

14054
VII E

m B 1823

8770

Tadeusz Estreicher.

O własnościach fizycznych tlenu
w niskich temperaturach.

Część I. i II.



W Krakowie
Nakładem Akademii Umiejętności.
W Drukarni Uniwersytetu Jagiellońskiego
pod zarządem Józefa Filipowskiego.
1904.

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

Ogólnego zbioru tom 41 A.

St. Tolloczko: 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—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). — S. Zaremba: O tak zwanych funkcjach 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 (str. 276—288). — J. Siemiradzki: O wieku wapieni skalistych w paśmie krakowsko-wieluńskim (str. 289—296). — L. Marchlewski i J. Sosnowski: Synteza nowego układu czteropięścieniowego. Kumarofenazyn i pochodne (str. 297—305). — Wł. Natanson: O podwójnem załamaniu światła w cieczach odkształcanych (str. 306—316). — M. Nencki i J. Zaleski: O produktach oddlenienia heminy zapomocą jodowodoru i jodku fosfonu oraz o budowie heminy i jej pochodnych (str. 317—332). — L. Marchlewski i M. Nencki: Przemiana filocyjaniny w hemopirrol i urobilinę (str. 333—336). — 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 Laplacea i o metodach Neumanna i Robina (str. 350—405). — K. Szulc: Grady w Galicyi (z mapą Galicyi i tablicą graficzną) (str. 406—424). — St. Niementowski: O pochodnych bifenylu (str. 425—446). — Wł. Natanson: O prawach zjawisk dyfuzyjnych (str. 447—461). — E. Bandrowski i A. Prokopeczko: O działaniu chlorowodoru na dwufenyloparazofenylene (str. 462—472). — K. Olszewski: Oznaczenie temperatury inwersyi zjawiska Joulea i Kelvina w wodrze (str. 473—478). — L. Bruner: O dysocyacii wodzianu i alkoholanu chloralu w roztworach (str. 479—489). — St. 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.**

Ogólnego zbioru tom 42 A.

L. 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—44). — S. Kępiński: O całkach rozwiązań równań różniczkowych, rzędu drugiego, z sobą sprzężonych (str. 45—69). — Wł. Natanson: O przewodnictwie cieplnem poruszającego się gazu (str.

Tadeusz Estreicher.

O własnościach fizycznych tlenu
w niskich temperaturach.

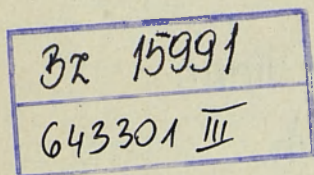
Część I. i II.



14054 P
XII



KRAKÓW
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.
DRUKARNIA UNIwersYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem Józefa Filipowskiego.
1904.



B 1823



71-

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

O własnościach fizycznych tlenu w niskich temperaturach.

Część I. i II.

przez

Tadeusza Estreichera.

Przedstawiono na posiedzeniu Wydziału mat.-przr. dn. 7 grudnia 1903 i 7 marca
1904 r.; ref. czł. Witkowski.

I.

O punktach topliwości tlenu i azotu.

I. Przy sposobności oznaczania ciśnień nasycenia tlenu w 1895¹⁾ otrzymałem jako najniższe ciśnienie 7·5 mm, czemu odpowiada temperatura 61·7° abs. = — 211·3; tlen pozostawał w tych warunkach cieczą. W późniejszych próbach spadało ciśnienie tlenu nawet do 2 mm, — przyczem niestety temperatura nie mogła być dokładnie mierzona, — co jednak nie spowodowało bynajmniej zmarznięcia cieczy²⁾; okazało się jedynie, że temperatura w tych warunkach nie przechodzi — 220°. Trudno byłoby uzyskać dalszego zniżenia temperatury przez obniżenie ciśnienia; nie dało się więc w ten sposób oznaczyć punktu marznięcia tlenu.

