

# Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

---

Bohumil Kučera

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

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 30 (1901), No. 3, 184--204

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122433>

## 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**,  
 asistent vysokých škol technických v Darmštatě.

*Úvod. Realisace a měření nízkých teplot.* Škála teploturní má jistou zvláštnost: Kdežto směrem k teplotám vyšším zatím nemá theoretické meze, vedou nás úvahy thermodynamické k tomu, abychom přijali jakousi dolní mez pro teploty nízké — absolutní bod nullový. V době nejnovejší podařilo se důmyslu vědy realizovati teploty, které se tomuto absolutnímu bodu nullovému velmi blíží. Ovšem byl do nedávna kruh učenců, kteří za těchto podmínek experimentovati mohli, velmi úzký. Ale na počátku druhé polovice posledního desetiletí sestrojený Lindeův stroj na zkapalnění vzduchu nachází se dnes již v mnoha vědeckých ústavech, tak že počet pracovníků v oboru nízkých teplotur značně se rozhojnil. Ač sice práce s nejnižšími nám známými teplotami, jichž lze pouze pomocí tekutého vodíka dosáhnouti, ještě asi na dlouho zůstane omezena na několik málo badatelů, disponujících mimořádnými materiálními prostředky, jsou přece teplotury dosažitelné pomocí tekutého vzduchu dostatečně nízké, aby skýtaly velmi široké pole pro badání fyzikální. Není tudíž bez zajímavosti přehlédnouti dosud nalezené výsledky, basis to pro nové další práce. Dříve však než k vlastní látce přikročíme, chceme krátce poukázati k obvyklým prostředkům, jimiž nízkých teplot docílujeme a k základním metodám, jak je měříme.

Společným charakteristikem všech způsobů realisace nízkých teplot jest okolnost, že vždy se užívá negativního tepla skupenského (vypařovacího) zkapalněných nebo pevných plynů. Nejedná-li se o teploty příliš hluboké, stačí užití směsi pevné kyseliny uhličitě ( $\text{CO}_2$ ) a aetheru, pomocí níž dá se udržeti po delší čas teplota na  $-78^\circ\text{C}$  (Cailletet a Colardeau, Journ. de phys. (2) 7, pg. 430, 1888.). Není to však negativní teplo rozpouštěcí, nýbrž skupenské teplo sublimační pevné  $\text{CO}_2$ , které teplotu na tak nízký stupeň sráží; aether koná úkol podružný, neslouže k rozpouštění kyseliny uhličitě, nýbrž pouze k tomu,

aby ji, ježto je velmi špatným vodičem tepla, proměnil v tekutou směs lépe vodivou a proto rychleji chladící. Nižších teplot docílíme, snížíme-li tlak sublimujících par; tak určili H. du Bois a Wills (Verh. d. deut. phys. Ges. 1., pg. 168, 1899) teplotu sublimace pro různé tlaky par, užívající čistého sněhu  $\text{CO}_2$ , bez aetheru. Našli

pro tlak par

5      40      110      225      510      638      760      885 *mm* rtuti

teplotu

—124° —112° —102° —95° —85° —81,5° —79,2° —77° C.

Hodnota —124°C shoduje se velmi dobře s číslem dříve Villardem a Jarrym nalezeným. Z těchto dat vysvítá, že je nutno bráti ohled na stav barometrického tlaku, užívá-li se sněhu  $\text{CO}_2$  ku kalibraci teploměru (na př. toluolového), jakožto bodu základního. Pro docílení poněkud nižších teplot užívá se často také vypařování tekutého aethylenu. Jest pak (Olszewski, Compt. Rend. 99, pg. 133, 1884)

při tlaku par	750 <i>mm</i> Hg	jeho	teplota	—103,0° C
	107 "	"	"	—115,5° C
	31 "	"	"	—139,0° C
	9,8 "	"	"	—150,4° C.

Chladidlem nejčastěji užívaným jest však v poslední době tekutý vzduch, jehož značné množství lze nyní poměrně snadno obdržeti pomocí Lindeova stroje. Základní myšlenkou Lindeovou bylo, užiti v koloběhu vzduchu, vlastní expansí z vysokého tlaku na tlak nižší ochlazeného k ochlazení jiného množství vzduchu silně komprimovaného, který teprve expandovati má. Dle klassických pokusů Joule-Thomsonových z r. 1854 ochladí se totiž plyn, zmenší-li se náhodou expansí jeho tlak z  $p_1$  na  $p_2$  atmosfér o obnos úměrný tlakové diferencii  $p_1 - p_2$  a obráceně úměrný čtverci absolutní teploty T. Toto ochlazení je tím menší, čím spíše odpovídá plyn představě plynu ideálního. Svě výsledky vyjádřili Joule a Thomson (nyní lord Kelvin) vzorcem

$$t = A \cdot (p_1 - p_2) \left( \frac{273}{T} \right)^2,$$

kdež  $t$  jest ochlazení ve stupních Celsiovy škály,  $A$  pak konstanta, jejíž hodnota pro vzduch je 0,276, pro kyselinu uhličitou 1,388. Ochlazení vzduchu je dle tohoto vzorce velmi malé, obnášejíc asi  $\frac{1}{4}^{\circ}$  C pro tlakovou diferenci jedné atmosféry. Účinek však kumuluje se dle „principu protiproudového (regenerativního)“, svrchu krátce dotčeného, jehož účelné užití jest právě Lindeovou zásluhou. Zajímavou jest následující poznámka (Linde, Engineer, 82, pg. 509, 1897): Ochlazení dosažené expansí jest dle hořeniho vzorce úměrno tlakové diferenci  $p_1 - p_2$ , ale práce spotřebovaná při kompressi nezávisí na ní, nýbrž na poměru  $\frac{p_1}{p_2}$ . Proto jest výhodným pracovati s dosti vysokými tlaky tak, aby poměr  $\frac{p_1}{p_2}$  byl pokud možno malý při velkém  $p_1 - p_2$ ; u strojů nyní

stavěných jest  $p_1 = 200$ ,  $p_2 = 16$  atmosférám. Prvý stroj Lindeův s úspěchem pracující datuje se z května r. 1895. Téměř současně sestrojil podobný stroj Hampson, později pak na týchž principech Tripler. Mezi Hampsonem a Lindem byl veden dlouhý spor prioritní, o němž se zde nelze rozepisovati. Popisy různých těchto konstrukcí najde čtenář v následujících knihách:

Julien Lefèvre: La liquéfaction des gaz et ses applications (Paris, Gauthier-Villars, Masson et Cie, 1900, 176 pp.), W. L. Hardin: The Rise and Development of the Liquefaction of Gases (New York, Macmillan Co., 1899, VIII + 250 pp.). Německý překlad obstaral prof. J. Traube pod titulem: Die Verflüssigung der Gase (Stuttgart, Enke, 1900, VIII + 184 pp.). Menší a méně cenný spisek jest:

J. Cauro: La liquéfaction des gaz (Paris, Gauthier-Villars, 1899, 79 pp.). Pro práci s Lindeovým strojem najdou se důležité poznámky u O. Müllera, Zeitschr. für angew. Chemie, 1899, Heft 31 u. 32.

