

14071
XII S

PB 14282

8224

Maryan Smoluchowski.

Przyczynek
do teoryi endosmozy elektrycznej
i kilku zjawisk pokrewnych.



W KRAKOWIE.
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1903.

E2 74239 II

NOWSZE WYDAWNICTWA
AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
WYDZIAŁU MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZEGO.

- Pamiętnik Akademii Umiejętności. Wydział matematyczno-przyrodniczy. Tom XVIII. 4^o. str. 243, z 27. tablicami i licznymi rycinami w tekście. Cena 5 złr.
- Rozprawy Akademii Umiejętności. Wydział matematyczno-przyrodniczy. Serya II. tom X, ogólnego zbioru tom XXX, 1896. w 8^o dużej, str. 403, z 12 tablicami i 22 rycinami w tekście. Cena 6 złr.
- E. Bandrowski: O utlenieniu parafenilenodwuaminu, lex. 8^o str. 13. Cena 20 ct.
- O świeceniu podczas krystalizacji, lex. 8-o. str. 8. Cena 10 ct.
- A. Beck: O zmianach ciśnienia krwi w żyłach. lex. 8^o, str. 40, z 20 rycinami w tekście. Cena 70 ct.
- Pomiaru pobudliwości różnych miejsc nerwu za pomocą rozbrojeń kondensatora. lex. 8-o, str. 13. Cena 20 ct.
- A. Beck i N. Cybulski: Dalsze badania zjawisk elektrycznych w korze mózgowej, lex. 8-o, str. 84, z tablicą i 17 rycinami w tekście. Cena 1 złr.
- L. Birkenmajer: Marcin Bylica z Olkusza oraz narzędzia astronomiczne, które zapisał Uniwersytetowi Jagiellońskiemu w roku 1493, z 12 rycinami w tekście lex. 8^o str. 163. Cena 1 fl. 50 ct.
- Wyznaczenie długości wahadła sekundowego w Krakowie, oraz dwóch innych miejscowościach W. Księstwa Krakowskiego, lex. 8-o, str. 68. Cena 80 ct.
- O wpływie temperatury na ruch zegarów. a zwłaszcza chronometrów, lex. 8-o, str. 36. Cena 50 ct.
- Cybulski i Zanietowski: Dalsze doświadczenia z kondensatorami: Zależność pobudzenia nerwów od energii rozbrojenia. lex. 8^o str. 5. Cena 10 ct.
- B. Dębski: O budowie i mechanizmie ruchów liści u marantowatych. lex. 8-o, str. 109, z dwiema tablicami. Cena 1 złr. 25 ct.

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności.
Serya III, Tom 1, Dział A.

Treść zeszytu I.

- St. Tolloczek: Studya doświadczalne nad kryoskopijnemi własnościami nieorganicznych rozczynników (z 2-ma rycinami) (str. 1—39). — L. Bruner: Studya dynamiczne nad bromowaniem ciał aromatycznych (str. 40—95). — M. P. Rudzki: O wieku ziemi (str. 96).

Treść zeszytu II.

- M. P. Rudzki: O wieku ziemi (c. d., str. 97—133). — L. Birkenmajer: Marco Beneventano, Kopernik, Wapowski, a najstarsza karta geograficzna Polski (z 2-ma ryc. i jedną mapą) (str. 134—222). — Wł. Natanson: O prawach tarcia wewnętrznego (str. 223—240).

Treść zeszytu III.

- S. Zaremba: O tak zwanych funkcyach zasadniczych w teorii równań fizyki matematycznej (str. 241—275). — St. Kępiński: O całkach rozwiązań równań różniczkowych, z sobą sprzężonych, rzędu 2-go, posiadających trzy punkty osobliwe (ciąg dalszy) (str. 276—288). — J. Siemiradzki: O wieku wapieni skalistych w paśmie krakowsko-wieluńskim (str. 289—296). — L. Marchlewski i J. Sosnowski: Synteza nowego układu czteropierścieniowego. Kumarofenazy i pochodne (str. 297—305). — Wł. Natanson: O podwójnem załamaniu światła w cieczach odkształcanych (str. 306—316). — M. Nencki i J. Zaleski: O produktach odtlenienia heminy za pomocą jodowodoru i jodku fosfonu oraz o budowie heminy i jej pochodnych (str. 317—320) (c. d. w zeszytu IV).

Maryan Smoluchowski.

Przyczynek
do teoryi endosmozy elektrycznej
i kilku zjawisk pokrewnych.



14071
XII

W KRAKOWIE.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ

1903.

Osobne odbicie z T. XLIII. Serya A. Rozpraw Wydziału matematyczno-przyrodniczego
Akademii Umiejętności w Krakowie.

Bz 58674
640315 II

B 17282



151

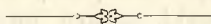
Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

Przyczynek do teorii endosmozy elektrycznej i kilku zjawisk pokrewnych

przez

Maryana Smoluchowskiego.

Wniesiono na posiedz. Wydz. mat.-przyr. z d. 9 marca 1902 r.; ref. czł. Natanson.



§ 1. Punkt wyjścia niniejszej pracy stanowiły rozważania co do stałości t. zw. mętnych ośrodków i roztworów koloidalnych. Chodziło mianowicie o osądzenie, o ile uzasadnioną jest teoria z kilku stron podtrzymywana¹⁾, że opadanie drobnych cząsteczek takiego zamącenia zostaje wstrzymane przez te same siły elektryczne, które powodują zjawiska endosmozy elektrycznej i prądów diafragmowych. Wymagało to przedewszystkiem rozszerzenia teorii tych zjawisk, która przez Helmholtza²⁾ została wypracowana w szczególnym przypadku, gdzie ciecz znajduje się w naczyniu kształtu rurki Poiseuillea.

Sądźmy, że to uogólnienie samo przez się, jako ogólny wyraz teorii Helmholtza, budzi pewien interes, zwłaszcza, że jak to bliżej wskażemy, już pierwotne doświadczenia Wiedemanna i Quinckego sięgały częściowo poza obręb, w którym zastosowanie prostych obliczeń Helmholtza jest usprawiedliwione.

Ciekawe jest też porównanie z teorią rywalizującą Lamba³⁾,

¹⁾ Patrz n. p. Hardy Proc. Roy. Soc. 66, p. 123 (1900).

²⁾ Wiedem. Ann. 7, p. 337 (1879); Ges. Abhandlg. I, p. 855.

