

O PRAWACH

PODŁUG KTÓRYCH

GAZY ROZCHODZĄ SIĘ W CIAŁACH CIEKŁYCH, NAWPÓŁSTAŁYCH I STAŁYCH.

ROZPRAWA

dra. ZYGMUNTA WRÓBLEWSKIEGO,

DOCENTA WSZECHNICY STRASBURGSKIEJ.

 Odbitka z „Kosmosu”. 

We Lwowie 1878.

Nakładem polskiego Towarzystwa przyrodników im. Kopernika.

Z I. Związkowej Drukarni we Lwowie.

Rozprawa niniejsza została napisana w języku niemieckim i ogłoszona w 2^{sim} tomie „Annalen der Physik und Chemie“, wydawanych przez Wiedemann'a w Lipsku. Wraz po ukazaniu się jój w druku Redakcja „Kosmosu“ wyjawiała chęć przetłómaczenia jój na język polski. Autor, przerabiając nadesłane mu tłómaczenie i mając na względzie, że rozprawa jego, wychodząc w „Kosmosie“ przestaje być przeznaczoną wyłącznie dla specjalistów-fizyków, uważał za niezbędne napisać odpowiedni wstęp i porobić niektóre dodatki, wzięte po części z jego wykładu, mianego 22. czerwca r. zeszłego na posiedzeniu towarzystwa medyczno-przyrodniczego w Strassburgu, po części z jego prelekcji publicznych o dyfuzji, mianych w ciągu semestru letniego 1877 w tamiecznym uniwersytecie, po części zaś z dwóch wykładów, mianych przez niego 19. i 21. września r. z. na posiedzeniach sekcji fizyki zjazdu niemieckich badaczy przyrody i lekarzy w Monachium. Z tego powodu niniejsze polskie wydanie jest daleko zupełniejszém od niemieckiego oryginału. (*Przyp. aut.*)

Jest to rzecz oddawna wiadoma, że ciecze, znajdujące się w otwartych u góry naczyniach, pochłaniają gazy, wchodzące w skład otaczającej ich atmosfery. Ilość gazu, którą dana ilość cieczy może w sobie zawierać przy danój temperaturze i daném ciśnieniu tego gazu na rozpatrywaną ciecz, była już nie raz oznaczaną. Szczególniej na schyłku zeszłego i na początku teraźniejszego wieku zajmowano się często tym przedmiotem. Najznakomitsi fizycy i chemicy owego czasu poświęcali się tym badaniom. Tak w rocznikach nauki zanotowane są prace, tyczące się tego przedmiotu: Priestley'a, Henry'ego, de Saussure'a, Dalton'a, Berger'a, Sir'a H. Davy'ego i Gay-Lussac'a.

Lecz tego niedość. Przedmiot ten zajmował także uwagę takich mężów jak Aleksander Humboldt. Doświadczenia, które opisał Gay-Lussac, wykonane były wspólnie z Humboldt'em. W nowszych czasach (na początku pięćdziesiątych lat) zajmował się tym przedmiotem Bunsen, którego staraniom zawdzięczamy bardzo dokładne oznaczenie współczynnika pochłaniania rozmaitych gazów w wodzie i alkoholu ¹⁾.

Wszystkie te prace tyczyły się tylko — jak już powiedziano — oznaczenia ilości gazu, którą dana ilość cieczy przy danych warunkach jest w stanie zawierać w sobie. Badaczy przyrody, studyjujących na początku teraźniejszego wieku zjawiska pochłaniania zajmowało przede wszystkim po pierwsze: sprawdzenie prawa Henry'ego i Dalton'a (podług którego ilość pochłoniętego gazu przez ciecz jest proporcjonalną do ciśnienia, wywieranego przez ten gaz na ciecz), a po wtóre: kwestyja istoty pochłaniania. Po jednej stronie Dalton, którego przenikliwość zapatrywania się nieraz wyprzedzała czas, w którym on żył i działał — po drugiej zaś stronie ówcześni chemicy staczali gorącą walkę o istotę zjawiska, które i dzisiaj pozostaje dla nas tak samo zagadkowem jak i za czasów Dalton'a.

Pytanie zaś w jaki sposób rozchodzą się gazy w cieczach, gdy one zostają pochłaniane przez te ostatnie, nie było nigdy przez nikogo poruszanem i zresztą poruszanie go niedoprowadziło by do żadnego skutku, gdyż jedyny sposób, który w połączeniu z kinetyczną teorią budowy materyi pozwala nam obecnie studyjować z największą ścisłością rozchodzenie się jednego ciała w drugim, wytwarzał się wówczas dopiero co w umyśle Fourier'a, jednego z największych genijuszów, jakich wydał pamiętny ruch umysłowy, panujący w drugiej połowie XVIII wieku we Francyi.

Również nie była nigdy poruszaną kwestyja rozchodzenia się gazów w ciałach nawpółstałych i za jednym tylko wyjątkiem ¹⁾ w ciałach stałych.

¹⁾ Pod współczynnikiem pochłaniania rozumiemy objętość gazu, (sprowadzoną do 0°C. i 76 Cm. ciśnienia rtęci), która zostaje pochłoniętą przez jednostkę objętości cieczy przy ciśnieniu 76 Cm. Współczynnik ten zależy od temperatury i u zbadanych dotąd płynów zmniejsza się w miarę tego jak się temperatura cieczy podnosi.

²⁾ Przechodzenie gazów przez kauczuk, opisane przezemnie w Pogendorff'a *Annalen der Physik*, tom 158 str. 539 i następne.

Rozwiązanie tych wszystkich kwestyj stanowi przedmiot niniejszej rozprawy.

§. 1.

Wyobraźmy sobie walcowe lub też graniastowe naczynie, u góry otwarte, stojące pionowo i napełnione jakąkolwiek cieczą. Przypuśćmy także, że temperatura cieczy we wszystkich jej częściach jest jednostajna i że w skutek tego nie ma w niej nigdzie prądów. Jeżeli z powierzchnią cieczy zetknie się gaz, mogący być przez nią pochłanianym, lecz nie znajdujący się w niej jeszcze, to oczywiście zostanie najprzód nasycona gazem najwyższa warstwa cieczy. Nie poruszając kwestyi: w czym się zawiera istota pochłaniania — postawmy poprostu pytanie: w jaki sposób, zaczawszy od tej chwili, gaz rozechodzi się dalej w cieczy?

Ze wszystkich przypuszczeń, jakie można w tym względzie zrobić i które muszą być użyte jako punkt wyjścia do wynalezienia doświadczalnej metody, za pomocą której można byłoby dać odpowiedź na powyższe pytanie, uważałem za rzecz najprawdopodobniejszą, że proces rozechodzenia się gazu w cieczy może dać się wyrazić przez prawo proporcjonalności do różnicy.

Dla tego aby dalszy ciąg tej rozprawy był zrozumiałym musimy tu przedewszystkiem objaśnić w czym zawiera się to prawo.

Na schyłku zeszłego i na początku teraźniejszego wieku studyjował we Francyi rozechodzenie się ciepła w ciałach stałych francuski fizyk Biot. Prawo rozechodzenia się ciepła w tych ciałach, znalezione przez niego, daje się najłatwiej zrozumieć przy rozpatrywaniu następującego szczególnego przypadku. Wyobraźmy sobie ścianę nieskończenie wielką, ograniczoną z obu stron równoległymi płaszczyznami. Przypuśćmy, że grubość ściany równa się a , że cała ściana składa się z jednego jakiegokolwiek bądź ciała, przewodzącego ciepło i że temperatura z obu stron ściany ma pewną stałą, lecz niejednostajną wartość. Z bardzo licznych doświadczeń, wykonanych przez Biot'a, a potem i przez innych fizyków, wypada, że, jeżeli różnica temperatury po obu stronach ściany nie jest bardzo wielką, wówczas ilość ciepła W , przechodząca w ciągu czasu t przez powierzchnię Ω w kierunku prostopadłym od strony ściany, mającej wyższą temperaturę T_1 , do strony z niższą temperaturą T_2 , jest proporcjonalną: 1) do powierzchni Ω , 2) do różnicy temperatury $T_1 - T_2$, 3) do czasu t i na koniec 4) do

ilości stałej K , o której zaraz szczegółowo będziemy mówić. Odwrotnie zaś proporcjonalną jest ona do grubości ściany a . A zatem

$$W = \frac{\Omega K t}{a} (T_1 - T_2) \quad \text{(I)}$$

Z tego równania okazuje się, że przyczyną, wywołującą przechodzenie ciepła przez ścianę, jest różnica temperatury. Bez tej różnicy przechodzenie ciepła jest niemożliwem, gdyż w razie gdy T_1 równa się T_2 , W jest zerem. Ze względu na to, a również na inne zastosowania, o których niżej będzie mowa, można dać prawu, wyrażonemu przez powyższe równanie nazwę prawa proporcjonalności do różnicy. A ponieważ to prawo było odkryte przez Biot'a i posłużyło potem Fourier'owi za podstawę sposobu matematycznego traktowania wszystkich kwestyj odnoszących się do rozchodzenia się ciepła w ciałach stałych, więc będziemy dla krótkości nazywać je prawem Biot'a i Fourier'a.

Z równania (I) wypada, że

$$K = \frac{a \cdot W}{\Omega t (T_1 - T_2)} \quad \text{(II)}$$

Jeżeli a równa się jednostce długości — a za takową uważa się obecnie w fizyce centymetr — Ω jednostce powierzchni t. j. kwadratowemu centymetrowi, t jednostce czasu t. j. średniej sekundzie, a $T_1 - T_2$ jednostce temperatury t. j. stopniowi termometru ze skalą Celsius'a, to w takim razie K równa się W , przedstawia sobą pewną ilość ciepła, wyrażoną w kaloryjach ²⁾ i nazywała się zwykle ilością stałą przewodnictwa ciepła danego ciała. K można zatem określić w następujący sposób: przypuśćmy, że grubość ściany, o której wyżej była mowa, wynosi centymetr, a różnica temperatury po obu jej stronach jeden stopień; w takim razie przechodzi w sekundę przez kwadratowy centymetr ściany, w kierunku prostopadłym do jej powierzchni, K kaloryi ciepła. Dla odróżnienia tej ilości od innej stałej ilości, o której zaraz będzie mowa, Maxwell nazwał K termicznym przewodnictwem

²⁾ Pod kaloryją rozumie się tu ilość ciepła, potrzebna do ogrzania jednostki masy t. j. gramu czystej wody na 1° C. przy temperaturze między 0° i 4°. Wszystkie definicje, przyjęte w tej rozprawie, odpowiadają uchwałom komitetu „for the selection and nomenclature of dynamical and electrical units“, wyznaczonego przez brytańskie stowarzyszenie dla rozwoju jestewstwowznawstwa.

ciała przy danéj temperaturze (the thermal conductivity of a substance at a given temperature). K — o ile można wnioskować z doświadczeń Forbes'a, wykonanych z żelazem, — zależy od temperatury ciała i — jak to niedawno zauważał Tait — przy temperaturach, leżących między 0° i $+200^\circ$ C. zdaje się być ilością, odwrotnie proporcjonalną do bezwzględnej temperatury ciała.