Užívajice tekutého vzduchu jakožto chladidla nesmíme zapomínati, že není to jednoduchá homogenní látka, nýbrž směs sestávající hlavně ze dvou komponent, tekutého dusíku a kyslíku. Není tudíž teplota vypařovací jednoduchou funkcí tlaku; bod varu čistého tekutého dusíka leží totiž za normálního tlaku již při ca. — 194°C, bod varu kyslíku ale značně výše, při ca. — 182°C.

Proto vypařuje se ze směsi obou nejprve hlavně dusík, a zbývá nám tudíž tekutina stále na kyslík bohatší. Teplota směsi tedy s časem poněkud stoupá. Jako názorný příklad podáváme údaje, jedné z prací Holbornových a Wienových (Wied. Ann. 59, pg. 213, 1896). Tekutý vzduch nacházející se v Dewarově lahvi (viz později) měl počáteční teplotu  $-189,1^{\circ}\text{C}$ ; postupem času klesla

po	6	11	18	28	32	37 minutách
na	$-188,5^{\circ}$	$-187,8^{\circ}$	$-186,0^{\circ}$	$-185,7^{\circ}$	$-185,3^{\circ}$	$-184,0^{\circ}\text{C}$ .

Tekutý vzduch, tak jak nám jej Lindeův stroj podává, má asi  $23,1\%$  kyslíku; zmenší-li se vypařováním jeho objem na polovici původního, obsahuje již  $37,5\%$  kyslíku; při objemech rovných

	$\frac{30}{100}$	$\frac{20}{100}$	$\frac{15}{100}$	$\frac{10}{100}$	$\frac{5}{100}$	původního
má	$50\%$	$60\%$	$67,5\%$	$77\%$	$88\%$	kyslíku

(Ewing, Proc. Soc. of Arts 20. března 1898).

Ježto, jak vidno, je složení tekutého vzduchu funkcí objemu při vypařování zbývajících, může dle tohoto býti přibližně odhadnuto. Aby pak týmž způsobem mohla býti teplota směsi odhadnuta, studoval E. C. Baly (Phil. Mag. 49, pg. 517, 1900) bod varu tekutého vzduchu za obyčejného tlaku jakožto funkci jeho složení. Pro mnohá měření, jež vyžadují delšího času, jest však změna teploty, byť i pomalá, přece závadou. V těch případech nežívá se za teploturní lázeň tekutého vzduchu, nýbrž tekutého kyslíku, kterýž jakožto látka jednoduchá má pro určitý tlak par též určitý bod varu. Změna jeho bodu varu s tlakem čili, jinak řečeno, napjetí jeho nasycených par jakožto funkce teploty byla častěji již studována, a sice Wroblewskim (Wied. Ann. 25, pg. 371, 1885), Estreicherem (Phil. Mag. 40, pg. 454, 1895), Olszewskim (Nature 54, pg. 377, 1896) a nejnověji Balym (l. c.). Z měření Estreicherových uvádíme, že bod varu za obyčejného tlaku při  $-182^{\circ}\text{C}$  ležící, klesne snížením tlaku na  $8\text{ mm Hg}$  až na  $-211,2^{\circ}\text{C}$ . Ale není toto nejnižší teplota, již lze dosáti; Dewarovi podařilo se r. 1898 zkopalnití vodík (Proc. Roy. Soc. 63, pg. 256, 1898) a brzo na to i určití

jeho normální bod varu (Chem. News. 77, pg. 261 a 282, 1898). Snížením tlaku dosáhl pak (Chem. News. 79, pg. 133, 1899 a C. R. 129, pg. 451, 1899) tak nízkých teplot, že mohl vodík a později i helium dokonce ztuziti (C. R. 129, pg. 434, 1899). Určil bod tání vodíka na ca.  $16^{\circ}$  až  $17^{\circ}$  absolutní škály, tedy asi na  $-257^{\circ}$  C. Nejnižší teplotu, již dosáhl, udává na  $14^{\circ}$  až  $15^{\circ}$  abs. Ovšem potřeboval k pokusům těchto výjimečných materiálních prostředků — všeobecně lze říci, že teploty, jež možno dnes studovati i v laboratorních menších bez velikých hmotných obětí, nepřesahují  $-200^{\circ}$  C.

Obrátíme se nyní krátce k druhé základní otázce, kterou nutno předeslati: Jak se měří velmi nízké teploty? Fundamentálním apparátem měřícím zůstává ovšem teploměr vodíkový; jedná se však o to, až ku kterým teploturám můžeme sestoupiti, aniž by ukazoval anomalii, které oprávněně můžeme očekávati poblíže kritického bodu vodíku. Prvou odpovědí na tuto zásadní otázku byla práce Olszewskiho (Wied. Ann. 31, pg. 58, 1887), kterýž ukázal, že teploměry naplněné kyslíkem, dusíkem nebo kysličníkem dusičitým (NO) udávaly zcela blízko u svých bodů kritických teploty lišící se nejvýše o  $1^{\circ}$  C od oněch, které udával teploměr vodíkový, ovšem bylo-li množství plynu v teploměrech těch vhodně voleno. Totéž prokázal Chappuis (Trav. et Mém. du Bureau Intern. des Poids et Mes. 6, pg. 92, 1888) pro teploměr plněný kyselinou uhličitou. Z toho lze per analogiam souditi, že údaje teploměru vodíkového ještě při  $-200^{\circ}$  C jsou na  $1^{\circ}$  C správné. Ale Olszewski (Wied. Ann. 59, pg. 184, 1896) podal důkaz ještě direktnější: Srovnal totiž jeho údaje s údaji teploměru plněného heliem, kteréž má asi o  $20^{\circ}$  C nižší bod varu než vodík, a našel při  $-210,6^{\circ}$  C téměř úplně dokonalý (na  $0,04^{\circ}$ ) souhlas. Usuzuje z toho, že lze bez závady teploměru vodíkového užití až k  $-230^{\circ}$  C. Ale manipulace teploměrem plynovým není pohodlná a rovněž i jeho tvar a velikost, a proto užívá se ho i při nízkých teplotách téměř výhradně pouze ku kalibraci teploměrů jiných.