³⁾ Philos. Mag. 25, p. 52 (1888); teoria ta jest pominięta zupełnie w streszczeniu roztrząsanych tu zjawisk, zresztą wcale dobrem, w Winkelmann'a Handb. III 1, p. 493; poznałem ją dopiero po osiągnięciu wyników tu streszczonych, których analogia jest zupełna mimo różnic w założeniach i w metodzie.

opartą na nieco odmiennych, uproszczonych założeniach. W przypadku rurek Poiseuillea obie dają wyniki zupełnie analogiczne, możnaby jednak sądzić, że w ogólnym przypadku napotka się na różnicę, któraby umożliwiła rozstrzygnięcie. Ostateczne rezultaty, co prawda, nie potwierdzają tej nadziei, ponieważ analogia ich okazuje się zupełną, a nawet pod względem matematycznym możnaby teorię Lamba uważać za specjalizację naszych obliczeń.

Do tych rozważań, które stanowią główny przedmiot niniejszej pracy, dodamy kilka uwag co do kwestyi poruszonej na samym wstępie i co do niektórych innych zjawisk, będących w związku z tą teorią.

§ 2. Endosmozą elektryczną nazywamy zjawisko od dawna znane, a bliżej zbadane zwłaszcza przez Wiedemanna i Freunda¹⁾, polegające na tem, że prąd elektryczny przechodząc przez diafragmę lub przez wąskie rurki, szpary itp. przetłacza ciecz w tym samym (lub też przeciwnym²⁾ kierunku. Jeżeli naczynie jest zamknięte tak, że przepływ jest wstrzymany, wtedy powstaje różnica ciśnienia (powiększenie koło katody, zmniejszenie koło anody), którą określimy nazwą ciśnienia elektroosmotycznego.

Zjawisko odwrotne, które nazywamy prądem diafragmowym, polega na wytworzeniu różnicy potencjału (lub prądu elektrycznego) wskutek przepływania cieczy przez diafragma, rurki itp. spowodowanego przez działanie ciśnienia zewnętrznego. Quincke³⁾ wytłómaczył te zjawiska na podstawie oddziaływania wzajemnego między ruchem cieczy a podwójnymi warstwami elektrycznymi, pokrywającymi ściany naczyń.

W pierwszym przypadku część dodatnia warstwy, przypadająca w cieczy, poruszana wskutek siły pola elektrycznego zewnętrznego, pociąga za sobą resztę cieczy; w odwrotnym razie: ruch mechaniczny tejże warstwy wytwarza prąd elektryczny konwekcyjny.

Obliczenie tych zjawisk przez Helmholtza, o ile występują w wąskich rurkach, o przekroju regularnym, kołowym, dla których ważne jest prawo przepływu Poiseuillea, istotnie zgadza się

¹⁾ Wiedemann, Pogg. Ann. 87, p. 321 (1852); Freund Wied. Ann. 7, p. 53 (1879).

²⁾ Kierunek jest ten sam dla wody i elektrolitów, przeciwny w kilku innych przypadkach n. p. dla terpentyny w styczności z siarką.

³⁾ Pogg. Ann. 113, p. 513 (1861).

z pomiarami, wykonanemi przez Quincego i Dorna¹⁾, pod względem zależności od rozmiarów rurek, ciśnień (względnie różnic potencjału) i przewodnictwa cieczy.

Zgodność ta okazuje się ściśle związaną z ważnością prawa Poiseuillea; zupełnie odmiennie zachowują się szersze rury, jakich używali np. Clark i Edlund²⁾, które owemu prawu nie podlegają. Tem bardziej ryzykownem zdaje mi się zastosowanie (a priori) tych samych obliczeń do diafragm glinianych Wiedemanna (i Freunda), które Helmholtz uważa za system rurek Poiseuillea³⁾. Wszak struktura gliny raczej podobna będzie do układu śrutu; pory czyli kanały będą miały kształty nieregularne, wcale nie podobne do rurek Poiseuillea, a jeszcze jaskrawiej występuje to w szeregu doświadczeń Quincego, w których diafragma reprezentowana była przez piasek, proszek siarki, szelaku, opiłki z kości słoniowej, materię jedwabną wielokrotnie złożoną i t. p.

Zastosowanie a priori rachunku Helmholtza jest tu zupełnie nieusprawiedliwione. Uogólnienia teorii, które się okazuje konieczne, można przeprowadzić w następujący sposób

Rozpocniemy od endosmozy elektrycznej.

§ 3. Dopóki ciecz jest w spoczynku, w stanie normalnym, potencjał elektryczny φ , odpowiadający działalności warstw podwójnych powierzchniowych, będzie miał stałą wartość φ_i we wnętrzu cieczy, φ_a we wnętrzu ściany; w warstwach powierzchniowych (grubości δ) będzie zaś nagle zmiennym w kierunku normalnym, podczas gdy w kierunku stycznym pozostanie stałym. Gęstość elektryczna

$$\varepsilon = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial n^2},$$

dodatnia ze strony wody, ujemna z drugiej strony, będzie zatem wielkością rzędu $\frac{1}{\delta^2}$.

Jeżeli zaś powstanie zewnętrzne pole elektryczne, określone

¹⁾ Quincke, Pogg. Ann. 107, p. 1 (1859); 110, p. 38 (1860); 113 p. 513 (1861). Dorn, Wied. Ann. 9, p. 513 (1880); 10 p. 46 (1880).

²⁾ Clark, Wied. Ann. 2, p. 335 (1877); Edlund, Wied. Ann. 1, p. 184 (1877)

³⁾ Że ilość przepływająca proporcjonalną jest do ciśnienia, nie jest żadnym dowodem; dowodzi to tylko, że ruch jest „powolny“, tj. zadość czyni równaniem

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\mu \Delta^2 u \text{ itp.}$$

przez potencjał Φ , całkowity potencjał odpowiadać będzie superpozycji:

$$U = \varphi + \Phi.$$

Ponieważ siły mechaniczne, z tego wynikające, powodują ruch styczny, trzeba by właściwie jeszcze dodać trzeci składnik V , ażeby uwzględnić odkształcenie warstw podwójnych, z tego pochodzące.

Ograniczmy się jednak na takich ruchach „powolnych“, gdzie to oddziaływanie drugorzędного zjawiska pominąć można w porównaniu z pierwszorzędnymi czynnikami φ , Φ .

Ponieważ chodzi o ruch „powolny“, możemy pominąć wpływ bezwładności cieczy, i równania hydrodynamiczne przyjmą następujący kształt przy uwzględnieniu sił mechanicznych — $\varepsilon \Delta U$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x} &= \mu \Delta^2 u - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial p}{\partial y} &= \mu \Delta^2 v - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial y} \\ \frac{\partial p}{\partial z} &= \mu \Delta^2 w - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Przy tem składniki $\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x}$ i t. p. powodują ruch cieczy, podczas gdy składniki $\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ (istniejące także w stanie równowagi) wytwarzają tylko ciśnienie, równomierne w każdej pojedynczej warstwie.

