa Boylea i Charlesa łączą ciśnienie, objętość i temperaturę wszelkich gazów w jedno równanie, a jeśli badania subtelniejsze wykryły niezgodność pomiarów bezpośrednich z równaniem teoretycznem, to odkrycia te przyczyniły się tylko do tem głębszego poznania budowy gazów.

Związek między objętością i temperaturą w cieczach i ciałach stałych jest niemal zupełnie zakryty olbrzymią, w porównaniu z gazami, pracą wewnętrzną, połączoną ze zmianą objętości; bliskiem jest tedy przypuszczenie, że równoważnika tej pracy szukać należy w pewnej funkcyi ciepła właściwego.

Uwaga ta wskazywałaby ważność dokładnego poznania tej ilości dla dynamiki ciał stałych i ciekłych. A jednak ciepła właściwego tych ciał nie znamy dotąd ani w przybliżeniu z taką dokładnością, jaka prawdopodobnie potrzebną będzie do znalezienia szukanych związków. Mimo niezmiernie licznych i różnorodnych pomiarów, nie można przecież twierdzić, abyśmy ciepło właściwe ciał stałych znali z dokładnością, wykluczając mniej niż jeden procent błędu. Na dowód dość przytoczyć pomiary ciepła właściwego ciała tak dobrze określonego, jak srebro chemicznie czyste. Regnault¹⁾ znajduje 0.0570, ale jako średnią z liczb od 0.0568 do 0.0574, Bunsen²⁾ podaje dla tego samego ciała 0.0559, Than³⁾ wreszcie, używając srebra do porównania metod kalorymetrycznych, dochodzi do liczby 0.0564. Należy jednak uwzględnić, że metoda Regnaulta zasadniczo różni się od używanej przez Bunsena i Thana.

Z trzech metod stosowanych do wyznaczania ciepła właściwego, pierwsza — metoda ostygania — używana przez Dulonga i Petita w szeregu prac, na podstawie których uczeni ci ogłosili prawo ich nazwisko noszące, daje się stosować w najszczęśliwszym zakresie. Po dosadnej krytyce Regnaulta⁴⁾, popartej odpowiedniami doświadczeniami, jest rzeczą pewną, że szybkość ostygania ciał może posłużyć do wyznaczenia ich ciepła właściwego tylko w dość znacznem przybliżeniu i to dla ciał czyniących zadość warunkom jak najlepszego przewodzenia ciepła.

¹⁾ l. c. str. 39. ²⁾ Pogg. Ann. 141 1870. ³⁾ Wied. Ann. 14. 1881. ⁴⁾ l. c. str. 13 do 19.

Metoda mieszania wydaje się najbezpośredniejszą, a nie polegającą na żadnych na pozór założeniach dodatkowych, powinna by dawać wyniki najlepsze. A jednak dziś jeszcze — nie mówiąc o czasach Regnaulta — spotykamy w stosowaniu jej szkopuł zasadniczy: brak ściśle określonej jednostki mierniczej. Pomiar ciepła właściwego wody, które wykonywali lub obliczali Regnault¹⁾, Pfaundler i Platter²⁾, Bosscha³⁾, Wüllner⁴⁾, Henrichsen⁵⁾, Pfaundler — Baumgartner⁶⁾, Stamo⁷⁾, Gerosa⁸⁾, Liebig⁹⁾, Rowland¹⁰⁾, Neesen¹¹⁾, Velten¹²⁾, Dieterici¹³⁾ i inni, nie przedstawiają bynajmniej takiej zgodności, aby na ich podstawie określić można jednostkę ciepła z dostateczną ścisłością. Zwłaszcza w temperaturach, używanych najczęściej przy stosowaniu metody mieszania, uderza niepewna znajomość zmienności ciepła właściwego wody z temperaturą. Gdy Rowland znajduje minimum przy 30 do 35° C., Liebig umieszcza je przy 23° C., a Pfaundler i Platter oznaczają ciepło właściwe przy 1.25° C. jako minimum (w granicach 0 i + 10° C.), podaje Neesen, że ilość ta znajduje się w maximum w okolicy 12 do 20° C. Dodać do tego wypada, że w wyborze jednostki panuje najzupełniejsza dowolność, gdyż jedni uczeni uważają za taką ilość ciepła ogrzewającą gram wody od 0 do 1° C., inni od 15 do 16° C. inni wreszcie setną część ilości ogrzewającej tę masę od 0 do 100° C. Byłoby może najwłaściwszem przyjąć powszechnie to ostatnie określenie, gdyż ta ilość daje się najłatwiej doświadczalnie wyznaczyć.

Zdawałoby się, że metoda trzecia, topienia lodu, wprawdzie nie najnowsza, ale w najnowszych czasach udoskonalona przez Bunsena¹⁴⁾ do tego stopnia, że do ścisłych pomiarów używać się daje, wolną jest od tej niepewności. Bliższe jednak wejrzenie w sprawę wskazuje, że i tu nie posiadamy jednostki zupełnie ściśle wyznaczonej. Miarą ciepła oddanego w kalorymetrze Bunsena jest masa stopionego w nim lodu, którą wyznacza się z przesunięcia nitki rtęci w kapilarze kalorymetru, lub zmiany ciężaru rtęci w naczynku z kalorymetrem złączonem; ten ostatni sposób uważa się powszechnie za dokładniejszy, a w niektórych przynajmniej przypadkach, w których chodzi o wielkie ilości ciepła, ten jedynie sposób może być stosowanym. W obu sposobach mierzy się bezpośrednio zmianę objętości mieszaniny lodu i wody zawartej w kalorymetrze, a z niej oblicza masę stopionego lodu na podstawie znanej gęstości wody i lodu przy 0°. Ta ostatnia wyznaczoną została przez

¹⁾ Pogg. Ann. 79. 1850. ²⁾ Pogg. Ann. 140 i 141. 1870. ³⁾ Pogg. Jubld. 1874.