Dopiero od czasu, gdy można z łatwością otrzymywać skroplony wodór, stało się możliwe zestalić tlen i zmierzyć odpowiadające zestaleniu ciśnienie oraz temperaturę. Okazało się, że tlen

¹⁾ Rozpr. Akad., 30, 140, 1896; Bull. Intern. 1895, 203.

²⁾ Olszewski, Rozpr. Akad., 31, 262, 1897; Bull. Intern. 1896, 303.

tworzy w temperaturze wrzącego wodoru ciało stałe¹⁾, którego prężność pary jest znikająco mała, czego zresztą można się było spodziewać. Aby oznaczyć prężność pary tlenu w temperaturze jego zestalenia, postępowałem w następujący sposób.

II. Otrzymywanie tlenu. Tlen otrzymywałem z czystego chloranu potasowego przez ogrzewanie go w retorcie ze szkła trundotopliwego *l* (fig. 1). Wywiązany gaz przechodził naprzód przez rurę szklaną *k*, długości około 30 cm, która była wypełniona watą szklaną i zaopatrzona na końcu, zwróconym do przyrządów oczyszczających, zatyczką z azbestu; rura ta służyła do powstrzymywania porwanych przez gaz pyłów chlorku i chloranu potasowego. Przefiltrowany w ten sposób gaz przechodził następnie przez trzy

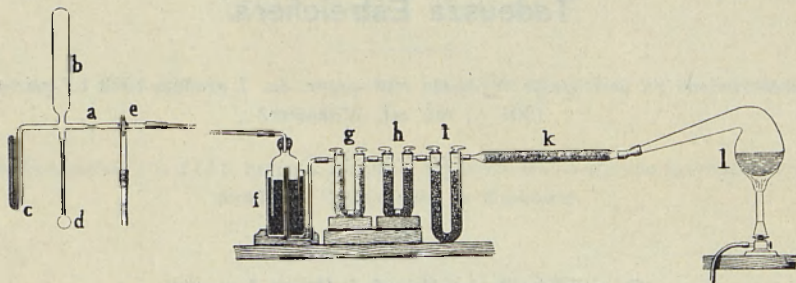


Fig. 1.

rury w kształcie litery U; pierwsza z nich, *i*, zawierała paciorki szklane i silny roztwór wodorotlenku potasowego; druga, *h*, zawierała wodorotlenek potasowy ziarnisty; trzecia zaś, *g*, paciorki szklane wymieszane z pięciotlenkiem fosforu. Stąd przechodził gaz do małego gazometru rtęciowego *f*, skąd za pomocą długiego (na 50 cm) ramienia z rurki szklanej, umożliwiającego dzwonowi wewnętrznemu gazometru ruch do góry i na dół, przechodził do kurka trójdrożnego *e*, połączonego drugim końcem z pompą powietrzną, trzecim zaś z przyrządem do oznaczania ciśnienia krzepnięcia.

Przyrząd ten składał się z rury *b*, o średnicy około 38 mm, służącej za zbiornik; była ona u dołu, za pomocą wąskiej rurki szklanej o świetle około 2 mm, połączona z kulką *d*. Wreszcie do przyrządu był przylutowany manometr rtęciowy *c*, którym można było

¹⁾ np. Dewar, Ann. chim. phys., [6], 14, 149, 1898.

mierzyć ciśnienie, jeżeli spadło dostatecznie nisko. Pojemność całego przyrządu wynosiła około 250 cm³.

Wywiązywany tlen wypuszczałem z początku w atmosferę, aż można było przypuścić, że tlen wyparł wszystko powietrze, które się poprzednio znajdowało w aparatach oczyszczających; gaz w ten sposób otrzymany był zupełnie bezwonny, nie zawierał już zatem połączeń chloru, powstających zawsze przy rozkładzie chloranu przez ogrzewanie. Za pomocą pompy wypompowywano przyrząd do zestalenia tlenu, i następnie przez odpowiednie nastawienie kurka *e* wpuszczano gaz, znajdujący się w gazometryku, do zbiornika *b*. Późem łączono znów przyrząd z pompą i ewakuowano go, podczas czego w gazometrze zbierał się tlen, który z kolei wpuszczano do przyrządu i wypompowywano znowu. Tak postępowywano kilkakrotnie, aż można było być pewnym, że aparat jest dokładnie wymyty tlenem i napełniony już czystym gazem; wtedy zalutowywano przyrząd w miejscu *a* i odejmowano od kurka *e*.