Lecz nie zawsze za jednostkę ciepła używa się kaloryja. Bardzo często bierze się za jednostkę ilość ciepła, potrzebna do ogrzania na 1° C. nie jednostki masy, lecz jednostki objętości czystej wody. Ponieważ objętość jednostki masy (gramu) wody jest zarazem jednostką objętości (sześcienny centymetr), to dla wody nie stanowi żadnej różnicy, czy my mierzymy ciepło w jeden lub w drugi sposób. Rzecz się inaczej ma ze wszystkimi innemi ciałami, gdyż ciepło gatunkowe jednostki masy każdego z nich nie jest równem ciepłu gatunkowemu jednostki objętości jego ¹⁾. Chcąc wyrazić w tych nowych jednostkach ciepła ilość ciepła, zawartą w jakimkolwiek ciele i wyrażoną w kaloryjach, potrzeba rozdzielić ją przez ciepło gatunkowe jednostki objętości tego ciała. Postępując w ten sposób z ilościami K i W w równaniu (II) otrzymamy

$$\frac{K}{c} = \frac{a W'}{\Omega t (T_1 - T_2)} \quad \dots \dots \dots (III)$$

gdzie c oznacza ciepło gatunkowe jednostki objętości ciała, a $W' = \frac{W}{c}$. Ilość stałą $\frac{K}{c}$ nazwał Maxwell termometrycznem przewodnictwem (the thermometric conductivity.) Ilość ta — jak to wraz zobaczymy ma dla nas niezmierną wagę.

Wyłożone tu prawo posłużyło — jak już powiedzieliśmy — Fourier'owi za podstawę sposobu traktowania matematycznie wszystkich kwestyi rozchodzenia się ciepła czyli — jak to jest zwyczaj wyrażać się u angielskich fizyków — wszystkich kwestyi „dyfuzji energii” w ciałach stałych ²⁾ i dotychczas nie było jeszcze ani jednego wypadku, w którym by rezultat, wynikający z rachunku nie odpowiadał w wielkiem przybliżeniu doświadczeniu.

¹⁾ Ciepło gatunkowe jednostki objętości ciała równa się ciepłu gatunkowemu jednostki masy jego pomnożonemu przez jego gęstość gatunkową.

²⁾ Słowo „dyfuzja” w zastosowaniu do rozchodzenia się ciepła było już użyte przez samego Fourier'a.

Lecz tego nie dość. Doświadczenie z czasem pokazało, że prawo Biot'a i Fourier'a ma daleko ogólniejsze znaczenie i że ono może być użytém do przedstawienia procesu rozchodzenia się ciepła steczek jednego ciała w drugim. Myśl tę wypowiedział po raz pierwszy w roku 1855 Adolf Fick, obecnie profesor fizjologii w Wuerzburgu. W swój rozprawie o dyfuzji, która w owym roku została ogłoszoną, Fick pokazał, że sól kuchenna rozpuszczona w wodzie, rozchodzi się w téj cieczy w taki sam sposób jak ciepło w ciałach stałych. Cała różnica, zachodząca w tym razie zawiera się tylko w tém, że wówczas gdy rozchodzenie się ciepła jest spowodowaném — jak widzieliśmy wyżej — różnicą temperatury, rozchodzenie się soli rozpuszczonej w wodzie, jest spowodowaném różnicą zgęszczenia (Concentrationsdifferenz) w rozmaitych częściach roztworu ¹⁾ i w roztworze, zgęszczenie którego wszędzie jest jednostajném, sól nie może rozchodzić się. Odpowiednio termometrycznemu przewodnictwu występuje tu ilość stała, którą Fick nazwał ilością stałą dyfuzji soli rozpuszczonej w cieczy. Ilość ta dla soli kuchennej w wodzie była oznaczona przez Fick'a, dla cukru zaś w wodzie przez E. Voit'a. Wyobraźmy sobie poziomo stojące naczynie, mające jeden centymetr wysokości i napełnione roztworem, w którym zgęszczenie zmniejsza się stopniowo z każdą warstwą cieczy od dołu do góry i przytém tak, że różnica zgęszczenia między najniższą i najwyższą warstwą cieczy w naczyniu wynosi jeden gram. Wówczas przechodzi w sekundę z dołu do góry w kierunku pionowym przez każdą poziomą płaszczyznę wielkości kwadratowego centymetru 0,0000039 gram. soli kuchennej ²⁾. Ilość ta — o ile wiadomo — wzrasta z temperaturą, lecz prawo téj zależności od temperatury nie zostało dotąd jeszcze wykrytém.

Rozprawa Fick'a — pomimo wielkich niedokładności — jest z powodu wypowiedzianych w niej myśli fundamentalną i należy bez wątpienia do najważniejszych, jakie były ogłoszone w bieżącym stuleciu. Gdyż zastosowanie prawa Biot'a i Fourier'a do zjawisk dyfuzji daje nam środek użycia niezmiernie rozwiniętej teoryi rozchodzenia się ciepła w ciałach stałych, stanowiącej nieśmiertelną

¹⁾ Pod zgęszczeniem (Concentration) rozumie się tu ilość soli zawarta w jednostce objętości roztworu.

²⁾ Podług oznaczeń Johannsjanz'a zrobionych parę lat temu, ilość ta dla soli kuchennej w wodzie wynosi 0,0000053.

zasługę Fourier'a — do studyjowania procesów rozpraszania się cząsteczek materji — procesów, które stanowią podstawę znacznie większej części zjawisk przyrody.

Z czasem się następnie okazało, że zjawiska swobodnej dyfuzji gazów t. j. wzajemnego przenikania dwóch gazów, gdy im na zawadzie nie stoi żadna przeszkoda mechaniczna (jak na przykład grafitowa przegroda) dają się także przedstawić przez prawo Biot'a i Fourier'a. Przyczyną, odpowiadającą różnicy temperatury, występuje tu różnica częściowego ciśnienia (Parcialdruck) obu gazów w rozmaitych miejscach naczynia, w którym odbywa się proces dyfuzji. Rozchodzenie się jednego gazu (rozpatrywanego jako całość) w drugim odbywa się dopóty tylko, dopóki częściowe ciśnienie tego gazu nie jest jednostajnem we wszystkich częściach naczynia. Odpowiednio termometrycznemu przewodnictwowi ciała występuje tu ilość stała, określona po raz pierwszy przez Maxwell'a i nazywająca się stałą ilością swobodnej dyfuzji gazów. Ilość ta podług doświadczeń Loschmidt'a wynosi, na przykład, dla następujących par gazów:

dla bezwodnika kwasu węglowego — powietrza	0,142
„ „ „ „ — wodoru	0,556
„ tlenu — wodoru	0,722

Ilość ta ma następujące znaczenie. Wyobraźmy sobie rurę długości jednego centymetru, przekrój której wynosi kwadratowy centymetr. Jeżeli z jednej strony znajduje się bezwodnik kwasu węglowego pod ciśnieniem stałym, równem ciśnieniu 76 cm. rtęci, wówczas gdy z drugiej strony rury ciśnienie tego gazu równa się ciągle zeru; jeżeli zaś z téj drugiej strony rury znajduje się inny gaz, napr. powietrze, także pod stałym ciśnieniem 76 cm., wówczas gdy z odwrotnej strony rury ciśnienie powietrza jest ciągle równem zeru — w takim razie przechodzi w sekundę przy temperaturze 0°C. przez rurę w jednym kierunku 0,142 sześcienn. centym. bezwodnika kwasu węglowego, wówczas gdy w odwrotnym kierunku w tymże samym czasie przechodzi takąż sama ilość powietrza.

Ilość ta stała dyfuzji — jak to wyprowadził z kinetycznej teorii gazów Maxwell i jak to później doświadczenia Loschmidt'a potwierdziły — jest proporcjonalną do kwadratu bezwzględnej temperatury i odwrotnie proporcjonalną do ciśnienia, pod jakim oba gazy zostają (Gesammtdruck). Zależy ona także — jak to

z wyżej przytoczonych liczb się okazuje — od natury mieszających się gazów. (W przybliżeniu jest ona odwrotnie proporcjonalną do pierwiastku kwadratowego z wieloczynu gęstości gatunkowych obu gazów).

Z tych to wartości tej ilości stałej Maxwell wyprowadził w r. 1873 cyfry, które nam dały przybliżone ogólne pojęcia o wielkościach, charakteryzujących świat molekularny ¹⁾. Przyjmując słowo „Molekuł“ w znaczeniu, w jakim ono używa się w kinetycznej teorii gazów ²⁾ pokazał on, na przykład, że średnica molekulu wodoru wynosi 0, 000 000 058 cm.; że masa jego równa się 0, 0 000000 000000 000000 000046 gramu; że średnia długość drogi, którą przy 0° C. i normalném ciśnieniu przebiega nim się uderzy o drugi molekuł i zmieni przez to kierunek swój drogi, wynosi 0, 00 000 965 cm.; że takich uderzeń odbywa się w sekundę 17 750 000 000 i że nakoniec w sześciennym centymetrze każdego gazu przy 0° C. i normalném ciśnieniu znajduje się około dwiętnastu tryljonów (t. j. 19×10^{18}) molekułów.

Wszystkie te fakta pozwalają nam przypuszczać, że wszelkie procesa rozpraszania się cząsteczek materji mogą być wyrażone przez odpowiednie zastosowanie prawa Biot'a i Fourier'a, a przynajmniej studyjowane ze stanowiska tego prawa.

Dla tego też przystępując do badania rozchodzenia się gazów w cieczach, sądziłem, że ze wszystkich przypuszczeń, jakie w tym względzie mogą być zrobione i które — jak już powiedziałem — muszą posłużyć za punkt wyjścia do wynalezienia eksperymentalnej metody, największe prawdopodobieństwo ma za sobą przypuszczenie, że gaz rozchodzi się w cieczy w przypadku, o jakim na początku

¹⁾ Analogiczne pojęcia wyprowadzili po większej części z innych zjawisk jeszcze przedtem Loschmidt, Stoney i Sir William Thomson.