⁴⁾ Wied. Ann. 1. 1877. ⁵⁾ Wied. Ann. 8. 1879. ⁶⁾ Wied. Ann. 8. 1879. ⁷⁾ Wied. Beibl. 3, 1879. ⁸⁾ Wied. Beibl. 6. 1882. ⁹⁾ Wied. Beibl. 7. 1883. ¹⁰⁾ Beibl. 4. 1880.

¹¹⁾ Wied. Ann. 18. 1883. ¹²⁾ Wied. Ann. 21. 1884. ¹³⁾ Wied. Ann. 33. 1888. ¹⁴⁾ Pogg. Ann. 141. 1870.

Bunsena z dokładnością niepozostawiającą nic do życzenia, jakkolwiek w obec bardzo różnych wypadków pomiarów poprzedników jego jak Thomsona, Heinricha, Royera i Dumasa, Koppa i innych, może nie od rzeczy byłoby powtórzenie i sprawdzenie tego pomiaru, tak ważnego dla kalorymetrii. Pozostaje więc tylko do wyznaczenia ciepła topliwości lodu. Liczne pomiary tej ilości, które wykonali Rudberg¹⁾, de la Prevostay i Dessains²⁾, Regnault³⁾, Person⁴⁾, Hess⁵⁾, Petterson⁶⁾ różnią się pomiędzy sobą bardzo znacznie. Liczba Bunsena 80·025 ma być według założenia autora wyrażoną w jednostkach odnoszących się do temperatury 0—10°C (l. c. str. 2), jak jednak widać z pomiarów wykonanych w celu uzyskania tej liczby (l. c. str. 19 i 23) wyraża ona w istocie ilość „średnich gramostopni“, potrzebnych do stopienia jednego grama lodu. Obliczając z dat Bunsena masę rtęci wessaną przez kalorymetr lodowy, otrzymamy 15,41 mgr. rtęci, jako równoważnik średniego gramostopnia.

Z szeregu badaczy, używających przyrządu Bunsena do celów kalorymetrycznych, część przyjmuje wprost jego równoważnik obliczony bądźto w miligramach, bądź jako współczynnik jednej kreski w podziałce kapilary; czynią to Weber⁷⁾, Hillebrand⁸⁾, Blümke⁹⁾, Hess¹⁰⁾. Inni jak Schuller i Wartha¹¹⁾, którzy zmieniali metodę Bunsena, wprowadzając ważenie rtęci w miejsce uważania przesunięcia się jej nitki w kapilarze, wyznaczają równoważnik rtęciowy oddzielnem doświadczeniem i znajdują 15,44 mgr. rtęci. Ich liczby używa też Dieterici¹²⁾; Than¹³⁾ wprowadza „kaloryje lodowe“, później jednak wyznacza równoważnik rtęciowy doświadczalnie jako 15,42 mgr., Velten¹⁴⁾ znajduje 15,45 do 15,50. Wreszcie wspomnieć wypada, że Weber, który w poprzednio cytowanej pracy używał jednostek Bunsena, w następnej¹⁵⁾ kalibruje kapilarę kalorymetru z pomocą spatu wapiennego, którego ciepło właściwe wyznacza metodą mieszania w jednostkach wyrażających średnie ciepło właściwe wody w granicach temperatur 2 do 6°C.

Widać z powyższego, że ciepło topliwości lodu nie zupełnie dokładnie jest znanem i przy użyciu tak dokładnego przyrządu, jak kalorymetr Bunsena, spotykamy jeszcze różnice przekraczające pół

¹⁾ Pogg. Ann. 19. 1830. ²⁾ Pogg. Ann. 62. 1844. ³⁾ ibid. ⁴⁾ Pogg. Ann. 70. 1847. i 74. 1848. ⁵⁾ Bull. sc. de l'Acad. de st. Pel. 9. 1851. ⁶⁾ J. für pract. Chem. 24. 1881. ⁷⁾ Pogg. Ann. 147. 1872. ⁸⁾ Pogg. Ann. 158. 1876. ⁹⁾ Wied. Ann. 25. 1888. ¹⁰⁾ Wied. Ann. 2. 1877. ¹¹⁾ Pogg. Ann. 158. 1876. ¹²⁾ Wied. Ann. 21. 1884. 33, 1888. 37. 1889 i 38. 1889. ¹³⁾ Wied. Ann. 13. i 14. 1881. ¹⁴⁾ Wied. Ann. 21. 1884. ¹⁵⁾ Pogg. Ann. 154. 1875.