Wodór ciekły otrzymywano za pomocą przyrządu, zbudowanego przez Prof. Olszewskiego; był to przyrząd opisany w zeszycie majowym 1903 r. *Bulletinu*¹⁾. Ciecz była zupełnie przezroczysta i pozwalała obserwować zanurzone w niej przedmioty.

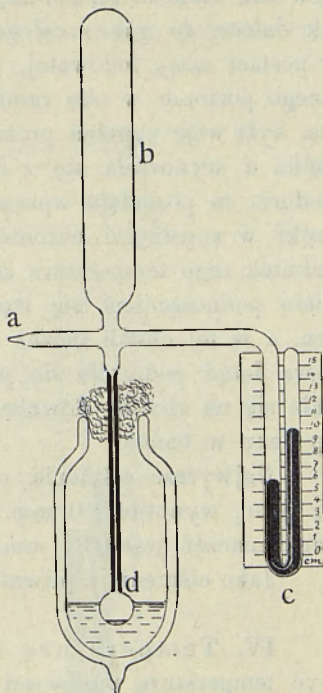


Fig. 2.

III. Ciśnienie zestalenia tlenu. Aby zmierzyć ciśnienie zestalenia tlenu, obwijałem naprzód rurkę włoskowatą, opatrzoną bańką *d*, watą wełnianą (fig. 2), aby utworzyć rodzaj zatyczki; poczem podsuwałem pod przyrząd, schwycony w łapę statywu, naczynie z ciekłym wodorem. Po usunięciu zatyczki z waty z szyjki naczynia próżniowego (próżnicy) wsuwałem szybko bańkę *d* do naczynia,

¹⁾ Rozpr. Akad., 43 A, 142, 1903.

tak, aby próżnica była teraz zatkana wełną, obwiniętą dookoła szyjki bańki. Ten środek ostrożności musi się, jak wiadomo, zachowywać, gdyż w przeciwnym razie powietrze wpada do próżnicy prosto jak śnieg, mąci zupełnie ciekły wodór i powoduje wyparowanie jego w przeciągu niewielu minut. Jeżeli się bańkę *d* wprowadziło w zetknięcie z powierzchnią wodoru, a następnie zanurzyło ją w nim całkowicie, to oziębiała się ona w przeciągu kilku sekund tak dalece, że gaz z całego przyrządu zbierał się na dnie bańki w postaci masy lodowatej, a rtęć opadała w manometrze *c* do równego poziomu w obu ramionach: w przyrządzie nie było ciśnienia, była więc zupełna próżnia. Wtedy zniżano się próżnicę tak, aby bańka *d* wynurzała się z cieczy i znajdowała się tylko w parze wodoru; ta posiadała wprawdzie niską temperaturę, ale nie mogła bańki w zupełności chronić od ogrzania przez ciepło promieniste, wskutek tego temperatura stałego tlenu podnosiła się, co się objawiało podnoszeniem się rtęci w wakuometrze. Wkrótce topił się tlen, a w tej chwili można było spostrzec na manometrze, że rtęć, która dotąd podnosiła się powoli ale w sposób ciągły, zatrzymywała się na chwilę. Równocześnie można było obserwować topienie się tlenu w bańce.

Najwyższe ciśnienie, odczytane podczas obserwacji topienia się tlenu, wynosiło 1.0 mm, najniższe 0.8 mm, średnia zaś z sześciu oznaczeń jest 0.87 mm.

Jako ciśnienie topliwości tlenu możemy zatem przyjąć 0.9 mm.