Ażeby wyrugować tę część sił mechanicznych, która nas dalej nie obchodzi, wprowadzimy wielkość P , którą — oznaczając odległość w kierunku normalnym warstwy znakiem ζ — określimy równaniem:

$$P = p - \int_0^{\zeta} \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta = p - \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right)^2 \Big|_0^{\zeta}. \quad (2)$$

Wskutek tego będziemy mieli:

$$\frac{\partial P}{\partial \zeta} = \frac{\partial p}{\partial \zeta} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \quad (3)$$

a z drugiej strony, przyjmując ξ , η w kierunkach stycznych n. p. w kierunkach linii krzywizny:

$$\frac{\partial P}{\partial \xi} = \frac{\partial p}{\partial \xi} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi \partial \zeta};$$

co, ponieważ $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}$ wszędzie równe jest zeru, z powodu równomierności warstwy, upraszcza się jeszcze:

$$(4) \quad \frac{\partial P}{\partial \xi} = \frac{\partial p}{\partial \xi}; \quad \text{tak samo} \quad \frac{\partial P}{\partial \eta} = \frac{\partial p}{\partial \eta}.$$

Stosując teraz równania (1) do tak określonych kierunków ξ , ξ , η otrzymujemy równania uproszczone:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial P}{\partial \xi} = \mu \Delta^2 v_{\xi} - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \\ \frac{\partial P}{\partial \xi} = \mu \Delta^2 v_{\xi} - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \\ \frac{\partial P}{\partial \eta} = \mu \Delta^2 v_{\eta} - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \end{array} \right.$$

Ażeby lepiej uwydatnić znaczenie wielkości P , różniczkujemy równania (5) względem ξ , ξ , η , z czego przy uwzględnieniu równania ciągłości i równania $\Delta^2 \Phi = 0$, otrzymujemy:

$$(6) \quad \Delta^2 P = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi},$$

podczas gdy z równań (1) w podobny sposób możnaby otrzymać:

$$(7) \quad \Delta^2 p = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right).$$

Ponieważ $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$ znika na powierzchni ścian izolujących, gdyż prąd elektryczny musi mieć kierunek styczny, zatem w obrębie warstwy pochodna ta będzie wielkością rzędu δ . Wnioskujemy zatem:

Poza obrębem warstwy P jest identyczne z ciśnieniem hydraulicznem p ; ale podczas gdy p doznaje naglej zmiany rzędu $\frac{1}{\delta^2}$

w tejże warstwie, z powodu ciśnienia elektrostatycznego, to P z tej zmienności w pierwszym przybliżeniu jest oczyszczonem; pozostają tylko wyrażenia niższego rzędu, które tylko skończone różnice wielkości P w różnych punktach warstwy mogą wytworzyć.

§ 4. Zważmy teraz, że siły styczne $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}$ w równaniach (5,2) (5,3) są skończone, że zatem wyrażenia po prawej stronie będą wielkościami rzędu $\frac{1}{\delta^2}$, po lewej stronie wielkościami skończonemi.

Mnożąc więc owe równania przez ξ i całkując między granicami 0 i δ otrzymamy się:

$$\int_0^\delta \frac{\partial P}{\partial \xi} \xi d\xi = 0; \quad \int_0^\delta \frac{\partial P}{\partial \eta} \xi d\xi = 0, \quad (8)$$

podczas gdy prawa strona owych równań będzie skończona.

Względem operacyj Δ^2 pamiętać należy, że one odnoszą się do stałego kierunku osi, zatem nie można w ogólności założyć

$$\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2},$$

ponieważ kierunki ξ , η , ζ są zmienne. Ale w każdym razie wyrażenie najwyższego rzędu wielkości, o które tu jedynie chodzi,

ponieważ inne znikają wskutek całkowania, równa się $\frac{\partial^2 v_\xi}{\partial \zeta^2}$ lub $\frac{\partial^2 v_\eta}{\partial \zeta^2}$.

Zważywszy, że $\frac{\partial v_\xi}{\partial \zeta}$ jest wielkością skończoną poza obrębem warstwy i że v_ξ znika dla powierzchni $\zeta = 0$, otrzymuje się za pomocą całkowania częściowego:

$$\int_0^\delta \frac{\partial^2 v_\xi}{\partial \zeta^2} \xi d\xi = \xi \frac{\partial v_\xi}{\partial \zeta} \Big|_0^\delta - \int_0^\delta \frac{\partial v_\xi}{\partial \zeta} d\xi = -v_\xi \Big|_0^\delta \quad (9)$$

W całości

$$\int_0^\delta \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \xi d\xi$$

zaś wielkość $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$ może być uważaną za stałą w obrębie δ , a pozostającą całkę obliczymy podobnym sposobem:

$$\int_0^\delta \varepsilon \xi d\xi = -\frac{1}{4\pi} \int_0^\delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} \xi d\xi = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi}. \quad (10)$$

Wynik ostateczny jest zatem, że prędkość styczna, w odległości δ (nadzwyczajnie małej) od ścian naczynia, jest skończoną i wynosi:

$$v_\xi = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi}; \quad v_\eta = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}. \quad (11)$$

§ 5. Linie prądu oczywiście muszą być w bliskości ścian przybliżenie do nich równoległe; prędkości normalne zatem nie mogą

przekroczyć rzędu wielkości δ , ponieważ ilość przepływająca przez warstwę grubości δ w kierunku stycznym musi się równać ilości wypływającej przez skończoną część powierzchni warstwy w kierunku normalnym.

Do oznaczenia tych prędkości i rozkładu ciśnienia P wśród warstwy trzeba użyć równania ciągłości i równania (5, 1), ale nie potrzebujemy się wcale wdawać w tę kwestię, ponieważ do dalszych rozumowań wystarczy wynik, że prędkość normalna jest wielkością rzędu δ , zatem wobec innych znikającą.

Można teraz już łatwo obliczyć rozkład prędkości we wnętrzu masy cieczy. Będzie on określony przez równania:

$$(12) \quad \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \Delta^2 u; \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \mu \Delta^2 v; \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \mu \Delta^2 w;$$

i warunki powierzchniowe, odpowiadające, z pominięciem różnic nieskończenie małych związkom:

$$v_{\xi} = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi}; \quad v_{\eta} = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}; \quad v_{\zeta} = 0.$$

Wynika rozwiązanie:

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial x}; \quad v = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial y}; \\ w = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial z}; \quad p = \text{const.} \end{array} \right.$$

stanowiące ciekawy przykład ruchu potencjalnego w cieczy lepkiej.

Trzeba przytem jednak zrobić zastrzeżenie co do elektrod, dopuszczających prąd elektryczny, do których powyższy rachunek — oparty na założeniu ścian izolujących — stosowany być nie może. W tych miejscach wynik jego prowadziłby zresztą do niedorzeczności, wymagając, ażeby ilość $\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{I}{\lambda}$ cieczy ($I =$ całkowity prąd elektryczny) przepływała przez powierzchnię elektrod.