procentu. Być może, że dadzą się one po części chociaż wyjaśnić tem, że lód topnieje w kalorymtrze Bunsena nie zawsze w tych samych warunkach. Mieszanina wody i lodu pozostaje w przyrządzie pod ciśnieniem słupa rtęci, którego wysokość zmienia się zależnie od urządzenia i rozmiarów kalorymetru. Wiadomo, że tejto okoliczności przypisuje się uważane niemal zawsze cofanie się nitki rtęci w kapilarze lub ubytek jej w naczynku podstawionem. Rozmaitemi sposobami starano się zapobiedz tym zmianom, wprowadzając często nieznacznym, zawsze jednak, jako pojęcie niezupełnie pewna, niedającym się przy obliczaniu doświadczeń zaniedbać. I tak, umieszcza Dieterici ujście rurki łączącej kalorymetr z naczynkiem ważonem w poziomie powierzchni rtęci wewnątrz przyrządu, sprowadzając w ten sposób ciśnienie w nim istniejące do atmosfery, podczas gdy Than wstawia kalorymetr, w którym ciśnienie dochodzi do 40 cm. rtęci, w termostacie, który sam jest kalorymetrem większych rozmiarów. Ciśnienie słupa rtęci 60—90 cm. obniża temperaturę topniejącego w termostacie lodu, a tem samem i kalorymetru i w ten sposób doprowadza go do zupełnej niemal równowagi, choć lód w nim zawarty pozostaje stale pod ciśnieniem około 40 cm. rtęci.

Sposób Dietericiego jest bezsprzecznie racjonalniejszy, ale też nadzwyczaj trudny do zrealizowania, tem bardziej, że według przypuszczenia Thana, rozpuszcza się szkło kalorymetru zwolna w wodzie i obniża temperaturę mieszaniny wody i lodu w nim zawartej; równowaga więc raz osiągnięta nie trwa długo, a przywrócenie jej wymaga zupełnego rozebrania przyrządu, skrócenia rurki odpływowej i ponownego lutowania szkła, co w pracy dłużej trwającej niemałą jest przeszkodą.

W kalorymtrze z kapilarą wprowadził w roku bieżącym Levay ¹⁾ także nadzwyczaj praktyczne urządzenie: całą długość kapilary wypełniona jest rtęcią, przerwana w jednym miejscu kroplą kwasu siarkowego, koniec zaś jej złączony z manometrem rtęciowym o zmiennym poziomie, tak, że ciśnienie wewnątrz przyrządu można zmieniać nadzwyczaj łatwo i w dowolnych granicach. Z doświadczeń jednak tego autora okazało się, że wprowadzenie kwasu siarkowego, jako przegrody w nitce rtęci może stać się przyczyną znacznych błędów, przylegająca bowiem do szkła warstewka tej cieczy zmniejsza światło kapilary, a tem samem zmienia korekcyję kalibru w sposób niedający się określić. Wprowadzanie jednak kwasu siarkowego jest zupełnie zbyt cennem, bo to samo zadanie spełnia bezsprzecznie lepiej bańka powietrza. Tego też sposobu

¹⁾ Wied. Ann. 42. 1891.

użyłem w końcu, po licznych próbach, stosowania sposobu Dietericiego, w moich pomiarach, do których opisu obecnie przystępuję.

Celem mej pracy było rozszerzenie pomiarów ciepła właściwego i do temperatur niskich, które otrzymujemy za pomocą gazów skroplonych. Pierwotnie miałem zamiar używać w tym celu bezwodnika węglowego i etylenu; po kilku jednak doświadczeniach wykonanych z bezwodnikiem, przekonałem się, że temperatura mieszaniny tegoż z eterem jest bardzo niestała. Wobec tego ograniczyłem się do użycia jedynie etylenu, a tak pomiary moje obejmują skalę stu stopni powyżej i poniżej zera. Do pomiarów użyłem ośmiu pierwiastków stałych: platyny, srebra, palladu, miedzi, niklu, żelaza, węgla i glinu, prócz tego wody do wyznaczania kalorymetrycznego równoważnika średniego gramostopnia, szkła, z którego zrobione były naczynka zawierające wodę, a wreszcie aliażu za jaki uważa się pallad nasycony wodorem.

Z ciał tych srebro uzyskałem na drodze elektrolitycznej z azotanu srebrowego; miedź i nikel dostarczono mi jako elektrolityczne; żelazo po spaleniu w chlorze dało mniej niż 0·8% pozostałości stałych, z czego około 0·1% węgla; platyny, palladu i glinu bliżej określić nie umiem, miałem je takie, jakie w handlu istnieją; grafitu angielskiego używałem jako węgla, szkła wreszcie zwyczajnego łatwo topliwego³, składu bliżej nieoznaczonego.

O cieple właściwem wodoru, zawartego w palladzie znalazłem jedyną wzmiankę w literaturze w 12. tomie Sprawozdań niem. Tow. chem.¹⁾ Pomiary wykonywał Beketoff metodą mieszania i otrzymał 5·88 jako wynik doświadczenia. Liczba ta jednakowoż nie budzi żadnego zaufania z powodu zupełnie dowolnego, o ile sądzić można, przypuszczenia, że temperatura palladu, ogrzanego do 99,5°C. opadała w chwili zanurzenia go w wodę kalorymetru do 92,8°C. Bez tego przypuszczenia wypadłoby z pomiarów Beketowa średnie ciepło właściwe wodoru w palladzie między temperaturami 20 i 100°C. równe 4,49, podczas gdy ja otrzymałem w granicach 0 i 100°C. liczbę 4,329.