²⁾ Słowo „Molekuł“ określa Maxwell w następujący sposób: „Our definition of a molecule is purely dynamical. A molecule is that minute portion of substance which moves about as a whole, so that its parts, if it has any, do not part company during the motion of agitation of the gas.“ Każdy taki molekuł (t. j. molekuł, określony ze stanowiska kinetycznej teorii gazów) może się składać i podług wszelkiego prawdopodobieństwa składa się z mnóstwa molekułów, istnienie których przyjmuje chemija i które, jak to uczy chemija, składają się jeszcze z oddzielnych atomów. Dla tego też molekuly, istnienie których przyjmuje chemija, są daleko mniejszymi od molekuł, o których mowa w tekście.

tego paragrafu była mowa (od powierzchni w kierunku pionowym na dół) tylko kolejno od jednej warstwy do drugiej bezpośrednio sąsiedniej; że przyczyną rozchodzenia się gazu jest różnica nasycenia gazem warstw cieczy (odpowiadająca różnicy temperatury w przypadku rozchodzenia się ciepła) i że z tego powodu kwestycja podjęta przezemnie może być matematycznie traktowana jak zadanie, należące do Fourier'a teorii analitycznej rozchodzenia się ciepła w ciałach stałych.

Zadanie to, jako dotyczące się ciepła, rozwiązał już sam Fourier. W IX. rozdziale swój „*Theorie analytique de la chaleur*“ (str. 459 do 461) rozpatruje on jako szczególny przypadek rozchodzenie się ciepła w sztabie, mającej z początku wszędzie temperaturę równającą się zeru. Przypuszcza się, że prostopadła do długości sztaby płaszczyzna, stanowiąca jeden jej koniec, zostaje w danej chwili ogrzana do temperatury $= 1$, w skutek czego ciepło zaczyna rozchodzić się w sztabie. Dalej przypuszcza się, że ten koniec sztaby zostaje ustawicznie utrzymywany przy tej temperaturze; że sztaba w kierunku drugiego końca jest nieskończenie długą i że boczna powierzchnia sztaby jest dla ciepła nieprzenikliwą czyli — co na jedno wychodzi — że sztaba jest nieskończenie grubą.

Owój powłóce, dla ciepła nieprzenikliwej, odpowiada w naszym razie naczynie, ciecz zawierające. Dając mu dostateczną głębokość i ograniczając czas trwania doświadczenia, zadosyć czynimy także warunkowi, aby sztaba w jednym kierunku (w naszym wypadku od góry ku dołowi) rozciągała się w nieskończoność. Temperaturze $= 0$ odpowiada nasycenie $= 0$, to jest ciecz na początku doświadczenia nie powinna zgoła zawierać w sobie gazu, który ma pochłaniać. Dla tego też gaz powinien być oddzielonym od cieczy za pomocą nieprzenikliwej powierzchni aż do chwili rozpoczęcia doświadczenia. Gdy gaz zetknie się z cieczą, to wierzchnia jej warstwa nasycy się natychmiast i pozostaje w tym stanie zupełnego nasycenia w ciągu całego doświadczenia. Zachodzi tu więc ten sam stosunek co u sztaby, utrzymywanej na jednym końcu stale przy temperaturze $= 1$.

Objętość gazu Q , jaka przez powierzchnię cieczy w naczyniu w czasie t przechodzi (t. j. jaką ciecz w ciągu czasu t pochłonie) jest w tym razie wyrażoną przez następujące równanie:

$$Q = \frac{2 \Omega S}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D t} \quad \text{(IV)}$$

gdzie Ω oznacza przekrój naczynia. S i D są zaś ilości, które jeszcze określić należy. S nazwijmy współczynnikiem nasycenia (Saettigungscoefficient). Określa go równanie:

$$S = A_T \cdot \frac{p}{76} \quad \text{(V)}$$

gdzie A_T oznacza współczynnik pochłaniania badanej cieczy przy temperaturze T , zaś $\frac{p}{76}$ ciśnienie, pod którym nasycenie się odbywa. S przedstawia zatem objętość gazu (do 0° C. i 76 cm. ciśnienia rtęci sprowadzoną), która przy temperaturze T i ciśnieniu $\frac{p}{76}$ w jednostce objętości cieczy może być zawartą ¹⁾. Współczynnik ten odpowiada ciepłu gatunkowemu jednostki objętości ciała. D jest ilością stałą, zależną od natury gazu i cieczy pochłaniającej, odpowiada termometrycznemu przewodnictwu i jest ilością analogiczną do stałej ilości swobodnej dyfuzji gazów i do stałej ilości dyfuzji roztworu solnego w czystym środowisku rozczyniającem. D nazwijmy tymczasem ilością stałą rozchodzenia się gazu w cieczy. (Constante der Verbreitung eines Gases in der Fluesigkeit).

Równanie (IV), dające związek między Q i t pozwala nam zobaczyć o ile hipoteza, którą obraliśmy za punkt wyjścia całego badania, odpowiada rzeczywistości.

§. 2.

Figura 1. przedstawia szematycznie główne części przyrządu zbudowanego przezemnie odpowiednio do warunków zadania, wy-

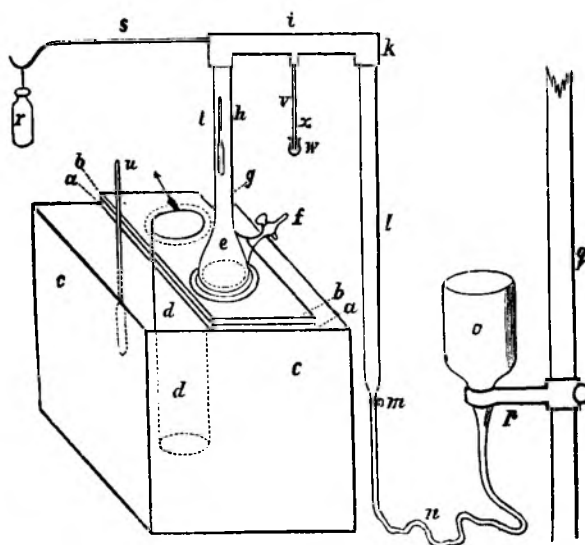
¹⁾ Objętość gazu Q , którą objętość cieczy V w danej chwili zawiera w sobie jest wyrażoną przez równanie:

$$Q = S \cdot V \cdot u$$

gdzie u oznacza średnie nasycenie całej objętości cieczy, które już nastąpiło i ma pewną wartość, leżącą między 0 i + 1. Rozchodzenie się gazu jest proporcjonalnem do $-\frac{du}{dx}$.

łożonego w §. 1. *a* i *b* są dwie szklane płyty, wykrojone ze szkła zwierciadlanego, mające 24 cm. długości, 14,5 szerokości i 0,55 grubości. Zostały one poprzednio starannie jedna o drugą

Fig. 1.



oszlifowane i w skutek tego przylegają do siebie ściśle. W każdej z nich jest wyświdrowany okrągły otwór, mający 6 cm. średnicy. Jeżeli płyta *b* leży na *a* w sposób, przedstawiony na rysunku, pomienione otwory nie są jeden nad drugim i wskutek tego zostają zamknięte. Dolna płyta *a* jest umocowana w osadzie blaszanej (nie uwidatnionej na rysunku), przytwierdzonej poziomo do sześciennego naczynia *c* i nie pozwalającej jej przesunąć się w kierunku jej długości. Objętość naczynia *c* wynosi 0,017 metr. sześcienn.

Do płyty *a* jest przykitowany walec szklany lub mosiężny *d*, u dołu zamknięty i mający wewnątrz taką samą średnicę jak i otwór w płycie *a*. Do górnej płyty *b* przykitowany jest tuż nad otworem lejek szklany *e*, opatrzonej z boku szklanym kurkiem *f*. Na szyjkę lejka (przy *g*) nasadza się i przykitowuje krótka rura szklana *h*, przykitowana do mosiężnej rury *i*, mającej formę litery

T i zakończonej przy kolanku k szklaną wałeczkowatą rurą l . Ta ostatnia opatrzona jest skalą milimetryczną, zakończona kurkiem trzykrotnie przewierconym m i łączy się za pomocą cienkiej i długiej rurki kauczukowej n z szerokim naczyniem szklanném o , które na trzymadle p za pośrednictwem słupka zębatego q może być dowolnie podnoszoném lub zniżaném. Naczynie o zawiera w sobie pewną ilość rtęci. Gdy się ono znajduje na pewnej wysokości i gdy kurek m łączy je z rurką l (którą dla krótkości nazwiemy rurką mierniczą), to rtęć napęlnia także część téj ostatniej, znajdując się tu na tymże samym poziomie jak i w naczyniu o . Dla utrzymania całego przyrządu w równowadze zawieszony jest z drugiej strony jego na przesuwającym się pręcie s odpowiednio dobrany ciężarek r . W rurze h znajduje się mały, bardzo czuły termometr t , inny zaś termometr u zanurzony zostaje w wodzie, napęlniającej naczynie c aż do samego wierzchu.

Doświadczenia z tym przyrządem wykonywają się w następujący sposób.

Walec d napęlnia się badaną cieczą aż do górnego brzegu otworu w płycie a , której wierzch zmacza się nie wielu kroplami tejże saméj cieczy. Następnie posuwa się górną płytę z wielkim naciskiem w kierunku strzałki (patrz rysunek) tak daleko, że obie płyty dokładnie się nakrywają, wskutek czego oba otwory w płytach są zakryte. Niezmiernie cienka warstewka cieczy, pozostała między płytami, zamykając szczelnie ciecz, w walcu znajdującą się, oddziela ją od zewnętrznej atmosfery.

Przyrząd pozostawia się teraz na kilka godzin w spokoju, dopóki ciecz w walcu nie przybierze temperatury, jaką posiada woda w naczyniu c . Zniżeniem naczynia o usuwa się rtęć z rurki mierniczej l , przez co po należytem nastawieniu kurka m osiąga się połączenie wnętrza przyrządu z zewnętrzną atmosferą. Wówczas nasadza się na kurek f rura kauczukowa od przyrządu, w którym się wywiązuje bezwodnik kwasu węglowego, i przepuszcza się ten gaz, wypłukany poprzednio w wodzie (a więc nasycony parą wodną) przez lejek e , układ rurek h i l i przez manometr v , który zaraz opiszemy. Po oddaleniu wszystkiego powietrza, przerywa się stosowném nastawieniem kurka m połączenie rurki l z atmosferą i zakręca się kurek f .

Manometr v służy jak dla utrzymania bezwodnika kwasu węglowego w ciągu całego doświadczenia pod stałym ciśnieniem, tak

téz i dla poprzedniego zbadania, o ile téz ten gaz zostaje uszczelnionym. Składa się on z cieniutkiej rurki szklanej, której górny koniec przykitowany jest do rury mosiężnej *i*, dolny zaś zanurza się w oliwę, napełniającą drugą cokolwiek szerszą rurkę *w*. W miejscu *x* zrobiony jest na manometrze znaczek (opaska z cieniutkiego czarnego jedwabiu).