Ominiemy tę trudność superponując nad owym ruchem rozkład odpowiadający źródłu wielkości $\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{I}{\lambda}$ w katodzie i wypływowi równej ilości przez anodę, w połączeniu z zwykłym zało-

żeniem przylegania cieczy do ścian naczynia¹⁾. Prędkości i ciśnienia wynikające stąd według zwykłych zasad hydromechaniki cieczy lepkich oznaczmy przez u_0, v_0, w_0, p_0 . Zatem ruch określony przez:

$$\left. \begin{aligned} u &= u_0 - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial x}; & v &= v_0 - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial y}; \\ w &= w_0 - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial z}; & p &= p_0 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

zadość czynić będzie wszystkim warunkom zadania, spełniając równania zasadnicze, warunki powierzchniowe dla ścian izolujących i warunek spokoju na powierzchni elektrod; on będzie zatem stanowił rozwiązanie naszego zagadnienia.

§ 6. Wprowadzając teraz warunki zbliżone do przykładów w praktyce nas zajmujących, przyjmiemy jako kształt naczynia: dwa zbiorniki, do których sięgają elektrody, połączone przewodem zwężonym, przeciwstawiającym znaczny opór przepływowi cieczy.

Rozróżnimy wtedy dwa przypadki:

α) Ciecz może swobodnie dopływać do rezerwoarów z zewnątrz, lub je opuszczać tak, że nie może między nimi powstać różnica ciśnienia.

β) One są na zewnątrz zamknięte tak, że ciecz może krążyć tylko wśród naczynia.

W pierwszym razie mamy zjawisko endosmozy elektrycznej: ciśnienie p_0 będzie znikająco małe, a tak samo wpływ wielkości u_0, v_0, w_0 , w zwężonym przewodzie; pozostają tam tylko prędkości (13).

Całkowita ilość cieczy przepływającej w kierunku prądu elektrycznego będzie zatem $M = \int v_n ds$, gdzie całka odnosi się do przekroju ekwipotencyjalnego $\Phi = \text{const.}$ w przewodzie, zatem:

$$M = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \int \frac{\partial \Phi}{\partial n} ds = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} I \sigma. \quad (15)$$

¹⁾ Mogłaby jeszcze istnieć wątpliwość, czy na powierzchni elektrod nie przyjdzie do ruchu w kierunku stycznym, podobnie jak na ścianach izolujących, ale w każdym razie modyfikacja ruchu stąd pochodząca musiałaby się ograniczyć do bezpośredniego otoczenia elektrody, a zresztą zauważyć należy, że powierzchnia elektrody dobrze przewodzącej będzie powierzchnią ekwipotencyjalną, zatem nie da powodu do powstania sił stycznych.

W drugim przypadku równania (14) orzekają, że ponad prąd właśnie co opisany superponuje się prąd o równej całkowitej wydajności w kierunku przeciwnym, ponieważ w całości ilość przepływu musi być zero:

$$0 = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} I \sigma + \int v_{no} ds.$$

Z drugiej strony przetłoczenie owej ilości $\int v_{no} ds$ cieczy lepiej przez ów przewód jest połączone z różnicą ciśnienia p_0 , proporcjonalną do tejże ilości i do współczynnika lepkości; to znaczy, że ciśnienie koło katody będzie wyższe od ciśnienia koło anody o ciśnienie elektroosmotyczne:

$$(16) \quad p_1 - p_2 = -C\mu \int v_{no} ds = C \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} I \sigma.$$

§ 7. Zauważymy przedewszystkiem, że wzór (15) jest identyczny z owym, którego Helmholtz dowiódł w specjalnym przypadku rurek Poiseuillea; a tak samo, że jego formuła dla ciśnienia elektroosmotycznego:

$$(17) \quad P = p_2 - p_1 = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{8(V_2 - V_1)}{R^2},$$

jest zawarta jako szczególny przypadek w naszym ogólnym rezultacie (16), ponieważ prawo Poiseuillea podaje odpowiednią wartość

$$C = \frac{8l}{R^4\pi},$$

a prawo Ohma wartość

$$I \sigma = \frac{R^2 \pi (V_2 - V_1)}{l}.$$

Wyniki te także w zupełności zgadzają się z wspomnianymi badaniami doświadczalnemi Wiedemanna i Freunda. Co do endosmozy elektrycznej wykazały one istotnie proporcjonalność prądu cieczy do prądu elektrycznego, bez względu na grubość lub powierzchnię diafragmy; a także zależność od σ przybliżenie została sprawdzona dla roztworów o różnych stężeniach.

Ścisłego sprawdzenia nie można oczekiwać, ponieważ także $\varphi_i - \varphi_a$ zależy od stężenia roztworu. Z drugiej strony ciśnienie elektroosmotyczne według Wiedemanna określone jest wyrażeniem

$\frac{I\sigma d}{\Omega}$ [gdzie d = grubość, Ω = powierzchnia diafragmy], co także wynika z wzoru (16), ponieważ stała C , także określona, dla diafragm o jednorodnej strukturze proporcjonalną być musi do $\frac{d}{\Omega}$.

§ 8. Oprócz wymienionych zjawisk także znane spostrzeżenia transportu elektrycznego drobnych cząsteczek pod działaniem prądu elektrycznego¹⁾ objęte są naszą teorią.

Wyobraźmy sobie np. ciało izolujące, kształtu kuli, zanurzone w nieskończonej masie cieczy, a znajdujące się pod wpływem jednostajnego pola elektrycznego. Obliczając jego kierunek jako oś układu biegunowego, otrzymamy następujący rozkład potencjału zewnętrznego Φ :

$$\Phi = -cx \left(1 + \frac{a^3}{2r^3} \right) = -c \cos \theta \left[r + \frac{a^3}{2r^2} \right]. \quad (18)$$

Gdyby więc kula ta była przytwierdzona w przestrzeni, musiałaby powodować ruch potencjalny cieczy w kierunku linii prądu:

$$\begin{aligned} u &= \frac{\partial}{\partial x} \\ v &= \frac{\partial}{\partial y} \\ w &= \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \left[\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{ca^3x}{2r^2} \right],$$

któremu w większej odległości odpowiada ruch o jednostajnej prędkości:

$$u = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} c. \quad (19)$$

Jeżeli jednak kulę ową przyjmiemy jako ruchomą (w cieczy nieruchomej), to skutek będzie oczywiście taki, że ona z tą właśnie prędkością $\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} c$ (niezależną od rozmiaru kuli) zostanie uniesioną w kierunku od katody ku anodzie. Ażeby otrzymać wyobrażenie o ilościowych stosunkach, obierzmy n. p.:

$$\varphi_i - \varphi_a = 2 \text{ Volt}, \quad \mu = 0.0018, \quad c = 1 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}};$$

¹⁾ Patrz zwłaszcza: Quinke, Pogg. Ann. 113, p. 546 (1861).

wynika wtedy

$$u = 0.000093 \frac{cm}{sec},$$

a więc prędkość tego samego rzędu co ionów w elektrolizie; jest to fakt dziwny, któryby mógł służyć jako podstawa do dalszych — co prawda dość ryzykownych spekulacyj.