Pallad nasycałem wodorem, używając go jako katody w lekko zakwaszonej wodzie przez pół godziny lub dłużej, zależnie od mocy prądu. W pierwszej chwili nie widać przy palladzie wcale wywiązywania się gazu, wkrótce jednak zaczynają się pokazywać bańki, z czasem coraz obficie. Po przerwaniu prądu oddaje pallad natychmiast część pochłoniętego wodoru, a wyjęty z wody wydaje przy tem charakterystyczny

¹⁾ Berichte 12. str. 686. 1879.

szeleśt podobny do trzeszczenia. Opłukany wodą destylowaną i osuszony metal ogrzewałem zwolna do 100°C , pozostawiając go w tej temperaturze przez czas dłuższy; przekonałem się, że ilość wodoru w palladzie zostaje po takim ogrzaniu niezmienną przez czas długi, dalsze ogrzewania do tejże temperatury nie wywołują dostrzegalnego ubytku. Ilość ta wyznaczona ważeniem, wynosiła w pierwszych pomiarach mniej niż 600 objętości palladu, tj. odpowiadała według poglądu Troosta i Hautefeuilla ¹⁾ połączeniu chemicznemu tych ciał, w dalszych była ta ilość wyższą nad podaną miarę, to też i ciepło właściwe wodoru, obliczone z tych pomiarów, wypadło mniejsze, a więc bliższe ciepłu wodoru gazowego, co zdawałoby się popierać pogląd wymienionych badaczy.

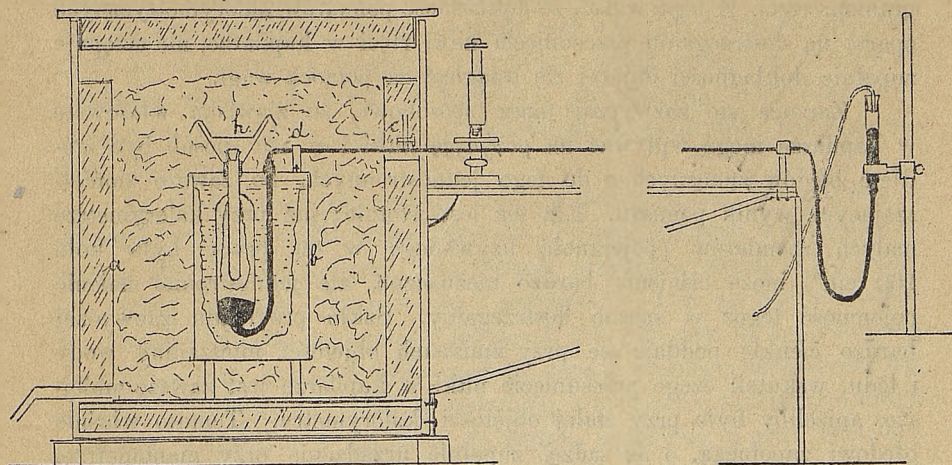
Wspomniałem już, że pierwotnie urządziłem kalorymetr na sposób Dietericiego, umieszczając ujście rurki ssącej w wysokości kilku milimetrów nad poziomem rtęci w kalorymetrze, a zachowując zresztą przepisy Schullera i Worthy, wstawiłem sam kalorymetr w obszerniejsze naczynie szklanne, wypełnione lodem i wodą destylowaną. Spodziewałem się osiągnąć w ten sposób bardzo nieznaczne topnienie lodu w kalorymetrze, tymczasem spostrzeżenia bezpośrednie dowiodły przeciwnie, że lodu w kalorymetrze ciągle i statecznie przybywało, i to nie tylko w ciągu kilkunastu lub kilkudziesięciu godzin po zestawieniu przyrządu, co już Bunsen spostrzegał, ale przez ciąg całych tygodni. Pomimo kilkakrotnego skracania rurki odpływowej, skutkiem czego miałem w końcu ciśnienie przeszło 5 cm. rtęci w kalorymetrze, namarzanie lodu nie ustawało, a w naczyniu podstawionem przybywało 10 do 20 mgr. rtęci na godzinę. Gdy nadto przyrost ów zmieniał się nieregularnie, bez żadnych dostrzegalnych powodów, wobec czego nie można było myśleć o pomiarach ścisłych, postanowiłem zarzucić sposób ważenia rtęci, a użyć pierwotnego sposobu Bunsena, dodając do przyrządu manometr a raczej picrometr rtęciowy.