Podnosząc cokolwiek naczynie *o* zmusza się bezwodnik kwasu węglowego wydobywać bańkami przez manometr na zewnątrz. Zniżając zaś naczynie *o* doprowadza się oliwę w manometrze aż do znaczk *x*, leżącego około 2 cm. powyżej poziomu oliwy w rurce *w*. Ponieważ ta oliwa już podczas napełniania przyrządu gazem została zupełnie nim nasycona; z drugiej zaś strony ponieważ przekrój wewnętrznej rurki manometru wynosi zaledwie 0,03 cm. kwadr. wówczas gdy wysokość słupa oliwy dochodzi do 2 cm., to bezwodnik kwasu węglowego znajdujący się w przyrządzie, nie przenika z początku przez ciecz w manometrze zawartą i wskutek tego pozostaje w ciągu całego doświadczenia zupełnie oddzielonym od zewnętrznej atmosfery.

Stan oliwy w manometrze i rtęci w rurce *l* obserwuje się trochę zdala za pomocą lunety. Naczynie *o* jest oddalone od całego przyrządu na 1 do 1,5 metru. Lejek i układ rurek powleczone są tekturą z wyjątkiem miejsc koło manometru i termometru, a również niższej części rurki *l*.

Gdy bezwodnik kwasu węglowego osiągnął stałą temperaturę, reguluje się stan oliwy w manometrze ostatecznie i odczytuje się stan rtęci w rurce mierniczej. Następnie posuwa się górną płytę tak daleko, aż otwór jej z lejkiem dokładnie przypada po nad otwór w dolnej płycie. Gaz, znajdujący się w przyborze, styka się wraz z powierzchnią cieczy w walcu *d* i zaczyna być przez nią pochłanianym, co téz manometr natychmiast pokazuje. Podnosząc naczynie *o* utrzymuje się bezwodnik kwasu węglowego ustawicznie przy stałym początkowym ciśnieniu i rtęć, wznosząca się w rurce mierniczej, pozwala w każdej chwili oznaczyć ilość gazu, pochłoniętego przez ciecz od początku doświadczenia lub téz w dowolnym odstępie czasu. Z chwilą rozpoczęcia doświadczenia zaczyna się także notowanie czasu na zegarze sekundowym. Ponieważ gaz w przyrządzie pozostaje ciągle pod ciśnieniem mniejszem niżeli ciśnienie zewnętrznej atmosfery, to o mechaniczném wypieraniu bezwodnika kwasu węglowego z przyrządu nie może być tu mowy.

§. 3.

Moje badania rozpocząłem od wody przekraplanej. Okazało się wraz że bezwodnik kwasu węglowego nie rozchodzi się w wodzie podług prawa Biot'a i Fourier'a, lecz nierównie prędkiej. Pochłonięte ilości tego gazu nie są proporcjonalnemi do pierwiastków kwadratowych z odpowiednich czasów — jak tego wymaga prawo proporcjonalności do różnicy. Są one raczej proporcjonalnemi do czasu. Okazują to poniżej zamieszczone tablice.

Tablica 1.

Przykitowany walec szklanny głęboki na 12,69 cm. Wysokość oliwy w manometrze 2,1 cm. Za jednostkę objętości przyjęto objętość 10 cm. rurki mierniczej, wynoszącą 5,3892 cm. sześciennych.

Nr. doświadcze- nia	Potrzeba było na pochłonięcie	Min. i Sek.	Temperatura		Stan barometru nie spro- wadzony na 0°
			wody	CO ₂	
1	Pierwszej jedn. objęt.	9 10	21.4	23	759
	2. " "	10 14			
	3. " "	10 19			
	4. " "	10 38	21.5	23.6	758.5
2	1. " "	9 22	22.35	23	757
	2. " "	10 4			
	3. " "	10 3			
	4. " "	10 28	22.32	23	757.1
3	1. " "	9 27	22.2	22.8	757.5
	2. " "	10 11			
	3. " "	10 14			
	4. " "	10 29	22.2	22.8	757.5
4	1. " "	9 10	19.6	19.4	757.5
	2. " "	10 17			
	3. " "	9 51			
	4. " "	10 14	19.55	20.3	757
5	1. " "	9 18	19.45	20.8	757
	2. " "	9 53			
	3. " "	10 3			
	4. " "	10 15	19.6	21.3	757
6	1. " "	9 8	20.6	22.1	754
	2. " "	10 11			
	3. " "	10 1			
	4. " "	10 16	20.75	22.1	754

Tablica II.

Walec głęboki na 28,5 cm. Zresztą wszystko jak powyżej.

Nr. doświadcze- nia	Potrzeba było na pochłonięcie	Min. i sek.	Temperatura		Stan barometru nie spro- wadzony na 0°
			wody	CO ₂	
1	Pierwsz. jedn. objęt.	9 9	21.8	22	758.5
	2. " "	10 15			
	3. " "	9 53			
	4. " "	9 48	21.8	22.6	758.5
2	1. " "	8 58	21.8	23.5	758
	2. " "	10 9			
	3. " "	10 4			
	4. " "	9 48	22	23.8	758.1
3	1. " "	9 10	22.5	25.1	758
	2. " "	10 8			
	3. " "	10 3			
	4. " "	9 55	22.6	24.8	758
4	1. " "	9 16	22.7	24.4	758
	2. " "	10 16			
	3. " "	9 57			
	4. " "	9 58	22.65	24.4	758
5	1. " "	9 25	21.8	25.5	758.5
	2. " "	10 30			
	3. " "	10 14			
	4. " "	10 31	22	25	758.5
6	1. " "	9 27	21.3	21.2	761.5
	2. " "	10 20			
	3. " "	9 47			
	4. " "	10 1	22.1	22.1	761.5

Nie jednostajna głębokość użytych walców (12,69 i 28,5 cm.) nie miała — jak to widać z tych dwóch tablic żadnego wpływu na przebieg zjawiska. A zatem w tym razie można było walec na 12. cm. głęboki uważać jako już nieskończenie głęboki, przez co zadosyć uczynionem było wymaganiom zadania (§. 1.).

Tablica III.

Walec ten sam jak i na tablicy II. Miernicza rurka trochę szersza. Jednostka objętości: objętość 2,5 cm rurki, wynosząca 6,3688 cm. sześciennych.

Temp. wody 22.4—22.1

Temp. CO₂ 21.6.

Nie spr. Bar. 761—761.

Temp. wody 19.2—19.4.

Temp. CO₂ 19.5—21.5.

Nie spr. Bar. 761—761.

Potrzeba było na pochłonięcie:

1	Pierwsz. jedn. obj.	Min. i sek.		2	Pierwsz. jedn. obj.	Min. i sek.	
		Min.	sek.			Min.	sek.
		11	20			11	27
	2. " "	12	23		2. " "	11	56
	3. " "	12	35		3. " "	11	48
	4. " "	12	12		4. " "	11	44
	5. " "	12	45		5. " "	11	45
	6. " "	13	1		6. " "	11	52
	7. " "	12	49		7. " "	11	40
	8. " "	13	13		8. " "	12	4
	9. " "	13	24		9. " "	12	13
	10. " "	13	59		10. " "	12	22
	11. " "	14	14		11. " "	12	38
	12. " "	14	29		12. " "	12	37

Temp. wody 20.4—20.8.

Temp. CO₂ 23.4—23.

Nie spr. Bar. 759—760.5.

Temp. wody 24.3—24.2.

Temp. CO₂ 25.5—24.7.

Nie spr. Bar. 757—756.

Potrzeba było na pochłonięcie:

3	Pierwsz. jedn. obj.	Min. i sek.		4	Pierwsz. jedn. obj.	Min. i sek.	
		Min.	sek.			Min.	sek.
		11	36			11	54
	2. " "	11	34		2. " "	12	21
	3. " "	11	55		3. " "	12	17
	4. " "	11	39		4. " "	12	26
	5. " "	12	7		5. " "	13	37
	6. " "	12	3		6. " "	13	12
	7. " "	12	14		7. " "	13	49
	8. " "	12	40		8. " "	13	24
	9. " "	12	33		9. " "	14	5
	10. " "	12	38		10. " "	13	49
	11. " "	12	55		11. " "	14	18
	12. " "	13	22		12. " "	14	9

Temp. wody 24.8—24.5.

Temp. CO₂ 23.5—24.3

Nie spr. Bar. 758—758.

Temp. wody 0—0.

Temp. CO₂ 14.1—14.4.

Nie spr. Bar. 745—745.

Potrzeba było na pochłonięcie:

5	Pierwsz. jedn. obj.	Min. i sek.		6	Pierwsz. jedn. obj.	Min. i sek.	
		12	55			8	59
	2. " "	14	9		2. " "	10	7
	3. " "	13	42		3. " "	10	19
	4. " "	13	58		4. " "	10	45
	5. " "	13	52		5. " "	10	23
	6. " "	14	26		6. " "	10	39
	7. " "	14	12		7. " "	10	37
					8. " "	11	10

Temperatura wody 0—0. — Temperatura CO₂ 15. 6.

Nie sprow. Bar. 749.

Potrzeba było na pochłonięcie:

7	Pierwsz. jedn. obj.	Min. i sek.			3. jedn. objt.	Min. i sek.	
		9	41			10	31
	2. " "	10	44		4. " "	10	44

Przy doświadczeniach 6 i 7 (Tabl. III) naczynie *c* było napełnione śniegiem.

Cyfry te dowodzą, że rozchodzenie się bezwodnika kwasu węglowego w czystej wodzie nie może być wyrażonem przez prawo Biot'a i Fourier'a.

Lecz wkrótce potem odkryłem, że woda zmienia zupełnie swe własności względem rozchodzenia się w niej tego gazu, skoro tylko w niej zostanie rozpuszczoną pewna ilość jakiegokolwiek bądź ciała obojętnego (względem CO₂) naprzykład jakiegokolwiek kryształoidu.

Tak naprzykład gdy się rozpuszcza sól kuchenną w przekroplonej wodzie i czyni roztwór coraz bardziej zgęszczonym, zaczyna się powoli zmieniać stosunek między ilością pochłanianą gazu i czasem na to potrzebnym, aż nakoniec gdy ciecz składa się ze 40 objętości czystej wody i 60 objętości zupełnie zgęszczonego roztworu soli kuchennej (t. j. gdy ciecz zawiera w sobie więcej jak 10 części wagi bezwodnej soli kuchennej) bezwodnik kwasu węglowego zaczyna rozchodzić się w niej zupełnie podług prawa Biot'a i Fourier'a. Pochłaniane ilości gazu są proporcjonalnymi do pierwiastków kwadratowych z czasów, na to potrzebnych i ciecz zachowuje się względem rozchodzenia się w niej bezwodnika kwasu

węglowego zupełnie tak samo, jak ciało stałe względem rozchodzenia się ciepła.