Z ostatních teploměrů, založených na pozorování roztahitosti látek, nehodí se teploměr líhový pro teploty nižší, protože líh značně adberuje na stěnách kapilár a nestejněměrně se roztahuje. Chappuisova teploměru toluolového lze užívati bez závady

asi do  $-75^{\circ}$  (Beibl. zu den Ann. 18, pg. 174, 1894). Ale podařilo se najít tekutinu, která dostatečně vyhovuje požadavkům látky termometrické kladeným i za teploty tekutého vzduchu. Jest to petrolaether, kterýž dle údajů F. Kohlrauschových (Wied. Ann. 60, pg. 463, 1897) počíná tuhnouti teprve při  $-190^{\circ}$  C. Teploměru jím plněného lze však až k této teplotě užiti, chladí-li se poznenáhla z dola nahoru (t. j. ponořuje-li se na př. do tekutého vzduchu zcela volně). Při tom má petrolaether neobyčejně veliký koeficient roztaživosti, největší z dosud známých u látek kapalných a pevných, tak že na př. objem za  $-190^{\circ}$  C jest pouze  $\frac{4}{5}$  objemu při  $0^{\circ}$  C a  $\frac{3}{4}$  objemu při  $+30^{\circ}$  C. (K snazšímu srovnání uvádíme, že objem rtuti při  $-40^{\circ}$  C jest ještě  $\frac{14}{15}$  objemu při  $+360^{\circ}$  C). Koeficient roztaživosti není však konstantní, nýbrž klesá s teplotou, tak že jeho střední hodnota mezi  $0^{\circ}$  C a  $-188^{\circ}$  C je 0,00111, mezi  $0^{\circ}$  a  $+22,7^{\circ}$  pak 0,00145. Kohlrausch vyslovil domněnku, že nízký bod tuhnutí petrolaetheru je zjevem obdobným snížení bodu mrazu u roztoků, neboť není to látka jednotná, nýbrž směs, což však má za následek také nemalou vadu, totiž, že není to směs dosti přesně a určitě definovaná.

Nejpohodlnějšími methodami pro měření nízkých teplot jsou však metody indirektní, založené na vlastnostech elektrických, totiž metoda thermoelektrická, a metoda založená na změně odporu kovového drátu s teplotou. Obě mají tu výhodu, že část aparátu, která nalézati se musí v místě, jehož teplota se má určití, je relativně velmi malá a že odečtení koná se velmi pohodlně na galvanometru (jehož citlivost lze mimo to v dosti širokých mezích regulovati) a, což je velmi důležité, že „teploměr“ přijímá teplotu měřenou velmi rychle, téměř okamžitě.

Prvá metoda, jak bylo již řečeno, zakládá se na změně elektromotorické síly thermoelektrického článku, jehož jeden kontakt (místo stykové) má teplotu stálou (obyčejně tajícího ledu), kdežto teplota druhého kontaktu se mění. Wroblewski (Wied. Ann. 25, pg. 387, 1885) užil kombinace měď-argentan a kalibroval svůj článek (jeden kontakt byl stále na  $0^{\circ}$  C) teplotami varu vody, aethylenu za normálního tlaku ( $-103^{\circ}$  C) a za tlaku asi 30 mm Hg ( $-139^{\circ}$  C). Z těchto měření vypočetl interpolační vzorec pro teplotu, jakožto funkci elektromotorické síly. Srov-

návaje pak údaje svého článku při  $-193^{\circ}\text{C}$  s údaji teploměru vodíkového, našel dobrý souhlas, což vlastně, uvážíme-li vzdálenost extrapolace, jest dosti podivno. Olszewski (Wied. Ann. 56, pg. 134, 1895) naopak dokazuje přesvědčivě, že tohoto článku lze užití pouze pro teploty, při nichž přímo byl teploměrem vodíkovým kalibrován, kdežto každá extrapolace dává hodnoty zcela falešné. Holborn a Wien (Wied. Ann. 59, pg. 213, 1896) studovali vhodnost thermoelektrického měření nízkých teplot článkem železo-konstantan, kterýž kalibrovali pomocí pevné kyseliny uhličitě a tekutého vzduchu. Našli pak pro vztah mezi teplotou  $t$  a elektromotorickou silou  $x$  (Mikrovoll) vzorec

$$t = -0,0178 x - 0,0000008784 x^2.$$

Ladenburg a Krügel (Chem. Ber. 31, pg. 1818, 1898, ibid. 32, pg. 637, 1899, Zeitschr. für compr. u. flüss. Gase 3, pg. 61, 1899) vytýkají však, že vliv quadratického členu je příliš veliký, obnášeje až  $40\%$ , a proto použivše ještě teploty varu aethylenu ku kalibraci, vypočetli vzorec kubický

$$t = -24,948 x + 1,6744 x^2 - 0,2248 x^3,$$

kterýž zkoušen za různých teplot dával dobrý souhlas (na  $1^{\circ}\text{C}$ ). Cailletet a Colardeau (Journ. de phys. 17, pg. 286, 1888 a C. R. 106, pg. 1489, 1899) shledali dobrou shodu údajů článků platina-platinrhodium a železo-měď s teploměrem vodíkovým, ale ovšem užili jako nejnižší teploty pouze  $-102^{\circ}\text{C}$ . Velice důležité pro thermoelektrické měření nízkých teplot jsou poznámky říditele kryogenického laboratoria v Leidenu prof. H. Kamerlingh-Onnesa (Comm. Phys. Lab. Leiden No. 27 a 51; Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase 2, pg. 45, 1898), který vrací se ku kombinaci měď-argentan, protože se odpor argentanu relativně velmi málo teplotou mění.

Udává, jakých kautel (hlavně vzhledem k jakosti drátu argentanového) dlužno dbáti, aby údaje byly spolehlivé, jakož i sestrojení elementu, jenž celý chráněn jest obalem kaučukovým a sklem, a jehož kontakt přiletován je k massivnímu kousku mědi, který jedině přijde nechráněn do místa, kde teplota se měří. Sestrojil také zvláštní kommutátory, které vylučují vznik podružných thermoelektromotorických sil, ježto pouze rtuť se



rtutí se stýká. U všech uvedených kombinací stává se však měření nejistým, jakmile se blížíme neutrálnímu bodu, a u všech musí se časem prováděti nová kontrolla pro časové změny elektromotorické síly.

Druhý způsob elektrického měření nízkých teplot zakládá se, jak bylo již řečeno, na změně galvanického odporu kovů teplotou. Měření k tomu zjevu se vztahující konali už r. 1885 Cailletet a Bouty (C. R. 100, pg. 1188, 1885), kteří určili střední koeficient temperaturní při nízkých teplotách pro spec. odpor některých kovů (Ag, Al, Mg, Sn, Fe, Cu) a Wroblewski (Wied. Ann. 26, pg. 27, 1885), který měřil pouze odpor mědi ale užil nižších teplot.

Našel pro relativní vodivosti

za teplot	0°	—103°	—146°	—193°	—200°
čísla	1	1,743	2,657	6,231	8,729.