Pomiary Quincego uwydatniają rzeczywiście proporcjonalność prędkości z siłą elektromotoryczną, ale nie znajdujemy tam niestety odpowiednich danych, ażeby wykonać ściśle porównanie z doświadczeniem.

Wszystkie substancje, które Quince badał, poruszały się w wodzie w kierunku ku anodzie, podczas gdy w olejku terpentynowym ruch zwykle był odwrotnym — a zatem tutaj różnica potencjału $\varphi_i - \varphi_a$ musi być ujemna. W wąskich rurkach okazywała się jednak ta osobliwość, że w razie słabego natężenia prądu w wodzie ciała znajdujące się w bezpośredniej bliskości ścian ku katodzie się poruszają — wobec silniejszego natężenia jednak, tak samo, jak reszta, mają ruch normalny ku anodzie.

Fakt pierwszy łatwo jest zrozumiały zważywszy, że w wąskich rurkach nad ruch własny ciałek superponuje się jeszcze prąd cieczy (według § 6 β) skierowany ku katodzie w bliskości ścian, a ku anodzie w osi rurki; równocześnie musi powstać także ruch obrotowy, rzeczywiście przez Quincego zauważony. Owego odwrócenia ruchu w razie zwiększenia napięcia, dotychczasowe nasze obliczenia jednak nie tłumaczą, a także Quincego tłumaczenie nie wydaje mi się uzasadnione. Sądzę, że to polegać musi na drugorzędnych czynnikach, tutaj pominiętych lub też może na innych zjawiskach, występujących wobec ruchów obrotowych ciał źle przewodzących w polu elektrycznym¹⁾.

W ostatnich czasach dużo obserwacyj — choć przeważnie tylko ilościowych — transportu elektrycznego drobnych ciał zawięzamy badaniom roztworów koloidalnych, mętnych i t. p. Spring²⁾ opisuje trudności otrzymania wogóle czystego roztworu, bez śladu zamięcia, [solution optiquement vide] i twierdzi, że

¹⁾ Patrz: Quince, Wied. Ann. 59, p. 417 (1896); Schweidler, Sitzungsber. Wien. Ak. 106, p. 526 (1897); Heydweiller, Wied. Ann. 69, p. 531 (1899); Graetz, Drude Ann. 1, p. 530 (1900).

²⁾ Bull. de Belg. (1899) p. 174, 300.

oczyszczenie zapomocą prądu elektrycznego jest najlepszym środkiem.

§ 9. Przejdźmy teraz do teorii zjawiska odwrotnego: prądów diafragmowych. Ograniczymy się przy tem znów do pierwszego przybliżenia: pomijając oddziaływanie pola elektrycznego przez ruch cieczy wytworzonego, na tenże ruch.

Wyjdziemy z zasadniczego równania stałych prądów elektrycznych, orzekającego w naszym przypadku, że prąd przewodzony i prąd konwekcyjny razem wzięty nie może powodować nagromadzenia elektryczności.

Ponieważ pierwszy składnik potencjału całkowitego:

$$U = \varphi + \Phi + V$$

nie może się przyczyniać do prądu, drugi w tem założeniu nie istnieje, pozostaje warunek wyrażony zapomocą symbolów wektorowych:

$$\operatorname{div} \left[\frac{1}{\sigma} \nabla V + \varepsilon v \right] = 0$$

lub w formie wyraźnej:

$$\frac{1}{\sigma} \Delta^2 V + \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon u) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon v) + \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon w) = 0 \quad (20)$$

a z powodu nieściśliwości:

$$\Delta^2 V = -\sigma \left(u \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + v \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + w \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right). \quad (21)$$

Wynika z tego wartość potencjału V zważywszy, że prąd normalny do powierzchni $\frac{1}{\sigma} \frac{\partial V}{\partial n}$ musi być zero:

$$V = \frac{\sigma}{4\pi} \iiint \frac{u \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + v \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + w \frac{\partial \varepsilon}{\partial z}}{r} d\omega. \quad (22)$$

Ponieważ wielkość całkowana tylko w warstwie powierzchniowej jest różną od zera, przeto obierzemy jako element objętości warstewkę grubości $d\xi$, powierzchni dS : $d\omega = d\xi \cdot dS$, a ponieważ ε zmiennem jest tylko w kierunku normalnym, przeto możemy napisać:

$$V = \frac{\sigma}{4\pi} \iiint \frac{v_\xi}{r} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} d\xi dS.$$

A dla punktów położonych w większej odległości (dużej w porównaniu z δ) można całkować w następujący sposób:

$$(23) \quad V = \frac{\sigma}{4\pi} \iint \frac{dS}{r} \int v_{\zeta} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} d\zeta$$

Całkę odnoszącą się do $d\zeta$ rozwinieśmy, zważając, że v_{ζ} , $\frac{\partial v_{\zeta}}{\partial \zeta}$ znikają na powierzchni, a tak samo $\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}$ i $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2}$ w odległościach większych niż δ :

$$(24) \quad 4\pi \int_0^{\delta} v_{\zeta} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} d\zeta = - \int_0^{\delta} v_{\zeta} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \zeta^2} d\zeta = \int_0^{\delta} \frac{\partial^2 v_{\zeta}}{\partial \zeta^2} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta.$$

Uwzględnimy teraz jeszcze równanie mechaniczne, utworzone według (5), ale za podstawieniem $\Phi = 0$:

$$(25) \quad \frac{\partial P}{\partial \zeta} = \mu \Delta^2 v_{\zeta},$$

gdzie P zadość czyni równaniu $\nabla^2 P = 0$, i na powierzchni warstwy bez przerwy ciągłości przechodzi w zwykłe ciśnienie hydrauliczne p . Można zatem P uważać za stałe w obrębie δ ; z drugiej strony, pomijając składniki niższego rzędu, można $\Delta^2 v_{\zeta}$ zastąpić przez $\frac{\partial^2 v_{\zeta}}{\partial \zeta^2}$. Tak pozostaje wartość całki owej

$$\int_0^{\delta} \frac{\partial^2 v_{\zeta}}{\partial \zeta^2} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta = \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial \zeta} (\varphi_i - \varphi_a),$$

zatem

$$(26) \quad V = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \iint \frac{\partial P}{\partial \zeta} \frac{dS}{r},$$

co z powodu $\Delta^2 P = 0$ daje:

$$(27) \quad V = \sigma \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} P + \text{const.}$$

Różnica potencjału dla wewnętrznych punktów będzie zatem

$$(28) \quad V_2 - V_1 = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \sigma (p_2 - p_1).$$

§ 10. Ta formuła okazuje się też identyczną z odpowiednią Helmholtza, ale odnosi się nie tylko do rurek Poiseuillea, ale do do jakichbądź naczyń, w których odbywa się powolny ruch cieczy.