Toż samo zachodzi, gdy w wodzie jest rozpuszczony zamiast soli kuchennój inny krystalloid, naprz. cukier z trzciny cukrowej. W roztworze, zawierającym w 100 sześć. cent. 26,98 gramów cukru, pomieniony gaz rozchodzi się także podług prawa Biot'a i Fourier'a.¹⁾

Na dowód przytaczam tu moje doświadczenia z solą kuchenną.²⁾ Do tego użyty walec był na 28,5 cm. głęboki. Za jednostkę objętości przyjąłem objętość 2 cm. téjże samój mierniczéj rurki co i przy doświadczeniach na tablicach I i II. Objętość ta wynosiła 1,0778 cent. sześć. Gęstości gatunkowe cieczy były oznaczone za pomocą areometru, przyrządzonego przez Geissler'a.

Zaczynam tedy od wody.

Czysta woda.

Doświadczenie I.			Doświadczenie II.		
Temperatura cieczy 10.			Temperatura cieczy 10,2.		
Temperaturara CO ₂ 10.			Temperatura CO ₂ 10,9.		
Nie sprow. barometr. 758.			Nie spr. barometr. 760.		
Potrzeba było na pochłonięcie	Min. i sek.		Potrzeba było na pochłonięcie	Min. i sek.	
1. jednostki objętości	1 19		1. jednostki objętości	1 35	
2. " "	1 40		2. " "	1 44	
3. " "	1 49		3. " "	1 49	
4. " "	1 46		4. " "	1 50	
5. " "	1 51		5. " "	1 46	
6. " "	1 53		6. " "	1 54	
7. " "	1 50		7. " "	1 47	
8. " "	1 50				
9. " "	1 54				
10. " "	1 48				

¹⁾ Przy jakim stopniu zgęszczenia roztworu cukru to następuje, dotąd jeszcze nie miałem czasu zbadać.

²⁾ Do tych doświadczeń był użytym nie chemicznie czysty chlorek sodowy, a sól kuchenna w takim stanie, w jakim ona w sklepach sprzedaje się na codzienny użytek. Rozczyn był raz przefiltrowany.

Rozczyn soli kuchennój

95 Obj. wody, 5 obj. zgęszcz. rozc.

Gęstość gatunkowa 1.015

Temperatura cieczy 10.5

Temperatura CO₂ 11.4

Nie sprow. barometr. 760.

90 Obj. wody, 10 obj. zgęszcz. rozt.

Gęstość gatunkowa 1.0225.

Temp. cieczy 10.65—10.8

Temp. CO₂ 11.5—11.9

Nie sprow. barometr. 761.5.

Potrzeba było na pochłonięcie :

	Min. i sek.		Min. i sek.
1. jednostki objętości	2 2	1. jednostki objętości	2 12
2. „ „	2 34	2. „ „	3 40
3. „ „	2 34	3. „ „	3 48
4. „ „	2 27	4. „ „	3 32
5. „ „	2 23	5. „ „	3 32
6. „ „	2 22	6. „ „	3 29
7. „ „	2 22	7. „ „	3 27
8. „ „	2 17	8. „ „	3 27
9. „ „	2 19	9. „ „	3 23

85 Obj. wody, 15 obj. zgęszcz. rozc.

Gęstość gatunkowa 1.033

Temp. cieczy 9.6—9.7

Temp. CO₂ 11.4—12.2.

Nie sprow. barometr. 760.5.

80 Obj. wody, 20 obj. zgęszcz. rozt.

Gęstość gatunkowa 1.046.

Temp. cieczy 9.9—9.8.

Temp. CO₂ 10.4—12.

Nie sprow. barometr. 579.

Potrzeba było na pochłonięcie :

	Min. i sek.		Min. i sek.
1. jednostki objętości	2 40	1. jednostki objętości	2 14
2. „ „	3 22	2. „ „	4 5
3. „ „	3 59	3. „ „	4 32
4. „ „	4 25	4. „ „	4 53
5. „ „	4 43	5. „ „	5 25
6. „ „	4 54	6. „ „	5 58
7. „ „	5 4	7. „ „	5 42
8. „ „	4 55	8. „ „	5 5
		9. „ „	5 6
		10. „ „	4 51

75 Obj. wody, 25 obj. zgęszcz. rozc.	70 Obj. wody, 30 obj. zgęszcz. roztw.
Gęstość gatunkowa 1.0575.	Gęstość gatunkowa 1.0652.
Temp. cieczy 10.3—10.6.	Temp. cieczy 11.2.
Temp. CO ₂ 13.2—13.7.	Temp. CO ₂ 12.8.
Nie sprow. barometr. 759.5	Nie sprow. barometr. 759.

Potrzeba było na pochłonięcie:

	Min. i sek.		Min. i sek.
1. jednostki objętości	2 44	1. jednostki objętości	3 48
2. „ „	5 30	2. „ „	3 44
3. „ „	6 17	3. „ „	3 53
4. „ „	5 52	4. „ „	3 39
5. „ „	5 46	5. „ „	3 40
6. „ „	5 16		
7. „ „	4 46		
8. „ „	4 35		

65 Objętości wody i 35 objętości zgęszczonego roztworu.

Gęstość gatunkowa 1.0775.

Temperatura cieczy 11.6—11.8 — Temperatura CO₂ 14—14.

Nie sprow. barometr. 755.

Potrzeba było na pochłonięcie:

	Min. i sek.		Min. i sek.
1. jednostki objętości	3 32	5. jednostki objętości	5 7
2. „ „	5 3	6. „ „	4 57
3. „ „	5 26	7. „ „	4 37
4. „ „	5 28		

A zatem przy tym stopniu zgęszczenia roztworu bezwodnik kwasu węglowego nie rozchodził się jeszcze podług prawa Biot'a i Fourier'a. Lecz inaczej rzecz się miała z następującym roztworem.

60. objęt. wody i 40 objętości zgęszczonego roztworu.

Gęstość gatunkowa 1.0875.

Doświadczenie I.	Doświadczenie II.
Temp. cieczy 10.42—11.02.	Temp. cieczy 9.82—9.82.
Temp. CO ₂ 12.9—13.	Temp. CO ₂ 10.2—10.2
Nie sprow. barometr. 754.5.	Nie sprow. bar. 754.5—754.75

Potrzeba było na pochłonięcie:

	Min. i sek.		Min. i sek.
1. jednostki objętości	4 28	1. jednostki objętości	3 31
2. „ „	12 32	2. „ „	9 15
3. „ „	25 23	3. „ „	14 29
4. „ „	32 19	4. „ „	20 14
		5. „ „	27 2

Liczby te znajdują się w stosunku, odpowiadającym zupełnie temu, jaki wymaga prawo Biot'a i Fourier'a, gdyż jeżeli cała pochłonięta ilość gazu jest proporcjonalną do pierwiastku kwadratowego z czasu, to czasy, potrzebne na pochłonięcie każdej następującej jednostki objętości muszą się znajdować jeden do drugiego w stosunku jak 1 do 3 do 5 i t. d. Przyjawszy 32 min. 19 sek. za liczbę 7, otrzymamy dla pierwszego doświadczenia następujący szereg liczb

4' 37", 13' 51", 23' 5", i 32' 19"

przyjmując zaś 27 min. 2 sek. za liczbę 9, otrzymamy dla drugiego doświadczenia:

3' 0", 9' 1", 15' 1", 21' 1" i 27' 2."

Przy doświadczeniach podobnego rodzaju większa zgodność nie może być wymagana. O zachodzących tu błędach obserwacji będzie mowa w §. 5.

Rozczyn soli kuchennej:

55 objęt. wody i 45 objęt. zgęszczonego rozczynu.

Gęstość gatunkowa 1.0955

Potrzeba było na pochłonięcie	Min. i sek.	Temperatura		nie sprovedzony barometr.
		cieczy	CO ₂	
1. jednostki objętości	6 51	15.3	16.7	747.5
2. „ „	16 46			
3. „ „	29 54	15.4	16.8	

Przyjawszy 29 min. 54 sekund za 5, otrzymamy:

5' 59" 17' 16" i 29' 54".

Przy drugim doświadczeniu z tą samą cieczą zanotowane były czasy tylko w chwilach, gdy ukończonem zostało pochłonięcie

pierwszej, drugiej i czwartej jednostki objętości. Czasy te (licząc je od początku doświadczenia) były :

5' 18", 23' 38" i 1^h 22' 53".

One muszą się znajdować jeden do drugiego w stosunku jak $\sqrt{1}$ do $\sqrt{4}$ do $\sqrt{16}$. Przyjąwszy 5 min. 18 sek. za 1 otrzymamy

5' 18", 21' 12" i 1^h 21' 30

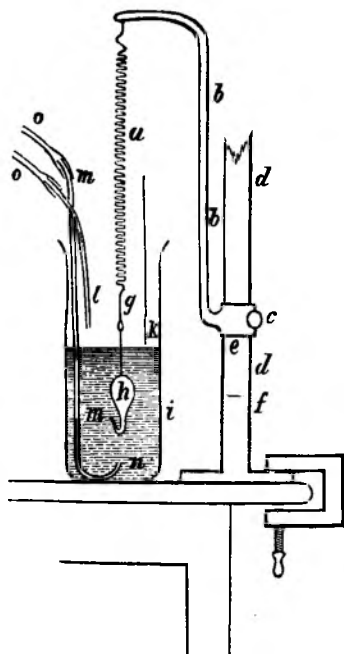
temperatura wody była 15,55°, temperatura CO₂ 16,7°, stan barometru 747.

Inne doświadczenia, wykonane z roztworami soli kuchennej w celu wyznaczenia współczynnika nasycenia i ilości stałej rozchodzenia się bezwodnika kwasu węglowego będą opisane w §. 5.

§. 4.

Dla odkrycia przyczyny tego zagadkowego zachowywania się wody raz czystej, drugi raz rozczyniającej dostateczną ilość objętego ciała postanowiłem oznaczyć gęstość jej, a również roz-

Fig. 2.



czynów soli kuchennej, tak przed jakoteż i po nasyceniu ich bezwodnikiem kwasu węglowego. Przyrząd, jaki w tym celu zbudowałem, była to sprężynowa waga Jolly'ego ¹⁾ odpowiednio do moich doświadczeń urządzona. Składała się ona z bardzo cienkiego mosiężnego drutu *a* (fig. 2.), skręconego spiralnie i górnym swym końcem przytwierdzonego do trzymadła *b*. Ostatnie dawało się z łatwością podnosić i spuszczać zapomocą koła zębatego *c* zaczepiającego o zęby słupka, osadzonego na podstawku *d*. Wysokość, na jakiej się trzymadło znajdowało, oznaczano się pomiarem odległości dolnego brzegu *e* od poziomej kreski *f* naznaczonej na podstawku.

¹⁾ Muenchu. Ber. 1864. I, p. 162.