Stoupá tudíž vodivost daleko rychleji, nežli klesá temperatura, tak že při stejném dalším vzrůstu dosáhla by hodnoty nekonečné ještě před absolutním bodem nullovým. Všeobecně dá se vyjádřit závislost odporu na teplotě nebo naopak funkcí druhého stupně a ježto odpor snadno a přesně se dá měřiti, může drát pomocí vodíkového teploměru kalibrovaný sloužiti za pohodlný teploměr pro nízké teploty. Jedná se jen o vhodnou volbu kovu, neboť musí užitý drát splňovati velice důležitou podmínku „stálosti bodu nullového“, to znamená, že i po náhlých změnách temperaturních se musí odpor vždy vraceti pro tutéž teplotu k téže hodnotě. Již Cailletet a Colardeau (Journ. de phys. 17, pg. 286, 1888), Guillaume (Arch. de Genève, 1888) a později Witkowski (Bull. int. de l'Acad. des Scien. Cracovie květen 1891, pg. 188) užili platiny, která důležitou onu podmínku splňuje a mimo to má tu velikou výhodu, že křivka znázorňující vztah teploty a odporu velmi se blíží přímce. To je patrné na př. z měření Olszewskiho (Wied. Ann. 56, pg. 134, 1895), který našel

pro teploty	0°	—78,2°	—182,5°	—208,5° C
relativní odpory	1000	800	523	453,

tak že předpoklad lineární závislosti nevznáší do měření větší

chybu než  $0,5^{\circ}$  až  $1^{\circ}$  C. Totéž potvrzuje se velice pečlivým srovnáním teploměru platinového s vodíkovým až k teplotě teklutého vzduchu sahajícím, jež provedli Holborn a Wien (Wied. Ann. 59, pg. 213, 1896), kteří našli pro závislost teploty  $t$  na odporu  $R$  vzorec o malém členu quadratickém

$$t = -258,3 + 5,0567 \cdot R + 0,005855 \cdot R^2.$$

Právě uvedeného fakta, že vztah mezi odporem a teplotou jest téměř lineární, užil Callendar, který navrhl, aby k měření vysokých teplot užívalo se  $t$ . zv. teplot platinových, což později Dewar rozšířil i na teploty nízké.

Jest pak princip tohoto zavedení následující: „Změna teploty odpovídající střední změně odporu platinového drátu pro  $1^{\circ}$  C mezi  $0^{\circ}$  a  $+100^{\circ}$  C budiž přijata za „stupeň platinový“, jímž teplota i pod  $0^{\circ}$  a nad  $100^{\circ}$  budiž měřena.“ V grafickém znázornění znamená toto ustanovení — za „graf“ vztahu mezi teplotou a odporem budiž považována přímka, probíhající skutečnými, pokusem zjištěnými body u teplot  $0^{\circ}$  a  $100^{\circ}$  C. Jest tudíž „platinová teplota“, již Callendar na rozdíl od škály Celsiusovy označuje symbolem  $pt$ , určena odporem  $R$ , je-li odpor při  $0^{\circ}$  a  $100^{\circ}$  C  $R_0$  a  $R_{100}$ , jakožto

$$pt = 100 \cdot \frac{R - R_0}{R_{100} - R_0}.$$

Rozdíl mezi platinovou teplotou  $pt$  a údaji teploměru vodíkového  $t$  jest velmi přesně dán parabolickou funkcí (Griffiths, Phil. Mag. (5), 34, pg. 515, 1892)

$$t - pt = \delta \left\{ \left( \frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right\};$$

$\delta$  jest individuellní konstanta, pro různé dráty různá (obyčejně kolem 1,5), kteráž určiti se musí ze srovnání obou teploměrů, platinového a vodíkového při nějaké třetí teplotě, pokud možno od  $0^{\circ}$  i  $100^{\circ}$  vzdálené, aby křivost dostatečně vešla v počet. Za tuto volili Callendar a Griffiths (Proc. Roy. Soc. 49, pg. 56, 1891) teplotu vroucí síry, danou při barometrickém tlaku  $h$  vzorcem

$$t = 444,53 + 0,082(h - 760)$$

a pro teploty nízké bod varu tekutého kyslíka, kterýž jest dle Callendara (Phil. Mag. 47, pg. 191 a 519, 1899)

$$t = -182,5 + 0,82(h - 760).$$

Griffiths a Clark (Proc. Cambridge Phil. Soc. 8, pg. 2, 1893) vypočetli extrapolací pro několik různých platinových teploměrů teplotu, při níž odpor platiny stává se nullou, a našli jakožto střed  $-273,9^{\circ}$  C. Dickson (Phil. Mag. 44, pg. 445, 1897) udává pro vztah mezi odporem  $R$  a teplotou  $t$  vzorec se třemi konstantami  $a$ ,  $b$ ,  $c$

$$(R + a)^2 = c(t + b),$$

dle něhož (Phil. Mag. 45, pg. 528, 1899) vypočetl tabulku pro převod Dewarových údajů na teploty vodíkové. Pro konstanty Dewarova teploměru našel hodnoty  $a = 20,529023$ ,  $b = 1048,4396$  a  $c = 0,53270015$ . Udává současně práce, pro něž jeho redukční tabulka platí. Odpor thermometrického drátu měří se z pravidla methodou Wheatstoneova mostu, kterouž lze (Wade, Proc. Camb. Soc. 9, pg. 526, 1898) modifikovati tak, že odpor rheostatu udává přímo teplotu.

Jen k vůli úplnosti zmíniti se sluší o návrhu nové magnetické metody pro měření teploturní, pocházejícím od G. W. Meyera (Elektrochem. Zeitsch. 5, pg. 6, 1898), kterýž používati chce k měření teplot vysokých i nízkých známé vlastnosti železa a kobaltu, že ztrácí při vysoké teplotě schopnost magnetisace, jak remanentní tak indukované, ale při následujícím ochlazení opět dřívější susceptibility nabývají; udává dokonce i uspořádání celého měření, ač sám pokusů žádných, alespoň dosud, nekonal.

*Mechanika a akustika.* Po předběžných úvahách minulého oddílu můžeme přikročiti k vlastnímu tematu našeho referátu a tu, pokračující dle obvyklého rozdělení fysiky, počínáme mechanickými vlastnostmi hmoty za velmi nízkých teplot. V oboru tomto nebylo mnoho pracováno, zvláště schází namnoze přesná měření. Údajů obecných najde se více, jako na př., že kaučuk ponořený do tekutého vzduchu stane se tak tvrdým, že jej lze úderem kladiva roztříštiti jako kus skla (Warburg, Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase 2, pg. 47, 1898), že pevnost kovů proti zlomení s klesající teplotou velmi značně roste (Dewar, Roy. Inst.