Mój przyrząd (fig. 1) był ostatecznie tak złożony. W skrzyni z miękkiego drzewa rozmiarów $45 \times 50 \times 62$ cm. o dnie podwójnem, stoi naczynie walcowe (a) z blachy cynkowej szerokości 31 cm., wysokości 41 cm. opatrzone u dna rurką odpływową. Wewnątrz tegoż na podstawce o 3 nóżkach umieszczony jest słoć szklanny (b) o średnicy dna 15 cm., wysokości 21 cm. W nakrywie jego, zrobionej z blachy cynkowej są dwa otwory, przez nie przechodzi szyjka i rurka odpływowa kalorymetru, są one utwierdzone w otworach za pomocą korków i tym sposobem cały kalorymetr jest zawieszony. Otwór obejmujący szyjkę ka-

¹⁾ Pogg. Ann. 153. 1874.

lorymetru otoczony jest lejkiem z blachy cynkowej, opatrzonym nakrywką wklęsłą podobnego kształtu. Kapilarę wkitowaną w rurkę od-

Fig. 1.



pływową kitem kauczukowym przyciska do nakrywy kalorymetru pasek miedziany (d) dający się stosowną śrubką silnie napinać. Przestrzeń między naczyniem cynkowym a skrzynią wypełniają drobne wióry drzewne, z wyjątkiem małej części w otoczeniu kapilary, która w tem miejscu ma przylutowaną wąską rurkę, pionowo ku górze zwróconą i zamkniętą kurkiem szlifowanym (e). Przestrzeń tę wypełnia wata.

Zewnątrz skrzyni drewnianej przebiega kapilara w długości przeszło 100 cm. po nad listwą drewnianą szeroką 16 cm., przytwierdzoną do samej skrzyni i w końcu stosownie podpartą. Na tymże końcu umieszczona podstawka mosiężna ujmuje silnie kapilarę, która dalej przegięta ku dołowi wchodzi w rurkę kauczukową o wąskim (4 mm.) otworze a grubych ścianach. W drugi koniec tejże wchodzi rurka szklanna, mająca 1,8 cm. w świetle ujęta w łapę przesuwalną za pomocą kółka trybowego w kierunku pionowym wzdłuż użębionego pręta statywu. W otwartym jej końcu tkwi korek z przetkniętą rurką szklaną, na którą nasunięta jest rurka gumowa, około 1,5 m. długa; jej cel i użycie objaśnię w dalszym ciągu. Kapilara, o średnicy wewnętrznej około 0,4 mm., opatrzona na długości 100 cm. podziałką milimetrową, mieściła średnio 1,7 mgr. rtęci w milimetrze długości. Pozycję końca nitki rtęci odczytywałem przez mikroskop, ustawiony na listwie opisanej w ten sposób, że kapilara znajdowała się tuż pod jego stolikiem. Biorąc z obiektywu Nr. 2 Hartnacka tylko soczewkę dolną, można przez stosowne wysunięcie tubusu mikroskopu otrzymać na mikrometrze ocznym obraz

dokładnie dwa razy powiększony. Tym sposobem używając mikrometru ocznego z podziałką na 0.1 mm. mogłem z całą dokładnością odczytywać przesunięcia nitki wynoszące 0.05 mm., co odpowiada 0.085 miliagramom rtęci. Z tego widać, że dokładność pomiarów kalorymetrycznych oparta na dostrzeganiu przesunięcia nitki rtęci w kapilarze, nie ustępuje zupełnie dokładności dającej się osiągnąć za pomocą wagi.

Zarzuca się zazwyczaj temu sposobowi, że zjawiska włosowate w kapilarze mogą wpływać na pozycję nitki i w ten sposób być źródłem błędów znacznych a do tego jednostronnych, bo zawsze zmniejszających wynik pomiaru. Tak też jest istotnie; już przy kalorymetrze małych rozmiarów (pojemność używanego w tej pracy była koło 160 cm³) może ciśnienie bardzo nieznaczne, ale jednostronne zmienić pojemność tegoż w sposób dostrzegalny. Szkło przyrządu zazwyczaj bardzo cienkie poddaje się przy zmianach objętości mieszaniny wody i lodu, wskutek czego przesunięcie nitki w kapilarze jest zawsze mniejsze, aniżeli byłoby przy stałej objętości kalorymetru. Temuto właśnie błędowi zapobiega, o ile sędzę, zupełnie urządzenie przy manometrze, o którym wyżej wspomniałem. Rurka gumowa, łącząca wewnątrz manometru z atmosferą tak długa, że w każdej pozycji mikroskopu, a więc i obserwatora, może jej koniec wolny być w jego ręku, służy właśnie do tego celu. Skoro wśród pomiaru przesuwająca się nitka rtęci ustala w swym biegu, a więc na pozór zaznaczyła całkowitą zmianę objętości w kalorymetrze, wystarcza lekkie wdmuchnięcie powietrza w manometr przez wspomnianą rurkę do wstrząśnienia, skutkiem którego następuje dalsze przesunięcie się rtęci w kierunku poprzednio odbywanego ruchu wynoszące często i parę milimetrów. Po kilku takich wstrząśnieniach ustawia się koniec nitki niezmiennie w jednej pozycji, której odczytanie wyraża, jak sędzę, z całą dokładnością, zmianę zaszłą w kalorymetrze.