Na krótkim bardzo cienkim włosku, przytwierdzonym do dolnego końca sprężyny *g* wisiała w cieczy mała szklana kolbka *h* posiadająca ściany nader cienkie, zawierająca nieco rtęci i zalutowana u szyjki. Objętość tego naczynka przy 0°C. wynosiła 90·157 cent. sześciennych ¹⁾.

Dla zaznaczenia stałego poziomu, na którym potrzeba było utrzymywać zawsze powierzchnię cieczy wypełniającą połowę wysokiego naczynia *i* służyła igła *k* obciążona ołowiem i zawieszona na włosie. Ostrze jęj dotykało tylko powierzchni i nie mogło być widzianem z dołu. Do utrzymania naczynka zawsze w tęj samęj głębokości służył zwykły węzeł zrobiony w środku włosa, na którym wisi naczynko. Podnosząc lub spuszczać trzymadło, można było ten węzeł tak pomieścić w najwyższej warstwie cieczy, wznosząc się naturalnie trochę koło węzła, że go ani z góry ani z dołu nie można było widzieć.

Rozciągnięcia drutu skręconego spiralnie były dokładnie proporcjonalnemi do użytych obciążeń ²⁾.

Małe sprężyste reakcje (elastische Nachwirkungen), które każda taka sprężyna z początku okazuje, stają się, jak to Jolly

¹⁾ Objętość ta znalezioną została ważeniem kolbki w powietrzu i w wodzie. W pierwszym razie wynosił jęj ciężar (przy 16° C. i 761·5 mm.) 90·4673 gr. W wodzie zaś przy 4° C ... 0·4065 gr.; przy 15·9° ... 0·4713; przy 26° ... 0·643 gr.

Ponieważ współczynnik rozszerzalności szkła w porównaniu ze współczynnikiem rozszerzalności wody, a szczególnież roztworu chlorku sodu jest małym, wystarczyło więc dla rozwiązania podjętęj kwestyi uważać cyfrę 0,0000255 to jest średnią wartość współczynnika rozszerzalności szkła za prawdziwą. Rzeczona objętość okazuje się wówczas z ważenia w powietrzu i pierwszego ważenia w wodzie równą 90·160 cent. sześć.

drugiego	"	"	"	90·158	"	"
trzeciego	"	"	"	90·153	"	"
średnio zatem 90·157 cent. sześć.						

²⁾ O ile to było usprawiedliwionem można się przekonać z tego co następuje. Po należytem nastawieniu trzymadła tj. tak, że węzeł zajął opisane wyżej położenie, zawiesiłem zapomocą długiego cienkiego *a* na końcu nieco zakrzywionego drutu ciężarek = 0·2 gr. i zarazem podsunąłem trzymadło w górę o tyle iżby węzeł zajął znowu pierwotne położenie. Rozciągnięcie wynosiło 40·5 mm. Stosownie do tego musiałbym przy obciążeniu 0·5 gr. otrzymać rozciągnięcie = 101·25 mm. podczas gdy istotnie obserwowałem 101·4 mm.

okazał, z każdym dniem mniejszemi, a dla przeciągu jednego pomiaru mogą być bezpiecznie zaniechane. Z tego powodu jakoteż z powodu nadzwyczajnej czułości oddaje dobra sprężyna tego rodzaju wymienite usługi, jeżeli oględnie zostaje użyta. Lecz podczas trwania doświadczenia temperatura powietrza otaczającego sprężynę (a więc i samęj sprężyny) musi pozostawać niezmienną.

W naczyniu szklaném znajdował się dalej bardzo czuły termometr, (którego stopnie odczytywały się przez lunetę), a prócz tego dwie, do wewnętrznej ściany naczynia przytwierdzone rurki. Jedna z nich *l* kończyła się 2 ctm. po nad poziomem cieczy w naczyniu, druga *m* sięgała do dna naczynia, gdzie u środka kończyła się ujściem ku górze zwróconém. Obie rurki były zapomocą rur kauczukowych *o* połączone z dwiema flaszками, w których bezwodnik kwasu węglowego musiał się wypłukać, wywiązawszy się poprzednio w dwóch wielkich przyrządach.

Zasada doświadczeń, które wykonałem nasamprzód z przekroploną wodą, jest następująca.

Naczyńko (kolbka) zanurza się tak głęboko, iż węzeł zajmie opisane wyżej położenie na powierzchni wody. Na naczyńko działają teraz dwie siły: ciężkość i sprężystość drutu spiralnego, a ponieważ takowe pozostaje w spoczynku, przeto mamy równanie

$$F' = P - V' D' \dots \dots (VI)$$

gdzie F' jest sprężystością drutu, P ciężarem bezwzględnym naczynia, V' jego objętością a D' gęstością wody przy obserwowanej temperaturze T' . Oznacza się wysokość trzymadła i temperaturę wody T' . Dla V' mamy

$$V' = V_0 (1 + \beta T') = 90.157 (1 + 0.0000255.T')$$

a D' znajdzie się z tablic dla gęstości wody ¹⁾.

Teraz obciąża się dolny koniec sprężyny w sposób, powyżej nadmieniony, ciężarkiem 0.2 grm. i obserwuje się znowu wysokość trzymadła, przezco wynajduje się czułość drutu w ciągu doświadczenia (t. j. rozciągnięcie się sprężyny przy obciążeniu 0.2 grm.). Oddaliwszy wreszcie ów ciężarek, oznacza się raz jeszcze wysokość trzymadła i temperaturę wody.

Następnie przepuszcza się czas niejaki bezwodnik kwasu węglowego przez szklane rurki *l* i *m*. Strumień gazu wychodzący

¹⁾ Kohlrausch, Pract. Physik, 2. Aufl. p. 202.

z krótszej rurki l wypiera powietrze z górnej połowy naczynia i tworzy nad wodą rodzaj atmosfery bezwodnika kwasu węglowego, podczas gdy drugą rurką płynący strumień tego gazu, przebijając się z dołu ku górze przez wodę, takową zupełnie nasycą. Gdy już kilkanaście litrów gazu przepłynęło przez wodę, przerywa się strumień, zdejmując ostrożnie rurę kauczukową z rurki m , krótsza zaś rurka l pozostaje i nadal w połączeniu z przyrządem, wywiązującym gaz.

Zwykle należy teraz zapomocą biuretki oddalić trochę wody z naczynia i aby przywrócić w naczyniu pierwotny poziom cieczy. Następnie odczytuje się temperaturę wody T'' (zwykle wyższa niż poprzednio) i notuje się znowu wysokość trzymadła. Będzie teraz równanie

$$F'' = P - V'' D'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VI \ a)$$

które odciągając od (VI) i równając co do D'' otrzymamy

$$D'' = \frac{V' D' + (F' - F'')}{V''}; \quad . \quad (VII)$$

tutaj V' i V'' są znane, D' znajduje się z tablic, $(F' - F'')$ daném jest przez różnicę wysokości trzymadła. Jeżeli objętość naczynka daną jest w centymetrach sześciennych, to różnica $(F' - F'')$ musi być wyrażoną w gramach, co daje się łatwo obliczyć, gdyż znamy czułość sprężyny. W ten sposób posiadamy wszystkie ilości potrzebne do obliczenia D'' .

Porównawszy otrzymaną w ten sposób wartość D'' z gęstością wody d , jaka w tablicach dla gęstości wody temperaturze T'' odpowiada, zobaczymy wraz, czy w gęstości wody zaszła jaka zmiana w skutek nasycenia jęj bezwodnikiem kwasu węglowego.

Doświadczenia okazały, że woda w skutek nasycenia staje się gęstsza i że przyrost gęstości przy temperaturach od $9-12^{\circ}$ C. i przy średnim strasburgskim stanie barometru wynosi około 0.02% . Innémi słowy, gęstość wody powiększa się około o $\frac{1}{5000}$ ¹⁾.

Za Dowód służyć może tabelka poniższa.

¹⁾ Ponieważ współczynnik rozszerzalności szkła kolbki nie był przezemnie oznaczonym, liczby więc te odpowiadają rzeczywistości tylko w przybliżeniu.

Doświadczenia z wodą:

Nr. doświadczenia	przed nasyceniem		po nasyceniu		Różnica wysokości trzymadła w mm.	Czułość drutu w mm. przy obciążeniu 0.2 gramu.	$F' - F''$ w gramach	Gęstość wody przy temperaturach		D''	$\frac{D''}{d}$
	T'	Wysokość trzymadła	T''	Wysokość trzymadła				T' (D')	T'' (d)		
1	10.32	127.8	10.72	124.4	3.4	38.8	0.017525	0.999711	0.999665	0.999896	1.00022
2	11.57	129	11.77	125.3	3.7	38.7	0.019121	0.999593	0.999573	0.999820	1.00024
3	10.77	128.1	11.145	124.3	3.8	38.7	0.019638	0.999670	0.999645	0.999877	1.00023
4	10.82	127.6	10.92	124	3.6	38.8	0.018556	0.999666	0.999657	0.999869	1.00021
5	10.92	127.8	10.97	124	3.8	39.2	0.019387	0.999657	0.999653	0.999871	1.00021
6	9.345	125.5	9.42	122	3.5	39.2	0.017857	0.999792	0.999786	0.999989	1.00020

Ponieważ bezwodnik kwasu węglowego wywiązywał się z dwuwęglanu sody i czystego rozcieńczonego kwasu siarkowego, uważałem za niezbędne po każdym doświadczeniu wygotować nasyconą wodę i część takowej za pomocą niebieskiego papierku lakmusowego odczytać. Papier nigdy się nie czerwienił.

Przyrost gęstości wody nasyconej bezwodnikiem kwasu węglowego ¹⁾ wystarcza już do wytłomaczenia, dla czego ten gaz nie rozchodzi się w wodzie według prawa Biot'a i Fourier'a. Nasycona woda u powierzchni opada w skutek ciężkości na dno i proces rozchodzenia się gazu zostaje przezto zupełnie zakrytym.

Z roztworów soli kuchennej, które badałem, wybranym został nasamprzód roztwór, dla którego prawo Biot'a i Fourier'a jeszcze nie jest ważnem. Do obliczenia doświadczeń według powyższych wzorów musiałem najprzód oznaczyć współczynnik rozszerzalności roztworu, co dało się łatwo uczynić, za pomocą mego przyrządu w następujący sposób.

Naczynko zostało obciążonem ciężarkiem 5cio-gramowym, przywiązany do naczynka za pomocą drutu platynowego ważącego 0·9594 gramów. Objętość naczynka daną więc była wówczas równaniem

$$V = 90·157 (1 + 0·0000255 T) + 0·595 (1 + 0·000057 T) + 0·0446,$$

gdzie 0·595 przedstawia objętość, 0·000057 współczynnik sześcienniej rozszerzalności ciężarka 5cio-gramowego, zaś 0·0446 objętość drutu platynowego.