Great Britain, 19. ledna 1894) a p. v. Měrné pokusy o pevnosti kovů konal Dewar (Chem. News. 71, pg. 192 a 199, 1895), kterýž našel pro nosivost kovových drátů, průměru 0,098 angl. palce za teploty obyčejné (+ 15° C) a tekutého vzduchu (ca. — 182° C) následující hodnoty, vyjádřené v angl. librách: Pro ocel 420 *žl.* při 15° a 700 *žl.* při — 182° C, měkké železo 320 a 700, měď 200 a 300, mosaz 310 a 440, argentan 470 a 600, zlato 255 a 340, stříbro 330 a 420. Jest tedy pevnost těchto kovů značně větší při teplotě tekutého vzduchu (u železa více než dvakrát), ale nedoznává trvalých změn; vrátíme-li se k původní teplotě, vrací se též dřívější hodnota pevnosti. Daleko přesnější než uvedená měření Dewarova jsou nejnovější měření vlivu teploty na pružnost kovů, která provedl Cl. Schaefer (Verh. d. deut. Phys. Ges. 2, pg. 122, 1900). Užil dvou nízkých teplot — tající kyseliny uhličitě a tekutého vzduchu, a určil temperaturní koeficient pro modul pružnosti a torse, jakož i absolutní hodnoty těchto modulů pomocí obvyklých tří method, měřením prodloužení, methodou torsních kyvů a statickou torsí. Výsledky jeho jsou zajímavé: Zjistil, že v intervallu + 20° C a — 186° C je modul pružnosti  $E$  i torse  $F$  lineární funkcí teploty, tak že  $E_t$  a  $F_t$  dají se vyjádřiti vzorci

$$\begin{aligned} E_t &= E_{20} [1 - \alpha (t - 20)] \\ F_t &= F_{20} [1 - \beta (t - 20)]. \end{aligned}$$

Temperaturní koeficient  $\beta$  je větší než  $\alpha$ , tak že  $\mu$  koeficient příčné kontrakce (Poissonův, viz Strouhal, Mechanika, Praha 1901, pg. 591 a 595) roste s teplotou, což se dá z kinetické theorie hmoty předvídati. Ježto pak, jak známo,

$$2(1 + \mu_t) = \frac{E_t}{F_t} = \frac{E_{20} [1 - \alpha (t - 20)]}{F_{20} [1 - \beta (t - 20)]},$$

plyne

$$1 + \mu_t = (1 + \mu_{20}) \frac{1 - \alpha (t - 20)}{1 - \beta (t - 20)}.$$

Vypočítáme-li z tohoto vzorce teplotu patřící k hodnotě  $\mu_t = 1/2$ , obdržíme číslo velmi blízké teplotě tání dotyčného kovu. Tak na př. pro platinu je to 1741° C, kdežto teplota tání pozorovaná obnáší 1761° C; podobný souhlas jeví se i u niklu

(1391° a 1400°), stříbra (990° a 970°), mědi (1169° a 1100°) a železa (1470° a 1500°). U palladia je největší rozdíl hodnoty počítané a opravdu pozorované (1724° a 1587°). O koeficientech  $\alpha$  a  $\beta$  platí, že jsou tím větší, čím větší je koeficient tepelné roztaživosti, neboli čím nižší je teplota tání kovu. Tak na př. je pro těžko tavitelnou platinu vzrůst modulu torsního  $\Delta F$  pro 100° C v procentech vyjádřený roven 1,78%, vzrůst modulu pružnosti  $\Delta E = 0,732\%$ , pro snadno tavitelné aluminium  $\Delta F = 24,72\%$  a  $\Delta E = 21,32\%$ , pro olovo dokonce  $\Delta F = 78,67\%$ . Dále pozoroval Schaefer, že mez pružnosti značným ochlazením silně stoupla, a což je velice zajímavé, že při teplotě  $-186^\circ$  úplně mizí dopružování.

Z mechaniky kapalin lze uvést pouze jedinou práci, totiž E. C. de Vriesova měření vlivu nízké teploty na kapillární elevaci aetheru (Arch. Néerl. Scienc. 28, pg. 210, 1894 a referát o inaugurační dissertaci téhož v Beibl. 18, pg. 643, 1894). Tento badatel upevnil kapillární trubičku v ose širší roury skleněné (8,3 mm průměru) a naplniv tuto přiměřeným množstvím aetheru, zatavil ji po evakuaci; tento aparát pak vystavil různým teplotám počínaje  $-102^\circ$  až ku kritické teplotě aetheru (ca.  $+193,6^\circ$  C). Pro intervall  $-102^\circ$  až  $+160^\circ$  našel lineární závislost elevace  $h$  na teplotě, vyjádřenou vzorcem

$$h = h_0 (1 - 0,00496 \cdot t).$$

Určil také závislost kapillární konstanty za určité teploty na poměru této teploty vyjádřené v absolutní škále k absol. kritické teplotě aetheru čili na  $\vartheta = \frac{273 + t}{273 + 193,6}$  a našel

pro  $\vartheta = 1$  0,9772 0,9265 0,8542 0,7540 0,6270 0,3660

kapillární konstanty

0 4,52 20,44 47,63 91,48 152,41 291,06.

Stoupá tedy kapillární konstanta, kteráž za kritické teploty je rovna 0 (meniskus mizí), značně s klesající teplotou. O kapillárních konstantách a p. tekutých plynů samých je dosud publikováno jediné měření Forchovo (Phys. Zeitschr. 1, pg. 177, 1900), který našel methodou kapillárních trubic pro povrchové napjetí

tekutého vzduchu hodnoty od 12,07 do 12,65  $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ , dle různého jeho složení. Celkem jsou hodnoty ty asi 6,6krát menší než u vody; mimo toto měření najdeme pouze kvalitativní poznámky, jako na př., že kapillární konstanta tekutého kyslíka je sice značná, ale nedosahuje oné čisté vody (Dewar, Electrician 29, pg. 169, 1892), že tekutý fluor nestoupá v kapilláře tak vysoko, jako tekutý kyslík (Moissan a Dewar, C. R. 125, pg. 505, 1897) a p. v. Forch (l. c.) měřil také vnitřní tření tekutého vzduchu pomocí rychlosti výtoku kapillarou; našel pro tekutinu hustoty asi 0,93 až 0,97 koeficient vnitřního tření 0,0033, asi 4krát menší než u vody.

Do mechaniky spadají vlastně též měření hustot (spec. hmot) tekutých plynů, kteréž však uvedeme později ve spojení s ostatními údaji v celkovém referátě o tepelných vlastnostech tekutých plynů. Zde chceme se pouze ještě zmíniti o novější práci Witkowskiho (Bull. de l'Acad. des Scienc. Cracovie, 1899, pg. 138), který za účelem určení poměru specifických tepel vzduchu při různých poměrech tlakových a teplotních měřil rychlost zvuku pomocí Kundtových trubíc. Užil dvou tónů (o 6200 a 3600 kmitech) a dvou různých trubíc (průměru 20,8 mm a 8,6 mm), aby mohl aplikovati na své výsledky známé korekční vzorce Kirchhoffovy; tlak měnil od 1 do 120 atmosfér a teploty od 0° do — 140° C. Našel, že za teploty 0° roste rychlost zvuku s rostoucím tlakem, a sice do 100 atm asi o 7% původní hodnoty; ale při — 78,5° C pomalu klesá asi do tlaku 40 atm. (o ca. 1%) a odtud pak do tlaku 100 atm. rychle roste (asi o 7%). Za teplot ještě nižších nejeví už tento obrat, nýbrž klesá stále s rostoucím tlakem, a to za — 103° C pomalu, za — 140° C velmi rychle.

Relativní hodnoty Witkowskiem nalezené jsou

za teploty . . .	0	— 3,5°	— 78,5°	— 103,5°	— 130°	— 140°
a tlaku 1 atm.	1,000	0,932	0,844	0,785	0,721	0,683
tlaku 30 atm.	1,001	0,927	0,824	0,749	0,598	0,444.