Nie chcąc narażać kalorymetru przystosowanego już do całego przyrządu na pęknięcie, które nie rzadko zdarza się przy wygotowywaniu wody w nim zawartej sposobem wskazanym przez Bunsena, postąpiłem nieco inaczej. Nalawszy do przyrządu potrzebną ilość rtęci i około jedną trzecią wody destylowanej, świeżo wygotowanej i jeszcze gorącej, wstawiam kalorymetr otworami w dół zwrócony do obszernej zlewki z wodą również już wygotowaną i gorącą. Natychmiast zaczyna, skutkiem ogrzania się, uchodzić z kalorymetru powietrze, w miarę podgrzewania wody w zlewce coraz obficie, wreszcie wśród wrzenia tejże paruje i woda w kalorymetrze szybko, jednakże bez wrzenia. Wraz z parą uchodzi i powietrze niemal zupełnie, tak, że gdy po wyparowaniu wszystkiej niemal wody w kalorymetrze, przerwiemy dalsze ogrzewanie,

napełnia się tenże wśród ostygnięcia niemal zupełnie. Pozostała u przebiegu rurki wąskiej małą banieczkę powietrza można zupełnie usunąć, doprowadziwszy wodę w zlewce powtórnie do wrzenia i utrzymując je przez 30 lub 40 minut. Po wyjęciu ze zlewki i ustawieniu we właściwej pozycji, wybieram wodę pozostałą nad rtęcią w rurce wąskiej, osuszam ją dokładnie, a wreszcie wypełniam rtęcią suchą i wygotowaną. Osadzony mocno i szczelnie w nakrywie już opisanej ustawiłem kalorymetr na stosownym trójnogu i okładałem śniegiem lub drobnym lodem aby ostygł do zera.

Również i przy zamrażaniu wody w kalorymetrze nie trzymałem się sposobu wskazanego przez Bunsena. Przeprowadzanie strumienia zimnego alkoholu przez rurkę wewnętrzną przyrządu przez pół godziny lub dłużej wymaga przygotowań i przyrządów dość skomplikowanych a i znacznych ilości mieszaniny mrozacej, podczas gdy do sposobu przemennie użytego, potrzeba tylko małego zapasu ciekłego bezwodnika węglowego. Nalawszy do rurki wewnętrznej kalorymetru kilkanaście kropli alkoholu, wstawiłem w nią mało co węższą probówkę, z paru centymetrami sześciennemi eteru, do którego wolno wrzucałem drobne kawałeczki zestalonego bezwodnika. W ten sposób daje się wewnątrz utrzymywać z łatwością i stale temperatura dowolnie niska; poprzestawałem na -10 do -15°C . Przy tej operacji uważałem zawsze znaczne przeziębienie się wody; zamrażanie następuje, jak to zresztą niemal wszyscy experymentatorowie notują, po dłuższym czasie w sposób gwałtowny, przyczem lód powstaje w kształcie długich wąskich pasków, przebiegających promienisto od rurki wewnętrznej ku zewnętrznym ścianom przyrządu. Po takim rodzaju eksplozyi — często wytryskuje przy tem rtęć z otwartego ramienia kalorymetru — doprowadzenie przyrządu do stanu normalnego następuje bardzo szybko i łatwo. Otopiwszy, przykładaniem dłoni, nieforemny i matowo nieprzejrzysty lód, tak, aby tylko cienka warstewka zupełnie przezroczysta pozostała na rurce wewnętrznej, dość jest wetknąć na miejsce próbówki poprzedniej inną, napełnioną drobno utłuczonym lodem, zmieszanym ze szczyptą soli. Namarzanie postępuje teraz bardzo szybko i wkrótce uzyskuje się bryłkę w kształcie gruszki dowolnej wielkości, czystą jak kryształ. Usunąwszy teraz lód z otoczenia kalorymetru, zmywałem go czystą wodą i wstawiłem w przygotowany już słój szklanny wyłożony lodem z wody destylowanej i napełniony takąż wodą o temperaturze 0° . Po należytem utwierdzeniu nakrywy unoszącej kalorymetr, wstawiłem słój w opisane wyżej naczynie blaszane i okładałem szczelnie drobnymi kawałkami lodu rzecz nego. Teraz dopiero wkitowywałem kapilarę, bacząc aby pod nią nie pozostało powietrze, a rtęć weszła przynajmniej tak daleko

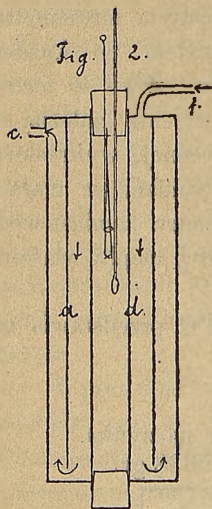
w kapilarę, aby ją wypełniła aż po rurkę boczną (c). Przymocowawszy ją silnie paskiem (d) napełniałem naczynie (b) lodem do wierzchu. Rurka (c) wlewałem teraz tyle rtęci, aby wypełniła całą prawie kapilarę, zostawiając tylko w dwóch lub trzech cm. od końca powietrze, mające służyć za wskazówkę. Wreszcie nasuwałem na tenże koniec rurę kauczukową manometru, poprzednio już rtęcią napełnionego. Przy otwartym kurku rurki (c) można, zmieniając poziom rtęci w manometrze, przesunąć zamkniętą w kapilarze kolumnę powietrza w dowolne miejsce. Umieściwszy ją tedy przy początku podziałki, zamknąłem kurek (c), obłożyłem starannie watą i nałożyłem nakrywę skrzyni. Następnie spuściłem manometr tak nisko, aby powierzchnia rtęci jego weszła prawie dokładnie w poziom rtęci w kalorymetrze zawartej, któreto ustawienie możliwem było przy pomocy katetometru. Nie otrzymałem jednak w ten sposób, tak jak poprzednio, stanu równowagi kalorymetru; nie tylko bezpośrednio po zestawieniu zupełnem przyrządu, ale i po paru dobach spostrzegałem ciągle namarzanie lodu i to tak znaczne, że przesunięcie się wskazówki w kapilarze wynosiło do 30 i 40 mgr. rtęci na godzinę. Wobec tego podnosiłem manometr stopniowo, aż wreszcie przy ciśnieniu wewnątrz kalorymetru około 70 cm. rtęci, zmalał ruch w kapilarze do tego stopnia, że poprawka ztąd wynikająca wynosiła drobny ułamek (mniej niż 0.1) procentu ilości mierzonej. Na razie nie umiem zdać sobie sprawy, czemu przypisać dopiero co opisane zjawisko, zdaje mi się jednak, że przyczyny szukać można chyba tylko w sposobie wygotowywania kalorymetru.