Sporządzona ciecz była doprowadzana w szczelnie zamkniętych fiaskach do rozmaitych temperatur i wysokość trzymała przy każdorazowem użyciu cieczy oznaczaną.

¹⁾ Współczynnik pochłaniania wody dla bezwodnika kwasu węglowego przy 10° C. wynosi według Bunsen'a 1·1848. Przy tej temperaturze ciężar gatunkowy gazu równa się 0·001906. Gdyby przy pochłanianiu nie zachodziła żadna zmiana objętości wody, to możnaby było oczekiwać, że gęstość wody nasyconej przy 10° i ciśnieniu 760 mm. będzie wynosić

$$0·99974 + 1·1848 \cdot 0·001906 = 1·00200$$

Atoli przy stanie barometru około 755 mm. znalazłem znacznie mniejszą wartość, jak to tablica wskazuje. Należy stąd wnosić, iż woda nasycona bezwodnikiem kwasu węglowego, pomimo że takowa w porównaniu z czystą wodą jest gęstsza, rozszerza się w skutek pochłaniania. Do tego wniosku doszedł był już Bergmann (Gehler's Wörterbuch 2. Aufl. Bd. I, p. 63). Potwierdza to jeszcze i wyżej przytoczony fakt, że po nasyceniu wody, musiałem zawsze wyciągnąć trochę jej z naczynia, aby poziom cieczy sprowadzić napowrót do pierwotnego jego położenia.

Obserwowane liczby, zestawione są w następującej tabliczce.

Nr. odczytania	Tempera- tura cieczy	Wysokość trzymadła	Obciążenie dla oznaczenia czułości w gramach	Średnia czułość w mm.	Tempera- tura powietrza
1	6.82	119	0.0	38.4	7.8
2	6.845	157.6	0.2		
3	6.92	119.4	0.0		
4	13.02	145.4	0.0	39	
5	12.82	184.0	0.2		
6	12.67	144.6	0.0		
7	9.82	131.3	0.0	38.5	
8	9.795	169.8	0.2		
9	9.72	131.3	0.0		
10	9.67	131.15	0.0		

Prostym rachunkiem otrzymuje się dla współczynnika rozszerzalności roztworu:

z odczytań	1 i 6		0.0002735
„	„ 1 „ 10		0.0002666
„	„ 3 „ 6		0.0002713
„	„ 10 „ 4		0.0002716
„	„ 10 „ 6		0.0002800
średnio . . .			0.0002726.

Z tej wartości tego współczynnika wypada, że ciężar gatunkowy cieczy (obliczony z ważenia kuli szklanej w wodzie i w roztworze, zredukowany do gęstości wody przy 4° C., na próżnię i temperaturę 0° C.), równał się 1.0539. W następującej tablicy są zestawione wyniki doświadczeń nad nasycalnością.

Doświadczenia z roztworem soli kuchennej:

Nr. doświadczenia	przed nasyeniem		po nasyeniu		Czułość drutu w mm. przy obciążeniu 0.2 grmu.	Różnica wysokości trzy- madła		Gęstość cieczy przy temperaturach		D''	$\frac{D''}{d}$
	Tempera- tura cieczy T'	Wysokość trzymadła	Tempera- tura cieczy T''	Wysokość trzymadła		mm.	gramy	T' (D')	T'' (d)		
1	9.67	131.15	9.62	128.45	38.5	2.7	0.01402	1.051099	1.051114	1.05126	1.00014
2	8.22	124.7	8.54	123.7	39.0	1.0	0.005128	1.051534	1.051438	1.05157	1.00013
3	8.42	125.4	8.64	123.5	38.5	1.9	0.00987	1.051474	1.051408	1.05157	1.00016
4	8.84	127.55	9.17	126.1	39.07	1.45	0.007422	1.051348	1.051249	1.05142	1.00016
5	8.02	122.6	8.17	121.15	38.8	1.45	0.007475	1.051594	1.051549	1.05166	1.00011

Z tój tabliczki wynika, iż roztwór w skutek nasycenia bezwodnikiem kwasu węglowego stał się gęstszym, i że ten przyrósł gęstości wynosił przecięciowo cokolwiek mniej niż połowę przyrostu obserwowanego u czystej wody.

U innego roztworu więcej stężonego, który już podlegał prawu Biot'a i Fourier'a, przyrósł gęstości dał się w każdym doświadczeniu wysledzić, był wszelako przecięciowo jeszcze mniejszym niż w ostatnim razie. U roztworu zaś jeszcze więcej stężonego, nie można go było już wysledzić. Dla wykrycia go i w tym razie potrzeba byłoby zwiększyć czułość metody przez użycie większego naczynka (t. j. kolbki), a przede wszystkim przez ściśle oznaczenie współczynnika rozszerzalności szkła naczynka, co jednak jak na teraz nie uważałem za konieczne.

Ten ubytek przyrostu gęstości przez nasycenie przy wzroście stężenia roztworu potwierdza się faktem oddawna znanym, że zdolność chłonięcia maleje ze wzrastaniem stężenia (Concentration) ¹⁾. Im gęstszym jest przeto roztwór, tém mniej bezwodnika kwasu węglowego zostaje pochłoniętym przez jednostkę objętości cieczy i tém mniejszą musi być także zachodząca zmiana gęstości cieczy.

Jeżeli atoli zważymy, jak powolnie niektóre osady, zawisłe jedynie mechanicznie w cieczy, osadzają się na dnie, to nie może dziwić, iż opadanie w skutek nasycenia bezwodnikiem kwasu węglowego roztworu soli kuchennej, mającego ciężar gatunkowy 1,0875, odbywa się tak powoli, że przez to rozchodzenie się gazu w cieczy podług prawa Biot'a i Fourier'a nie zostaje zmienioném.

Oprócz tego nie trzeba zapominać, że ze stężeniem roztworu wzrasta także opór, jakiego przy opadaniu doznają części cieczy nasyczone gazem, gdyż lepkość (wiskozyczność) roztworu solnego wzrasta pospolicie wraz ze stężeniem. Wzrost współczynnika lepkości (lub téż tak zwanego współczynnika tarcia wewnętrznego cieczy) z powiększeniem stężenia roztworu chlorku sody był niedawno oznaczonym przez Grotrian'a ²⁾ i Sprung'a ³⁾.

§. 5.

Aby powziąć wyobrażenie należyte o rodzaju wielkości, do jakich ilość stała D należy, oznaczyłem tym czasem ilość tę dla

¹⁾ Bliższe o tém szczegóły w §. 5.

²⁾ Pogg. Ann. tom 157 str. 243.

³⁾ Tamże tom 159 str. 143.

roztworu soli kuchennej, składającego się z 13·639 jednostek ciężaru bezwodnej soli i 86·361 wody. Współczynnik pochłaniania tego roztworu dla bezwodnika kwasu węglowego, oznaczony za pomocą metody, którą opiszę przy innej sposobności, dał się przedstawić następującym wzorem interpolacyjnym:

$$A_T = 0,83115 - 0,03732 \cdot T + 0,000906 \cdot T^2$$

gdzie T jest temperaturą według termometru stustopniowego. Wzór ten ważny jest tylko dla temperatur, leżących pomiędzy $+ 2^\circ$ i $+ 16\cdot3^\circ$ C. ¹⁾.

Z równania (1) w §. 1. wynika:

$$D = \frac{\pi}{4\Omega^2} \cdot \frac{Q^2}{S^2} \cdot \frac{1}{t} \cdot \dots \dots \dots \text{(VIII)}$$

Ponieważ promień walca z cieczą wynosił 3 ctm. to

$$\frac{\pi}{4\Omega^2} = 0\cdot0009824 \quad .$$

Daléj jest

$$Q = \frac{v}{1 + \alpha T} \cdot \frac{b-o-w}{76}$$

i

$$S = A_T \frac{b-o-w}{76} .$$

gdzie poszczególne głoski mają następujące znaczenie:

v objętość w cent. sześciennych téj części rurki mierniczej, która zostaje wypełniana przez rtęć od początku doświadczenia,

¹⁾ Porównanie tego wzoru interpolacyjnego ze wzorem podanym przez Bunsen'a dla czystej wody (Gas. Meth. p 162).

$$A_T = 1\cdot7967 - 0\cdot07761 \cdot T + 0\cdot016424 \cdot T^2$$

okazuje, że istnieje bardzo prosty związek między współczynnikiem pochłaniania roztworu soli kuchennej i temperaturą. Iloraz ze współczynnika pochłaniania wody przez takiż współczynnik roztworu jest dla każdej temperatury ilością niezmienną. Stosuje się to także do każdego innego stężenia; liczebna wartość ilorazu jest tylko dla każdego stężenia inną i wzrasta razem z ostatniem.

Mniej proste związki istnieją między chłonięciem i stężeniem roztworu chlorku sodu. Aż do stężenia 10ciu jednostek ciężaru na 90 takich jednostek wody, pochłanianie maleje prawie odwrotnie proporcjonalnie do wzrostu stężenia. Odtąd począwszy, ubytek szybko się zwalnia i współczynnik pochłaniania zbliża się powoli do minimum. Przy innej sposobności opiszę doświadczenia, jakie w tym kierunku wykonałem.

T' temperatura bezwodnika kwasu węglowego według podziałki stustopniowej,

α współczynnik rozszerzalności bezwodnika kwasu węglowego.

A_T współczynnik pochłaniania cieczy dla temperatury T cieczy,

b stan barometru,

o ciśnienie oliwy w manometrze, w ciśnienie pary wodnej, wreszcie

t czas trwania doświadczenia.

Po podstawieniu wartości Q i S w równaniu (VIII) odpada czynnik $\frac{b-o-w}{76}$, a pozostanie

$$D = \frac{\pi}{4\Omega^2} \left(\frac{v}{(1 + \alpha T') A_T} \right)^2 \cdot \frac{1}{t} \quad . \quad . \quad . \quad (IX)$$

Ścisłe oznaczenie ilości D jest bardzo trudnym z powodu małych zmian stanu barometru, temperatury bezwodnika kwasu węglowego, ciśnienia pary wodnej, temperatury cieczy i temu odpowiednio współczynnika pochłaniania podczas dłuższego trwania doświadczenia. Przypuśćmy np. że stan barometru powoli zwiększa się podczas doświadczenia, to wzrastające ciśnienie powietrza będzie uciskać bezwodnik kwasu węglowego w przyrządzie, wskutek czego będzie się zdawać, że ilość stała D wzrasta z czasem trwania doświadczenia. Gdy stan barometru powoli maleje, następuje odwrotny skutek. Podobnie każde nawet małe powiększenie temperatury bezwodnika kwasu węglowego i stąd wynikłe powiększenie prężności pary wodnej w przyrządzie, opóźnia przebieg doświadczenia, podczas gdy zmniejszanie się temperatury wywołuje przeciwne działanie. Stąd pochodząca niedokładność oznaczeń powiększa się jeszcze przez błędy obserwacyjne, zależne od powolnego przebiegu doświadczeń, zwłaszcza w późniejszych ich fazach.