Istotnie też pomiary Quinekego, w których prąd wody, gru-

bość i przekrój diafragm bywały zmieniane, udowodniły proporcjonalność siły elektromotorycznej i czynnej różnicy ciśnienia, a niezależność zupełną od tamtych czynników.

Na związek z oporem właściwym σ wskazuje wzmianka Quinckego, że wskutek dodatku soli albo kwasów do wody znacznie się zmniejszała siła elektromotoryczna. Spółczynniki przewodnictwa nie zostały jednak oznaczone tak, że liczb określających $\frac{V_2 - V_1}{p_2 - p_1}$ [np. dla siarki w wodzie = $10 \frac{\text{Volt}}{\text{atmosf.}}$] nie można zużytkować w celu obliczenia $\varphi_i - \varphi_a$.

Zaznaczyć należy, że wzorów (15) (16) (28) zastosować nie można do ruchów gwałtownych (n. p. w rurach szerokich), w których wpływ bezwładności cieczy $\left[\rho u \frac{\partial u}{\partial x} \text{ itp.} \right]$ się uwidacznia.

Zdaje się, że wpływem bezwładności możnaby wytłumaczyć także szczególniejsze zjawisko asymetrii zauważone przez K. Zakrzewskiego¹⁾ w razie użycia rurek wewnątrz osrebrzonych. Mianowicie fakt, że wielkość różnicy potencjału między osrebrzoną powierzchnią rurki a elektrodą przed jej otworem umieszczoną, okazała się zależną od kierunku prądu wody, przypomina znaną asymetrię prądu wody w takich przypadkach, tworzenie się promienia przy wypływie, które tak samo jak odpowiednie zjawisko elektryczne tłumaczymy bezwładnością cieczy. Zresztą tego rodzaju doświadczenia wychodzą właściwie poza obręb naszej teorii, ponieważ nie wiemy, o ile powierzchnię szkła osrebrzoną możemy uważać za izolator.

§ 11. Wspominaliśmy na samym wstępie o teorii Lamba, współzawodniczącej z teorią Helmholtza. Różnica ich polega na tem, że Lamb nie uznaje zasady ciągłości przejścia w podwójnej warstwie elektrycznej, tylko wyobraża sobie tę warstwę jako kondensator z okładkami w odstępach d , pokrytymi gęstością powierzchniową elektryczną $\rho = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi d}$; a z drugiej strony zamiast zmienności ciągłej prędkości w owej warstwie przyjmuje ślizganie się okładki wewnętrznej kondensatora, z prędkością $u = \frac{lX}{\mu}$ wobec

¹⁾ Rozprawy Ak. Um. 39, p. 258 (1900).

działania siły stycznej X , [przy czem $\frac{\mu}{l}$ przedstawia współczynnik ślizgania]. Na podstawie tak uproszczonych, a częściowo uogólnionych założeń, dochodzi do wyników identycznych z wzorami (15) (16) (28), z tą jednak różnicą, że wszystkie jego formułki zamiast $(\varphi_i - \varphi_a)$ zawierają współczynnik $\frac{l}{d}(\varphi_i - \varphi_a)$.

Zdaje mi się, że nie można „a priori” osądzić większego lub mniejszego uprawnienia jednej czy drugiej hipotezy, a także doświadczenia nie mogą posłużyć do bezpośredniego rozstrzygnięcia, bo nie znamy w nich ani wielkości $\frac{l}{d}$ ani $\varphi_i - \varphi_a$ — chyba gdyby się innym sposobem udało zmierzyć różnicę potencjału.

Gdyby jednak pomiary prądów diafragmowych i t. p. między różnemi substancjami wykazały, że wielkości uważane przez Helmholtza za $(\varphi_i - \varphi_a)$ przez Lamba za $\frac{l}{d}(\varphi_i - \varphi_a)$ układają się w szereg napięć¹⁾, możnaby to uważać za dowód pośredni teorii Helmholtza, ponieważ współczynniki $\frac{l}{d}$ w każdym razie muszą mieć charakter raczej przypadkowy.

Mielibyśmy wtedy trzy wygodne metody do oznaczenia różnic potencjału złych przewodników, których nie będąc już skrępowanymi założeniem rurek Poiseuillea — moglibyśmy używać n. p. w postaci diafragmów podobnych do owych Quincego. Ciekawem zastosowaniem byłoby n. p. sprawdzenie, zapomocą obszerniejszego materiału faktycznego, zajmującej hipotezy Coehna twierdzącej, że różnica potencjału warstw podwójnych izolatorów jest w prostym związku z stałemi dielektrycznemi ciał stykających się. Obszerne to jeszcze pole prac doświadczalnych.

§ 12. Powróćmy jeszcze do poruszonej na wstępie hipotezy, usiłującej wytłumaczyć zadziwiającą stałość niektórych roztworów mętnych zapomocą tych samych zjawisk elektrycznych; mianowicie ciała drobne, opadające na dno, muszą wytwarzać prądy w rodzaju prądów diafragmowych, które znów na ich własny ruch hamująco oddziaływać muszą i powstrzymywać ich opadanie. Prze-

¹⁾ Choć odwrotna argumentacja nie byłaby usprawiedliwiona, bo nie sędzę, ażeby istnienie takiego szeregu napięć było koniecznem.

mawia za tem tłumaczeniem istotnie ogromna wrażliwość tych emulzyj na powiększenie przewodnictwa wskutek minimalnych dodatków elektrolitów, które wystarczają do wywołania strącenia. Ilościowe obliczenie takiego zjawiska wychodzi ściśle biorąc, poza obręb naszej teoryi, ponieważ pomijaliśmy tam oddziaływania zjawiska wywołanego na zjawisko pierwotne, ale spróbujemy przynajmniej zdać sobie sprawę z rzędu wielkości tych wpływów.