Pomiary średniego ciepła właściwego wody w granicach $+100$ i 0 , a raczej kalorymetrycznego równoważnika rtęciowego średniego gramostopnia wykonałem w 6 tygodni po zestawieniu przyrządu; stan jego był wtedy tak mało zmienny, że całkowita poprawka ilości mierzonej nie dochodziła w 3 pomiarach nigdy do 0.05% , przyczem jednak ciśnienie manometru wynosiło około 56 cm. rtęci.

Zanim podam wypadki moich pomiarów, przytoczę dla wskazania miary ich dokładności przebieg jednego z wodą wykonanego.

Przedtem jednakże opiszę pokrótce termostaty, których w doświadczeniach używałem. Termostat, służący do ogrzewania ciał do temperatury wody wrzącej, podobny jest do powszechnie w tym celu używanych; dodałem w nim tylko jedną jeszcze ścianę (a, fig. 2) tak, że para przez otwór (b) wchodząca, odbywa drogę strzałkami oznaczoną, zanim przez (c) w powietrze ujdzie. Cała powierzchnia zewnętrzna osłonięta jest warstwą waty. W korku górnym tkwi termometr i rodzaj szczypczyków utrzymujących ciało ogrzewane w zetknięciu z naczynkiem termometru. Otwór dolny zamknięty jest w czasie ogrzewania

korkiem, powierzchnia wewnętrzna rurki miedzianej (d) poczerniona. Para dopływała do termostatu z kolby szklanej, obszernej przez rurę kau-

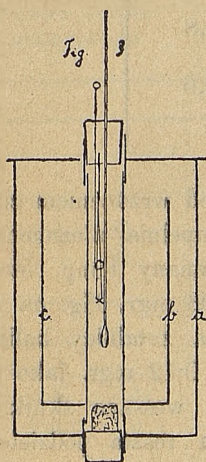


czukową długości około 1 m. Temperaturę ciała ogrzewanego odczytywałem zawsze na termometrze będącym z nim w zetknięciu, podzielonym na 0.2°C , a poprawkę tegoż kilkakrotnie w ciągu pomiarów wyznaczałem. Przebieg pomiaru był następujący: W czasie ogrzewania się ciała badanego w termostacie, odczytywałem w odstępach czasu około 30 minut stan nitki rtęci w kapilarze w sposób wyżej opisany, uwzględniając przytem nieznaczne zmiany temperatury otoczenia. Gdy temperatura w termostacie ustaliła się zupełnie, zdejmowałem nakrycie skrzyni kalorymetru i usuwałem lód okrywający sam kalorymetr, następnie trzymając w jednej ręce termostat, przez który para bez przerwy przepływała, unosiłem szybko drugą nakrywkę (h, fig. 1), usuwałem korki zamyka-

jące szyjkę kalorymetru i otwór dolny termostatu, a ustawivszy termostat tuż nad kalorymetrem uwalniałem ciało w nim zawarte ze szczypców. Cała manipulacja nie trwała dłużej nad 30 sekund, po czym natychmiast zamykałem przyrząd i uważałem bieg nitki rtęci w kapilarze.

Oddzielnymi doświadczeniami przekonałem się, że takie otwieranie przyrządu i zbliżanie termostatu nie miało na stan rtęci w kapilarze żadnego dostrzegalnego wpływu.

Fig. (3) przedstawia termostat dla oziębiania w etylenie. W otwór o średnicy 2 cm. wywiercony w dnie szklanki (a), szerokiej 8 cm.,



wkitowany jest krótki kawałek rurki szklanej, w nim tkwi również wkitowana rurka miedziana o średnicy wewnętrznej 1.8 cm., wysoka 11 cm. u góry rurką szklaną zakończona. Rurka ta otoczona jest od wysokości 1.5 cm. od dna szklanki począwszy, naczyniem walcowem (c) z blachy miedzianej o średnicy 5.5 cm., wysokości 9 cm. Pojemność tego naczynia, które do doświadczenia napełniłem etylenem ciekłym (około 160 cm.³) okazała się zupełnie wystarczającą do doprowadzenia ciał w termostacie zamkniętych, a zawieszonych u korka górnego na rodzaju szczypców, do temperatury etylenu. Przez korek górny przetknięty termometr z dwusiarczku węgla dotykał

ciała ziębionego, na korku dolnym umieszczałem nieco chlorku wapniu w malenkiej puszcze z siatki drucianej w celu osuszenia wnętrza przyrządu. Temperaturę ciał odczytywałem na wspomnianym termometrze przez lunetę k tetometru i jego poprawkę wyznaczałem po każdym doświadczeniu zanurzając go do głębokości, do której tkwił w termostacie bezpośrednio w etylen i biorąc temperaturę etylenu (zależną od stanu barometru) z krzywej prężności jego pary nasyconej, wykreślonej przez prof. Witkowskiego. Naturalnie, że robiąc pomiary z ciałami oziębionymi, wlewałem do rurki wewnętrznej kalorymetru zamiast wody mieszaninę wody i alkoholu w stosunku 13 : 7 której ciepło właściwe przewyższa ciepło właściwe wody czystej.