Kilka cyfr które tutaj przytaczam, należy uważać tylko za przybliżone wartości, które nam jedynie mają dać wyobrażenie o wielkości ilości stałej D .

Doświadczenie I.

v część rurki mierniczej, mająca 5 cm. długości; objętość jej wynosi 2.6946 sześć. cm.

v i t mierzone od początku doświadczenia			T	T'	stan barometru
	Min. i sek.				
1	22	19	2.02	2.42	757.1
2	84	39			
3	200	7	2.22	4.02	756.2

Temperaturze $T = 2,02$ odpowiada $A_T = 0.75947$. Kładąc tę cyfrę w równanie (IX) na miejsce A_T i biorąc $v = 1 \times 2,6946$, $T' = 2.42$, zaś $t = 22' 19'' = 1339''$, otrzymamy:

$$D = 0.00000907. \frac{\text{Ctm.}^2}{\text{Sek.}}$$

Aby obliczyć D zapomocą $v = 3 \times 2,6946$, położmy

$$T' = \frac{2.42 + 4.02}{2} = 3.22, \quad T = \frac{2.02 + 2.22}{2} = 2.12,$$

a do tego $A_T = 0.7564$, to otrzymamy wówczas

$$D = 0.00000913. \frac{\text{Ctm.}^2}{\text{Sek.}}$$

Przytaczam tu jeszcze jedno doświadczenie z innego szeregu doświadczeń, które z tym samym roztworem czyniłem kilka miesięcy później. Współczynnik pochłaniania zostawał wówczas powtórnie oznaczonym, gdyż niewiädomo, czy roztwór przechowany kilka miesięcy w balonie szklanym jakiej nie uległ zmianie.

Doświadczenie II.

v część rurki mierniczėj mająca 1 cm. długości; objętość jej wynosi $\frac{2.6946}{2}$ sześć. cm.

<i>v</i>	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>T'</i>	<i>A_T</i>	Baro- metr	<i>D</i>
	Min. i sek.					
3	13 29	10.8	10.6	0.5659	748.6	0.00000949 $\frac{\text{Ctm.}^2}{\text{Sek.}}$
4	22 37	11				0.00000957 "
5.04	36 44					0.00000948 "
5.99	53 0					0.00000928 "
6.93	72 18	11.1				0.00000910 "
8.87	125 29		10.7		747.6	0.00000859 "

Tu daje się łatwo zauważać wpływ opadania barometru na wartość ilości *D*.

Otrzymaną wartość ilości *D* należy rozumieć w następujący sposób. Wyobraźmy sobie w cieczy dwie równoległe płaszczyzny, z których jedna stanowi powierzchnię cieczy, druga zaś znajduje się o jeden centymetr głębiej. Przypuśćmy, że powierzchnia zostaje ciągle nasycona gazem, wówczas gdy nasycenie drugiej płaszczyzny równa się ciągle zeru. W skutek téj różnicy nasycenia gaz przechodzi od górnej płaszczyzny do dolnej i jeżeli stan jednostajny (der stationaere Zustand) na całej przestrzeni między obu témi płaszczyznami już nastąpił, w takim razie przechodzi w sekundę przez każdy kwadratowy centymetr każdej poziomej płaszczyzny, znajdującój się na téj przestrzeni, *D* sześciennych centymetrów gazu, sprowadzonych na 0°C. i 76 cm. ciśnienia rtęci.

Mam nadzieję, że wkrótce potrafię uzyskać dokładniejsze wartości zapomocą delikatniejszych przyrządów i środków rozpoznawczych.

§. 6.

Oprócz stężonych roczynów krystaloidowych istnieją jeszcze ciecze, w których bezwodnik kwasu węglowego rozechodzi się także według prawa Biot'a i Fourier'a. Należy tu przedewszystkiém wymienić glicerynę i stężone roztwory takowej we wodzie. Tym-

czasowe oznaczenia wykazały, że tak współczynnik pochłaniania, jako też i ilość stała D dla gliceryny są bardzo małe.

W wodnym roztworze gliceryny o ciężarze gatunkowym 1·166 przy 22·7° C. (sprowadzonym na wodę o 4° C. i próżnię), rozchodził się bezwodnik kwasu węglowego jeszcze zupełnie według prawa Biot'a i Fourier'a. W roztworze, którego ciężar gatunkowy wynosił 1·107 (przy 20° C.) nie miało to atoli już miejsca: roztwór zachowywał się tak jak rozcieńczony roztwór solny.

Co się tyczy olejów, to bezwodnik kwasu węglowego rozchodził się w rzepakowym oleju, kilkakrotnie używanym do kąpieli olejnych i w skutek tego zgęstniałym, dokładnie według prawa Biot'a i Fourier'a. Natomiast w świeżym oleju rzepakowym i oliwie dało się to spostrzedz tylko w pierwszych fazach doświadczenia; później przypominało zachowywanie się tych cieczy odpowiednie zachowywanie się wody.

Powodu tego należy szukać zapewne także w działaniu ciężkości. Oleje posiadają, jak to już de Saussure¹⁾ okazał, znaczne współczynniki pochłaniania. Według niego, współczynnik pochłaniania bezwodnika kwasu węglowego przy 18° C. wynosi:

u świeżo przekroplonego lawendowego olejku . . .	1,91
„ tymianowego olejku	1,88
„ terpentynowego „	1,66
„ lnianego „	1,56
„ oleju zwykłego	1,51

Przybliżone oznaczenie współczynnika pochłaniania dla oliwy przezemnie używanej okazuje, że i ten współczynnik posiada równe liczebne rozmiary jak dopiero przytoczone. Z drugiej strony rachunek opierający się na tém oznaczeniu pokazuje (gdy do takiego obliczenia użyje się tylko tych faz doświadczenia, w których prawo Biot'a i Fourier'a jeszcze obowiązuje), że stała D dla oliwy jest stosunkowo małą (mniejszą od wyżej podanej stałej dla roztworu soli kuchennej). Zmiany gęstości oliwy w skutek nasycenia jej bezwodnikiem kwasu węglowego dotąd jeszcze nie badałem. Gdyby się okazało, co uważam za bardzo prawdopodobne, że i tu ma miejsce wzrost gęstości, to wystarczałoby już bardzo powolne a lepkości płynu odpowiednie opadanie warstw cieczy nasyconych bezwodnikiem kwasu węglowego aby wytlómaczyć anomalie od prawa

¹⁾ Gehler's phys. Woerterbuch. 2. Aufl. I, str. 71.

Biot'a i Fourier'a okazujące się w dalszym przebiegu doświadczeń. Spodziewam się wkrótce przedsięwziąć rozleglejsze poszukiwania w tym kierunku.

§. 7.

Pozostają nam jeszcze doświadczenia z koloidami. Gdy pewien koloid np. gelatynę lub zwykły klej śtolarski rozpuścimy w wodzie w dostatecznej ilości, to i tutaj rozchodzi się bezwodnik kwasu węglowego dokładnie według prawa Biot'a i Fourier'a.

Gdy dodajemy do cieczy jeszcze więcej koloidu, ciecz przechodzi wreszcie w tak zwany płynno-stały lub stało-płynny stan skupienia. Badałem roztwory gelatyny także w takim stanie i znalazłem, czego według poprzednich doświadczeń należało oczekiwać, że i tu rozchodzi się bezwodnik kwasu węglowego podług prawa Biot'a i Fourier'a. W skutek dalszego dodania gelatyny przechodzi płynno-stały stan skupienia roztworu powoli w stały stan skupienia. Atoli oprócz innych niedogodności przedłuża się tu w skutek wzrastającego zgęstnienia roztworu czas trwania doświadczenia tak dalece, że opisana w tej rozprawie metoda badania staje się już nieprzydatną.

Aby się dowiedzieć, czy bezwodnik kwasu węglowego rozchodzi się w twardej, zupełnie suchej gelatynie, używałem difuzyjometru, który zbudowałem w celu badania przenikania gazów przez kauczukowe błony i w rocznikach Pogg. t. 158 str. 545 opisałem. Okazało się, że bezwodnik kwasu węglowego nie przechodzi przez twardą, zupełnie suchą płytę gelatynową; przenika atoli miękką płytę kleju utworzoną z gelatyny za dodaniem wody i gliceryny. Dostatecznie cienka taka płyta jest przenikliwą nie tylko dla bezwodnika kwasu węglowego, ale także i dla wodoru. Ścisłe jednak doświadczenia z temi płytami są trudne, gdyż ostatnie zmieniają się z upływem czasu.

Na tém miejscu wypada mi zwrócić się do doświadczeń, które przed dwoma laty wykonałem z kauczukowemi błonami i które w nadmienioném wyżej miejscu opisałem. W tych doświadczeniach posługiwałem się stanem jednostajnym, który przez to powstawał, że gaz, przechodzący przez błonę kauczukową znajdował się po obu stronach błony nie pod jednostajnymi lecz stałemi ciśnieniami. Okazało się, że prędkość przenikania jest proporcjonalną do działającego na błonę ciśnienia lub, co na jedno wychodzi, do ró-

znicy ciśnień tego gazu na obie strony błony. Prawo to zostało sprawdzoném dla różnic ciśnienia między 74 i 2 ctm. ciśnienia rtęci, przytém nietylko dla pomienionych gazów, lecz także i dla mieszanin tychże gazów. Obecnie pokazuje się ono wszelako jako tylko szczególny przypadek rezultatów, do których w niniejszém poszukiwaniu doszedłem. Stała ilość D i współczynnik nasycalności istnieją tedy także i u ciał stałych.

Przy doświadczeniach z kauczukiem, jak powiedziałem, ulegał także wodór prawu Biot'a i Fourier'a. Z tego można wnioskować, że i przy rozchodzeniu się innych gazów w cieczach, gdyby ono było badaném, przebieg zjawisk dałby się także przedstawić za pomocą prawa Biot'a i Fourier'a.

Z tego powodu sędzę, że mogę wypowiedzieć następujące ogólne prawo:

Gazy, będąc pochłanianémi, rozchodzą się w ciele pochłaniającém według tych samych praw, podług których rozchodzi się ciepło w ciałach stałych, a to bez względu na to, czy pochłaniające ciało jest płynném czy stałym, czy téż znajduje się w pewnym, przechodowym stanie skupienia, jaki między powyższémi skrajnościami daje się utworzyć.

Wyjątki od tego prawa należy przypisać jedynie wicherzącemu działaniu ciężkości.

Strasburg 1877.