Z jeho dat pro poměr spec. tepel vypočítané hodnoty stoupají od

1,43 při 10 atm. a  $0^{\circ}\text{C}$  a 1,48 při 10 atm. a  $-78,5^{\circ}\text{C}$   
 až ku 1,64 „ 100 „ „  $0^{\circ}\text{C}$  „ 2,30 „ 100 „ „  $-78,5^{\circ}\text{C}$ .

Tyto údaje jsou však o 4 až 5% větší, než čísla dříve jím odvozená; zdá se také, že svrchu uvedené rychlosti zvuku jsou asi o 2% větší než skutečné. Důvod sluší hledati v tom, že výchvěje byly příliš prudké, tak že nemohou se považovati za nekonečně malé; z téhož důvodu nesouhlasí vliv výšky tónu a průměru roury se vzorci Kirchhoffovými.

Chceme se ještě zmíniti o pěkných kvalitativních pokusech akustických, které Bleekrode (Phil. Mag. 38, pg. 81, 1894) konal s pevnou kyselinou uhličitou; stlačil totiž sníh  $\text{CO}_2$  do tvaru malého válečku a postavil tento na resonanční desku, podloživ pod něj kovovou miskou. Tím vznikl velmi jasný ton. Podobného znění docílil, položil-li měděnou kouli na pevnou kyselinu uhličitou, nebo nalil-li do jamky v ní vyhloubené rtuti, která ovšem okamžitě ztuhla. Bleekrode sám vysvětluje vznik chvění a tónu tím, že na ploše dotykové se tvořící páry vyzdvihují ztuhlou rtuť, event. měděnou kuličku či váleček  $\text{CO}_2$  periodicky do výše; dle náhledu referentova mohlo by se také jednati o analogon pokusu Trevelyanova.

*Nauka o teple.* Dříve než přikročíme k referátu o pracích z vlastního oboru termiky, zmíníme se krátce o určení hustoty tekutých plynů, poněvadž úzce souvisí se studiem „kritického stavu“. Hned od dob, kdy podařila se příprava snadno ztuzitelných plynů, datují se prvá měření hustot jejich Faradayem, Thilorierem, Bussym, Andrejevem a j. Tři měřící metody leží na snadě: Především můžeme si připravit řadu tělísek, na př. skelných, které v tekutině určité hustoty právě ještě plovou; pomocí nich můžeme hledanou hustotu uzavřítí mezi dvě mezní hodnoty. Této staré metody užili v novější době Moissan a Dewar (C. R. 125, pg. 505, 1897), kteří našli, že tekutý fluor má hustotu velice blízkou oné jantaru, čímž určili ji na 1,14 Druhá metoda spočívá na měření vzájemně si odpovídajících objemů plynu a tekutiny, buď, že zkapalníme známé množství plynu, nebo vypaíme známé množství kapaliny. Tak Ansdell (Proc. Roy. Soc. 29, pg. 209, 1879) měřil objem tekutiny vzniklé z plynu známé váhy a určil tím hustotu chlorovodíku na 0,854

ři  $10^{\circ}\text{C}$  a acetylenu na 0,450 za  $0^{\circ}\text{C}$ ; Bl eekrode týmž způsobem Journ. de phys. 4, pg. 109, 1885) našel pro hustotu aethylenu při  $6^{\circ}\text{C}$  číslo 0,361. Třetí metoda je obvyklý způsob měření hustoty tekutiny pomocí hydrostatických vah.

Druhou methodou měřil Wroblewski (Wied. Ann. 20, pg. 860, 1883) hustotu kyslíku a našel 0,899 při  $-130^{\circ}\text{C}$ ; číslo to není však dosti zaručeno, neboť nebyl při měření zkapalněn veškerý plyn, nýbrž pouze jedna jeho část, kdežto druhá zůstala ve stavu plynném — a nebylo lze určití poměr hmot obou částí, kapalné a plynné. Odvolávání se Wroblewského na výsledky Pictetovy (Ann. Chim. Phys. [5], 13, pg. 145, 1878) nemá ceny vzhledem k námitkám Offretovým (Ann. Chim. Phys. [5], 19, pg. 271, 1880). Později určil Wroblewski (C. R. 102, pg. 1010, 1886) hustotu kyslíku za absolutní teploty  $T$  na

$$d = 1,212 + 0,00428 T - 0,000052 T^2.$$

Tento vzorec platí mezi  $-118^{\circ}\text{C}$  a  $-200^{\circ}\text{C}$ . Na první pohledaráží vysoká hodnota temper. koeficientu, faktoru u  $T$ ; důvod zvíme později. Hustota dusíku má hodnoty mezi 0,44 za kritické teploty ( $-146^{\circ}\text{C}$ ) a 0,9 poblíže bodu tuhnutí ( $-203^{\circ}\text{C}$ ). Hustota tekutého vzduchu není určitě definovanou hodnotou, měnic se s jeho složením; v blízkosti kritického bodu za  $-146,6^{\circ}\text{C}$  a tlaku 45 atm. byla určena na 0,59, kdežto výpočtem dle pravidla směsí plyne 0,6.

Olszewski (Jour. de phys. [2], 4, pg. 184, 1885) našel pro hustotu kyslíku měřením objemu plynu, který ve stavu tekutém naplňoval nádobku skleněnou (objemu  $1,4\text{ cm}^3$ ) za tlaku 40 atm. a při  $-139^{\circ}$  hodnotu 0,8787; současně měřený koeficient roztaživosti byl 0,01706, tedy asi pětkráté větší než za stavu plynného. Podobným způsobem určil později (Wied. Ann. 31, pg. 58, 1887) hustoty při normálním bodu varu (za tlaku jedné atmosféry) pro kyslík 1,124, dusík 0,885 a methan 0,415.

Byl tudíž tekutý methan nejřidčí tenkráté známou kapalnou. Měřením objemu známého množství kapaliny za různých eplot určil Lange (Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase 4, pg. 39, 1900) hustotu chloru. Z údajů jeho vyjímáme:

za  $-50^{\circ}\text{C}$  je hustota chloru 1,5950 a koeficient roztaživosti 0,00151



za  $+100^{\circ}\text{C}$  je hustota chloru 1,1134 a koeficient roztaživosti 0,00430.

Stoupá tudíž koeficient roztaživosti značně s teplotou.