Przebieg doświadczenia z wodą o temp. $+100^{\circ}\text{C}$ przedstawia następująca tablica:

Ciężar (w próżni)
wody 0·85247 gr. szkła naczynka
0·15338 gr.

Czas	Podziałka kapilary	Temp. ciała	Temperatura otoczenia
9 ^h 42 ^m	894,40		6,3°C
10 00		97,12	
10 05		98,12	
10 10		98,38	
10 15		98,46	
10 20		98,52	
10 25		98,54	
10 27	894,45		6,6
10 28		98,55	
10 29 ↓			
10 58	130,25		6,8
11 09	130,20		
11 45 †	130,25		6,6

Jak widać, był stan nitki w ciągu 45 m. przed wrzuceniem ciała po uwzględnieniu zmiany temperatury otoczenia, zupełnie niezmienny, po doświadczeniu zaś również z uwzględnieniem zmiany temp. otocz. wynosił bieg nitki zaledwie $+0\cdot0013$ mm. z $0\cdot003$ mgr. Hg. na minutę. Ilość rtęci wessanej przez kalorymetr wypada z tablicy kalibru kapilary = 1351,90 mgr. do czego dodać wypada $0\cdot12$ mgr. jako poprawkę niestałości przyrządu a odjąć 45,22 mgr. wessane skutkiem ostygania szkła bańki zamykającej wodę. Pozostała reszta podzielona

przez iloczyn z masy i temperatury wody daje równoważnik rtęciowy średniego gramostopnia = 15·56 mgr. Z dwóch innych doświadczeń, z których w jednym użyłem tej samej bańki z wodą, w drugim ilości wody mniejszej 0·4827 gr. otrzymałem 15·58 i 15·58. Liczby to większe od wszystkich dotąd podawanych; średnia z nich: 15,573 przewyższa liczbę Schullera i Warthy, powszechnie uważaną za najdokładniejszą, o 0,84⁰/₀. Przyjąłem ją jednak za podstawę obliczeń wszystkich moich pomiarów, uwzględniając raz bardzo wielką zgodność wyników wyżej podanych trzech doświadczeń, a powtórę i tę okoliczność, że lód topniał tu w innych warunkach aniżeli u Schullera i Warthy mianowicie pod ciśnieniem około 0·75 atm6sfery. Wobec tego maleje jego ciepło topliwości, równoważnik więc rtęciowy średniego gramostopnia musi być większy.

Wprawdzie ciśnienie doprowadzające kalorymetr do równowagi zmieniało się w ciągu pomiarów z czasem od 50 do 76 cm. rtęci, wobec jednak braku dat do oceniania zmienności ciepła topliwości lodu z ciśnieniem, nie uwzględniłem tej zmiany przy obliczaniu doświadczeń.

Ciepło właściwe.

Granice temperatur	Pt.	Ag.	Pd.	Cu.	Ni.
0, + 100.	0·03179	0·05561	0·05726	0·09217	0·10738
0, — 100.	0·03035	0·05399	0·05355	0·08514	0·09470
Zmiana całkowita	— 0·00144	— 0·00162	— 0·00371	— 0·00703	— 0·01268
Zmiana w ⁰ / ₀	4·53	2·91	6·48	7·63	11·81
Zmiana ciepła atomowego	— 0·280	— 0·173	— 0·393	— 0·443	— 0·735

Granice temperatur	Fe.	Szkło	C.	Al.	H. ¹	H. ²
0, + 100.	0·11091	0·19151	0·19775	0·21285	4·329	4·175
0, — 100.	0·09499	—	0·13682	0·19079	3·73	2·83
Zmiana całkow.	— 0·01592	—	0·06093	— 0·02206	— 0·60	— 1·34
Zmiana w ⁰ / ₀	14·35	—	30·81	10·36	16·09	47·3
Zmiana ciepła atomowego	— 9·892	—	— 0·731	— 0·596	— 0·60	— 1·34

W poprzedzającej tablicy zestawilem wyniki mej pracy, podając zarazem całkowitą zmianę ciepła właściwego, i obliczoną w procentach a wreszcie i zmianę ciepła atomowego. Kolumna H^1 odnosi się do wodoru zawartego w palladzie w ilości mniejszej niż 600 objętości, H^2 do ilości wyższej.

W końcu składam Profesorowi A. Witkowskiemu, Dyrektorowi Zakładu fizycznego, serdeczne podziękowanie za cenne rady i wskazówki Jego, z których w ciągu mej pracy niejednokrotnie korzystałem.



1	2	3	4	5	6
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

1	2	3	4	5	6
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