Można argumentować w dwojaki sposób:

a) Rozkład potencjału V w otoczeniu kuli poruszającej się w cieczy z prędkością c , będzie proporcjonalny do ciśnienia:

$$p = \frac{3}{2} \frac{c \mu a x}{r^3} \quad 1)$$

mianowicie:

$$V = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{3}{2} \frac{c a \sigma x}{r^3} = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{3}{2} \frac{c a \sigma \cos \theta}{r^2} \quad (29)$$

Składowa styczna siły elektromotorycznej wynosząca

$$\frac{\partial V}{\partial(a \theta)} = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{3}{2} \frac{c \sigma \sin \theta}{a^2}$$

wywołałaby w cieczy ruchomej według (13) ruch określony przez potencjał prędkości

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{\partial}{\partial x} \\ v &= \frac{\partial}{\partial y} \\ w &= \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \right\} \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \right)^2 \frac{\sigma c x}{\mu a^2} \left(1 + \frac{a^3}{2r^3} \right), \quad (30)$$

któremu w większej odległości od kuli odpowiadałby jednostajny prąd cieczy o prędkości

$$c' = \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \right)^2 \frac{c \sigma}{a^2 \mu};$$

ponieważ jednak ciecz znajduje się w naczyniu zamkniętem, powstanie na miejscu tegoż ciśnienie elektroosmotyczne wielkości

$$\frac{3}{2} c' \frac{\mu a x}{r^3},$$

przeciwdziałające ruchowi pierwotnemu.

¹⁾ Patrz n. p. Lamb, Hydrodynamics p. 530.

Wypadkowe siły będą zatem w związku:

$$(31) \quad 6\pi\mu ac \left[1 + \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \right)^2 \frac{\sigma}{a^2\mu} \right] = g(q - q') \frac{4a^3\pi}{3}.$$

β) Rozważmy, jaka ilość energii zostaje rozproszoną wskutek prądu elektrycznego wywołanego przez V .

Obliczając ją według wzoru ogólnego:

$$W = \iiint \frac{1}{\sigma} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega,$$

otrzymamy:

$$(32) \quad W = \frac{6\sigma\pi c^2}{a} \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \right)^2.$$

Ponieważ ona powstaje kosztem energii mechanicznej, trzeba siłę odpowiednią doliczyć do oporu tarcia $6\pi\mu ac$. Ruch kuli będzie zatem określony przez to same równanie (31), jak przedtem.

Wyrażenie

$$a = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma}{\mu}}$$

podaje zatem granicę małości ciałek, u których te siły mogą się uwydatnić. Wstawiając tutaj n. p. dla wody

$$\sigma = 10^9 [\text{Hg} = 1] = 1.17 \cdot 10^{-7} [\text{C. G. S.}]$$

$$\varphi_i - \varphi_a = 2 \text{ Volt} = \frac{2}{300} [\text{C. G. S.}],$$

otrzymamy $a = 10^{-6} \text{ cm}$. Stałości emulzyj o cząstkach większych n. p. wielkości mikroskopijnej hipoteza owa zatem tłumaczyć nie może, a znów dla tak drobnych ciałek sam opór tarcia wystarczy, ażeby dopuścić tylko prędkości nadzwyczajnie małe:

$$c = \frac{2}{9} \frac{a^2}{\mu} g(q - q') = 10^{-8} \text{ cm},$$

to znaczy, żeby takie ciałka w przeciągu całego roku ledwie o jeden centymetr opadły. Oczywiście jest wątpliwem, czy wobec tak małych rozmiarów grubość warstwy δ może być uważaną za znikająco małą, ale w każdym razie rozważania te wskazują, że wytłumaczenie owe jest niewystarczające.

§ 13. Zwróćmy uwagę na jeden szczegół, dotychczas nie zauważony.

Jak w (β) z przyrostu energii rozproszonej wskutek prądu diafragmowego można było wnioskować o równoważnym przyroście oporu mechanicznego, tak samo z rozważania energii mechanicznej, rozproszonej podczas endosmozy elektrycznej, można wnioskować o powiększeniu natężenia prądu elektrycznego.

Bezpośrednio wynika też z mechanizmu owego zjawiska, że ono połączone być musi z prądem konwekcyjnym mas elektrycznych — czyli też ionów — w warstwach powierzchniowych.

Stąd pochodzącemu zjawisku, przewodnictwa powierzchniowego, które w złych przewodnikach może odgrywać pewną rolę, zamierzamy poświęcić osobną pracę.

§ 14. Doniosłość zjawisk tych wogóle nie ogranicza się na omawianych tutaj przykładach; mają one obszerniejsze znaczenia dla fizyki. Na kilka takich przedmiotów, któreby zasługiwały na bliższe zbadanie doświadczalne, chcielibyśmy jeszcze zwrócić uwagę.

Przedewszystkiem widzimy tutaj, jak już Helmholtz zauważył, niemal naocznie, jak w najprostszym przypadku powstaje elektryzowanie przez tarcie; prawdopodobnie wytłumaczenie innych zjawisk tego rodzaju n. p. w ciałach stałych będzie analogiczne i w podobny sposób powinno postąpić zbadanie doświadczalne.

Dalej zauważmy, że teoria ta podobnie stosuje się także do gazów — wszak już Quincke spostrzegł, że drobne bańki powietrza, wodoru itp. we wodzie ku anodzie wędrują. A prawdopodobnie zjawisko odwrotne okazuje się w Lenarda¹⁾ elektryczności wodospadów i Kelvina²⁾ sposobie elektryzowania powietrza, przepuszczając je bańkami przez wodę.

Powietrze może też odgrywać rolę przewodnika n. p. w rurkach Geisslerowskich i wtedy oczekiwać możnaby zjawiska ciśnienia elektroosmotycznego z różnicą ciśnienia między anodą a katodą³⁾.

Z drugiej strony, jako zjawisko analogiczne do „transportu elektrycznego“ uważać można oczyszczenie powietrza od pyłu, dymu etc. przez wyładowanie elektryczne, w którym uwydatnia się wyraźna biegunowość zjawiska.

¹⁾ Wied. Ann. 46, p. 584 (1892).

²⁾ Proc. Roy. Soc. London 57, p. 335 (1895).

³⁾ Zjawisko tego rodzaju było obserwowane przez Séguy Comptes Rendus 127, p. 385 (1899).



Treść zeszytu IV.

- M. Nencki i J. Zaleski: O produktach odtlenienia heminy zapomocą jodowodoru i jodku fosfonu oraz o budowie heminy i jej pochodnych (dokończenie str. 321—332). — L. Marchlewski i M. Nencki: Przemiana filocyaniny w hemopirrol i urobilinę str. 333—336).

Treść zeszytu V.

- L. Marchlewski i J. Sosnowski: O kumarofenazynach Część II. (str. 337—344).
J. Sosnowski: Badania nad oporem nerwów. I. Mierzenie oporu metoda elektrometryczną (z 1 ryc.) (str. 345—349). — St. Zaremba: O teorii równania Laplace'a i o metodach Neumanna i Robina (str. 350—405). — K. Szulc-Grady w Galicji (z mapą Galicji i tablicą graficzną) (str. 406—424). — St. Niewementowski: O pochodnych bifenylu (str. 425—446). — Wł. Natanson: O prawach zjawisk dyfuzyjnych (str. 447—448).

Treść zeszytu VI.