Třetí metody k určení hustoty užil poprvé Dewar (Roy. Inst. Great Britain, 27. března 1896, ref. dle Journ. de phys. [3] 6, pg. 135, 1897) měře váhu určitého objemu tekutého plynu vztlakem ponorných tělísek z různých látek. Určil tím způsobem hustotu kyslíku při  $-183^{\circ}\text{C}$  a tlaku 766,5 mm Hg na 1,1373; pro tytéž poměry plynou z měření Wroblewského a Olszewského čísla 1,168 a 1,124. Hustotu dusíku při bodu varu stanovil na 0,850, hustotu tekutého vzduchu 0,910; číslu poslednímu nelze přikládati žádné váhy, ježto Dewar neudává složení vzduchu. Závislost hustoty na tomto faktoru studovali Ladenburg a Krügel (Chem. Ber. 32, pg. 1415, 1899) pomocí stříbrného tělíska ponorného, pro něž supponovali koeficient roztaživosti 0,00005185. Našli pro vzduch

při 53,6%	72,15%	94,4% kyslíku
hustoty 1,015	1,068	1,133,

kterých výsledky dají se vyjádřiti lineárným vztahem

$$d = 0,86 + 0,00289 \cdot x,$$

kdež  $x$  jest množství kyslíku ve vzduchu obsaženého v procentech. Tíž badatelé stanovili také hustotu ozonu (Chem. Ber. 31, pg. 2508, 1898) vztaženou na kyslík a našli číslo 1,456, kdežto theorie žádá dle poměru  $\text{O}_2$  a  $\text{O}_3$  číslo 1,5. Konečně sluší uvésti Dewarowo (C. R. 129, pg. 451, 1899) přibližné stanovení hustoty tekutého vodíku vykonané methodou druhou; obdržel při bodu varu hodnotu ca. 0,07, kdežto jako hustotu maximální uvádí 0,086. Jest tedy tekutý vodík nejřidší dosud známou kapalinou, jsa ještě asi 6krátě řidší než tekutý methan; jest dosti nápadno, že je při tom dobře viditelný a ukazuje zřejmý meniskus. Vodík v palladiu okkludovaný má hustotu 0,62, tedy téměř 9krátě větší, a nemůže tudíž býti ve stavu tekutém.

Dříve, než ukončíme tento oddíl, chceme se ještě krátce zmíniti o starších, ale vysoce zajímavých měřeních, která provedli Cailletet a Mathias (Journ. de phys. [2] 5, pg. 549, 1886, ibid. [2] 6, pg. 414, 1887). Tito stanovili hustotu tekutých plynů

methodou jinou než dosavad byly uvedeny, totiž methodou spojitých nádob. Podstatnou částí jejich aparátu byla vertikální skleněná trubice tvaru velmi prodloužené písmeny O, jež v horním ohybu byla spojena trubicí sloužící k přivádění plynu s reservoírem objemu asi  $600 \text{ cm}^3$ . Na obou vertikálních ramenech trubice, asi  $50 \text{ cm}$  dlouhých, bylo naneseno millimetrové dělení; v dolním ohybu nalézalo se něco rtuti. Bylo-li jedno rameno ochlazeno a současně plyn stlačen, zkondensoval se v něm na sloupec kapaliny na sloupci rtuťovém spočívající. Něco málo kapaliny bylo též zkondensováno na druhém menisku rtuťovém, aby měření bylo zbaveno chyb následkem kapillarity. Nazveme-li  $h$  diferenci výšek v obou ramenech kondensované kapaliny hustoty  $x$ ,  $h'$  a  $d'$  denivelaci rtuti a její hustotu, a konečně  $d$  hustotu nasycených par za teploty pokusu, platí patrně relace

$$hx = h'd' + (h - h')d.$$

Z ní můžeme určit  $x$ , známe-li  $d$ , hustotu nasycených par. Za účelem jejího stanovení zkopalnili uvedení badatelé tlakem známé množství plynu v přesně kalibrované trubicí udržované na určité stálé teplotě, a potom velmi pozvolna umenšovali tlak, až právě poslední kapka kapaliny se proměnila v páry, jichž objem potom změřili. Tak obdrželi na př. pro hustotu nasycených par kyslíčnicku dusnatého ( $\text{N}_2\text{O}$ ) mezi  $-28^\circ$  a  $+34^\circ$  výraz

$$d = 0,5099 - 0,00361 \cdot t - 0,0714 \sqrt{36,4 - t},$$

pomocí jehož plyne pro hustotu tekutého kyslíčnicku dusnatého mezi  $-20,06^\circ$  a  $+34^\circ$

$$x = 0,342 + 0,00166 t + 0,0922 \sqrt{36,4 - t}.$$

Amagat (Journ. de phys. [3] 1, pg. 288, 1892 a C. R. 114, pg. 1093 a 1322, 1892) učinil jim však oprávněnou výtku, že jejich určení hustoty nasycených par nejsou dosti přesná, ježto velice těžko lze stanovit okamžik, kdy právě kapalina mizí nebo se objevuje. Navrhl methodu poněkud jinou, při níž vždy kapalina a nasycené páry její se nachází v rovnovážném stavu: Měřil totiž objem kapaliny a pak při částečném zkopalnění a potom za této teploty zkopalnil zmenšením celkového objemu více par, a měřil poznovu oba objemy. Jsou-li  $v$  a  $v'$  zvětšení objemu

tekutiny a zmenšení objemu par když přejde se z prvního rovnovážného stavu k druhému a  $D$  a  $D'$  hustoty kapaliny a par, pak patrně platí

$$v D = v' D'.$$

Jsou-li dále  $V$  a  $V'$  objemy kapaliny a par v jednom rovnovážném stavu a  $P$  veškerá hmota plynu, pak

$$V \cdot D + V' \cdot D' = P.$$

Z těchto dvou vztahů lze vypočísti hustoty  $D$  a  $D'$ . Znázorníme-li výsledky Cailletet-Mathiasovy, Amagatovy a novější Mathiasovy (Journ. de phys. (3) 2, pg. 5, 1893) graficky, nanášeje teploty jakožto abscissy a příslušné hustoty par a tekutin jakožto ordinaty, obdržíme výsledek velice zajímavý: Celek představuje parabolické křivky obrácené konkávní stranou k ose ordinat, jichž vrcholy leží při teplotě kritické. V sousedství této teploty blíží se hustoty plynů v stavu tekutém a plyném velmi rychle k téže hodnotě, které dosahují právě při teplotě kritické, při níž tudíž má plyn a kapalina tutéž hustotu. Středy tetiv rovnoběžných k ose ordinat leží na přímce (diametru), poněkud k ose absciss směrem k teplotám vyšším skloněné; bod, kde diametr křivku seče, je bod stejných hmot kapaliny a plynu — teplota kritická. Pokusy uvedených badatelů vztahovaly se pouze ke kyselině uhličitě, kysličníku dusnatému a aethylenu. Ale na základě pokusů Sidney Youngových (Phil. Mag. 33, pg. 153, 1892) vztahujících se k dvanácti různým látkám, potvrzují se hoření konkluse, zejména mohl Mathias ukázati, že zmíněný diametr křivek je přísně přímkou, nikoliv pouze v aproximaci. Sklon její vede nás k poznání, že roztažitosť plynů ve stavu tekutém je větší než ve stavu plyném, nač již na svém místě bylo poukázáno. Bylo by si velmi přáti, aby měření podobná vykonána byla také pro plyny t. zv. permanentní, to jest mající nízké teploty kritické, protože vnesla by mnoho světla do končin dosud nám jen nedokonale známých.

Dalším krokem v poznání tepelných vlastností tekutých plynů jest práce U. Behnova (Drudés Ann. 1. pg. 270, 1900) o sublimačním teple kyseliny uhličitě a teple vypařování tekutého

vzduchu. Methoda jeho byla velmi prostá; vytčené látky bylo dodáno známé množství tepelné pomocí zahřátého tělíska aluminiového a určeno množství látky následkem toho vypařené. Tím způsobem našel pro sublimační teplo kyseliny uhličitě 142,4 Cal., pro teplo vypařování tekutého vzduchu 50,8 Cal. Ze známé formule Clapeyronovy

$$J \cdot r = T \frac{dP}{dT} (s - \sigma),$$

kdež  $J$  jest mech. aequivalent tepla,  $r$  teplo vypařovací (resp. sublimační),  $T$  absol. temperatura,  $\frac{dP}{dT}$  temperaturní koëfficient bodu varu (resp. sublimace),  $s$  spec. objem plynu a  $\sigma$  spec. objem tekutiny, plyne, zanedbáme-li  $\sigma$  proti  $s$ , což v dostatečné vzdálenosti od bodu kritického je dovoleno, pro spec. objem plynu při teplotě, za níž měřeno bylo  $r$ ,

$$s = \frac{J \cdot r}{T \cdot \frac{dP}{dT}}.$$

Dosazením hodnoty  $\frac{dP}{dT}$  pro  $\text{CO}_2$  z pozorování du Bois-Willsových (viz úvod) jakožto 55 mm Hg pro  $1^\circ \text{C}$  plyne  $s_{\text{CO}_2} = \frac{1}{0,00237}$ , kdežto extrapolací z pozorování Amagatových (Ann. Chim. Phys. (4) 29, pg. 252, 1873), kterýž určil hustotu  $\text{CO}_2$  až po  $0^\circ \text{C}$ , vychází  $\frac{1}{0,0025}$ .

Pro vzduch jde dosazením  $\frac{dP}{dT}$  dle Holborn-Wiena 50 mm Hg pro  $1^\circ \text{C}$  hodnota  $s = \frac{1}{0,00280}$ , kdežto ze zákona Boyle-Gay-Lussacova by vycházela hodnota daleko větší  $\frac{1}{0,00237}$ . Pro vypařovací teplo kyslíku uvádí Dewar (Roy. Inst. Great Britain, 19. ledna 1894. refer. dle Beibl, 19, pg. 555, 1895) hodnotu daleko větší než je ona pro vzduch, totiž ca. 80

Cal. Všimneme-li si vzorce Clapeyronova, vidíme, že teplo vypařovací je rovno nulle, je-li  $s = \sigma$ . Dle uvedených již pokusů Cailletet-Mathiasových je hustota a tedy i spec. objem plynu týž jako kapaliny za teploty kritické; aby tudíž hoření konklusi experimentálně verifikoval, měřil Mathias (C. R. 109, pg. 470, 1889, Journ. de phys. (2) 9. pg. 449, 1890) teplo vypařovací za různých teplot a našel pro kyselinu uhličitou

$$r^2 = 118,485(31 - t) - 0,4707(31 - t)^2$$

a pro kysličník dusnatý

$$r^2 = 131,75(36,4 - t) - 0,928(36,4 - t)^2,$$

kteréžto vzorce opravdu vyhovují hoření podmínce. I zde bylo by si přáti, aby práce o plynech méně snadno ztužitelných objímaly větší temperaturní intervall, z něhož by na stav kritický se dalo souditi.

Z dalších měření tepelných na tekutých plynech konaných uvádíme, že Dewar (Beibl. 19, pg. 555, 1895) stanovil pro spec. teplo kyslíku mezi  $-180^\circ$  a  $-190^\circ$  hodnotu 0,39. Měření spec. tepel v širokém intervallu přineslo by rovněž mnoho materialu pro otázku stavu kritického, neboť dle thermodynamických vzorců má se spec. teplo plynů při stálém tlaku státi v kritickém bodě nekonečně velikým. (Srov. Linde o spec. teple vzduchu Münch. Ber. 1897, pg. 485 ref. dle Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase 2, pg. 48, 1898, a práce Mathiasovy, Journ. de phys. (3) 4, pg. 497, 1895, C. R. 119, pg. 404 a 849, 1894). Vedlo by nás příliš daleko a překračovalo by rámec tohoto referátu, kdybychom chtěli uvésti veškerá měření kritických hodnot, bodů varu atd. v novějších dobách konaných. Uvádíme proto pouze malou tabulku s nejdůležitějšími údaji pro hlavní plyny částečně dle citované již knížky Lefèvreovy. Úplnou literaturu předmětu do r. 1893 najde čtenář ve známých tabulkách Landolt-Börnsteinových — nejdůležitější pojednání novější byla namnoze již dotčena.

Plyn	Kritická teplota v stupních Celsia	Kritický tlak v atmos- ferách	Bod varu v stupních Celsia	Bod mrazu (tuhnutí) v stupních Celsia	Pří- slušný tlak v mili- metrech rtuti	Hustota kapaliny	Příslušná teplota v stupních Celsia	Barva kapaliny
Vodík . . . . .	- 234,0	20	- 243,0	—	—	ca. 0,07	- 243,0	čirá
Kyslík . . . . .	- 118,0	50,0	- 181,5	—	—	1,124	- 181,4	azurově modrá
Ozon . . . . .	—	—	- 125	—	—	—	—	indigově modrá
Dusík . . . . .	- 146,0	35,0	- 191,4	- 214	60	0,885	- 194,4	čirá
Argon . . . . .	- 121,0	50,6	- 187,0	- 189,6	—	ca. 1,5	- 187,0	"
Vzduch . . . . .	- 140,0	39,0	- 191,4	—	—	0,933	- 191,4	namodralá
Kysličník dusičitý (NO) .	- 93,5	71,2	- 153,6	- 167,0	138	—	—	čirá
Methan (CH <sub>4</sub> ) . . . . .	- 82	55	- 164	- 186	80	0,415	- 164	"
Kysličník uhelnatý (CO)	- 141	35	- 190	- 207	100	—	—	"
Kysličník uhličitý (CO <sub>2</sub> ) .	+ 30,9	77	- 79	—	—	—	—	"
Chlor . . . . .	+ 141	83,9	- 33,6	—	—	—	—	žlutá
Fluor . . . . .	+ 120?	- 40?	- 187	—	—	—	—	"
Kysličník dusnatý (N <sub>2</sub> O) .	+ 36,4	75	- 87,9	—	—	—	—	čirá
Ammoniak (NH <sub>3</sub> ) . . . . .	+ 131,0	113	- 38,5	—	—	—	—	"
Chlorovodík (HCl) . . . . .	+ 51,5	96	- 35,0	—	—	—	—	"
Sírovodík (H <sub>2</sub> S) . . . . .	+ 100,2	92	- 61,8	—	—	—	—	"
Ethylen (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) . . . . .	+ 9,3	58	- 105,0	—	—	—	—	"
Acetylen (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) . . . . .	+ 37	68	—	—	—	—	—	"

(Dokončení.)