- Wł. Natanson: (Dokończenie, str. 449—461). — E. Bandrowski i A. Prokopeneczko: O działaniu chlorowodoru na dwufenyloparazofenylen (str. 462—472). — K. Olszewski: Oznaczenie temperatury inwersji zjawiska Joule'a i Kelvina w wodorze (str. 473—478). — L. Bruner: O dysocjacji wodzianu i alkoholu chloralu w roztworach (str. 479—489). — S. Zaremba: Przyczynek do teorii pewnego równania fizyki matematycznej (str. 490—504). — J. Rajewski: O funkcjach hypergeometrycznych rzędu wyższego i ich przekształceniach (str. 505—552).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności.
Serya III. Tom 2, Dział A.

Treść zeszytu I.

- S. Marchlewski: Ze studyów nad chlorofilem (1 tabl.) (str. 1—6). — M. Strzelecka: Przyczynek do znajomości homologów desoksybenzoiny (str. 7—10). — A. Korczyński: O działaniu bromu na durol, pięciometylobenzol i sześciometylobenzol (str. 11—21). — A. Witkowski: Spostrzeżenia nad elektrycznością atmosferyczną w Zakopanem (3 ryc.) (str. 22—27). — Wł. Natanson: O rozchodzeniu się małych ruchów w płynach lepkich (str. 28—32).

Treść zeszytu II.

- Wł. Natanson: O rozchodzeniu się małych ruchów w płynach lepkich (str. 33—44). — S. Kępiński: O całkach rozwiązań równań różniczkowych, rzędu drugiego, z sobą sprzężonych (str. 45—47).

Treść zeszytu III.

- S. Kępiński: O całkach rozwiązań równań różniczkowych, rzędu drugiego, z sobą sprzężonych (dok.) (str. 49—69). — Wł. Natanson: O przewodnictwie cieplnem poruszającego się gazu (str. 70—77). — L. Bruner: O mechanizmie katalitycznego działania jodu na bromowanie (Studia dynamiczne nad bromowaniem ciał aromatycznych. Cz. III) (str. 78—98). — T. Godlewski: O ciśnieniu osmotycznym niektórych roztworów, obliczonem na podstawie sił elektromotorycznych ogniw koncentracyjnych (2 tabl.) (str. 99—112).

Treść zeszytu IV.

- T. Godlewski: O ciśnieniu osmotycznym niektórych roztworów, obliczonem na podstawie sił elektromotorycznych ogniw koncentracyjnych (dokończenie) (2 tabl.) (str. 113—116). — S. Niewementowski: Amidynowe pochodne bezwodnika antranilowego (str. 117—137). — L. Bier i L. Marchlewski: Studja nad barwikami roślinnymi i zwierzęcymi. I. Absorbeycia promieni ultra fioletowych przez barwki żółciowe i proteinochrom (4 tabl. i 2 ryc.) (str. 138—150). — A. Korczyński i L. Marchlewski: Studium nad izatyną (3 tabl.) (str. 151—160).

Treść zeszytu V.

- A. Korczyński i L. Marchlewski: Studium nad izatyną (dok. str. 161—169). — K. Zorawski: O pewnych zmianach długości liniowych elementów podczas ruchu ciągłego układu materialnych punktów. Część druga (str. 170—211). — K. Zorawski: Uwaga o pochodnych nieskończonego wielkiego rzędu (str. 212—215). — W. Syniewski: O budowie skrobi (10 rycin w tekście) (str. 216—262). — W. Syniewski: O działaniu formaldehydu na skrobię i o połączeniu jodu z amylodekstryną (tabl. XV) (str. 263—271). — E. Kraft: Badania doświadczalne nad skalą barw interferencyjnych (1 ryc. i 4 tabl.) (str. 272—323). — W. Baczyński i S. Niementowski: Studya nad bromowaniem benzimidazolów (str. 324—384).

Treść zeszytu VI.

- W. Baczyński i S. Niementowski: Studya nad bromowaniem benzimidazolów (dok.) (str. 385—391). — K. Zakrzewski: O oscylacji krążka w płynie lepkiem (str. 392—398). — Wł. Natanson: O funkcji dysypacyjnej płynów lepkich (str. 399—404). — Wł. Natanson: O odkształcaniu krążka plastyczno-lepkiego (str. 405—423). — St. Bądryński i K. Panek: O kwasie alloksyproteinowym prawidłowym składniku moczu ludzkiego (str. 424—432). — J. Zaleski: Badania nad mezoporfiryną (str. 433—451). — S. Niementowski: O kwasie chloralduwantranilowym (str. 452—456). — K. Olszewski: Przyczyny do skroplenia powietrza i wodoru (str. 457—470). — L. Marchlewski: Przyczyna bierności optycznej wodnych roztworów kwasu antiwinowego (str. 471—472).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 3, Dział A.

Treść zeszytu I.

- Br. Pawlewski: O działaniu chlorku tonylu na oksymy i własnościach kamferonitrylu (str. 1—7). — C. Russjan: Kilka twierdzeń z teorii wyznaczników (str. 8—13). — St. Zaremba: Uwagi o pracach Profesora Natansona nad teorią tarcia wewnętrznego (str. 14—21). — K. Dziewoński: O dekadacyklenie (trójnaftylenbenzolu) nowym węglowodorem i czerwonym związku siarkowym dwunaftylientiofenie (str. 22—32).

Treść zeszytu II.

- K. Dziewoński: O dekadacyklenie (trójnaftylenbenzolu) nowym węglowodorem i czerwonym związku siarkowym dwunaftylientiofenie (dokończenie str., 33—38). — S. Zaremba: O metodach średniej arytmetycznej Neumanna i Robina w przypadku, gdy ograniczenie nie jest spójne (str. 39—70). — M. Smoluchowski: O zjawiskach aerodynamicznych i połączonych z nimi objawach cieplnych (str. 71—96).

Rozprawy Wydziału mat.-przyrod. wychodzą od r. 1901 w dwóch działach: A. (nauki matematyczno-fizyczne), B. (nauki biologiczne).

Każdy dział będzie wychodził w zeszytach, obejmujących o ile możliwości cały materiał posiedzenia miesięcznego Wydziału (których jest 10 do roku), w całych arkuszach druku z ciągłą paginacją. Z końcem roku dołączona zostanie do ostatniego zeszytu każdego działu karta tytułowa i spis prac w tomie zawartych. Bez względu na możliwą ilość materiału, zawartego w tomie, ilość rycin lub tablic, cena tomu z działu A. wynosić będzie tylko 8 kor., a z działu B. 10 kor. rocznie — w Królestwie Polskiem dział A. 3 rs., a dział B. 4 rs. rocznie.

Skład główny; na Galicyę: — Księgarnia Spółki wydawniczej w Krakowie; na Królestwo Polskie: Księgarnia Gebethnera i Wolffa w Warszawie.