IV. Temperatura topliwości tlenu. Aby móc oznaczyć temperaturę topliwości tlenu, trzeba było operować znacznie większymi ilościami tego ciała, aby można było umieścić w masie zestalającej się gałkę termometru helowego. Do tego celu używaliśmy przyrządu, przedstawionego na figurze 3.

Do szyjki naczynia jednościennego *a* była przylutowana rurka w kształcie litery T; rurka ta była połączona za pomocą odgałęzienia *b* z aparatem do otrzymywania tlenu, opisanym poprzednio, a za pomocą drugiego odgałęzienia z manometrem rtęciowym *c* i kurkiem *d*. Pojemność naczynia *a* wynosiła około 50 cm³, a w jego szyjce, rozszerzającej się nieco u góry, tkwił korek kauczukowy, przez którego otwór przechodziła rurka włoskowata termometru helowego *t*. Termometr ten był ten sam, który w tutejszej pracowni już niejednokrotnie był używany do mierzenia temperatur, np. przez

Prof. Olszewskiego w pracy o temperaturze krytycznej i temperaturze wrzenia wodoru, oraz w pracy o próbie skroplenia helu¹⁾, także przezemnie przy pomiarach ciśnień nasycenia tlenu i temperatur zestalenia i wrzenia chlorowcowodorów²⁾, z tą różnicą, że był on teraz napełniony czystym helem, który Ramsay otrzymał w r. 1895 z kleweitu, a który obecnie został uwolniony od cięższych zanieczyszczeń przez wymrożenie ciekłym wodorem. Gaz ten znajdował się w gałce termometru pod ciśnieniem początkowym

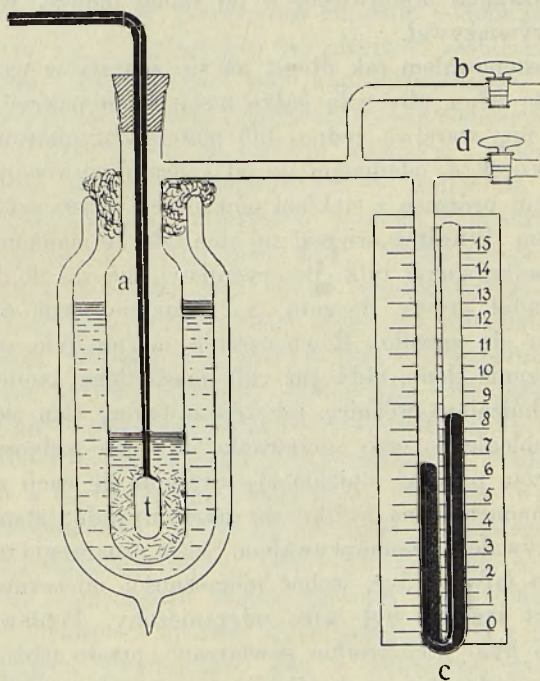


Fig. 3.

(w temperaturze 0°) 1158.3 mm; pojemność gałki termometru wynosi 1.5269 cm³.

Wykonywając doświadczenia wywiązywano tlen w przyrządzie poprzednio opisanym, oczyszczano go i wprowadzano do naczynia *a*, ziębnego powietrzem ciekłym; tlen skrapla się w tych warunkach bardzo łatwo, bez potrzeby zniżania ciśnienia nad po-

¹⁾ Rozpr. Akad., 29, 404, 1895, oraz j. w.

²⁾ Rozpr. Akad., 33, 27, 1898, oraz j. w.

wietrzem skroplonem. Gdy już znajdowało się trochę skroplonego tlenu w naczyniu *a*, zamykałem kurek *b*, doprowadzający tlen, a otwierałem kurek *d*, łączący wnętrze naczynia *a* z atmosferą, obniżając równocześnie próżnię z ciekłym powietrzem. W ten sposób powodowało się, że się tlen ulatniał, co zapewniało, że wewnątrz naczynia nie ma już powietrza (a więc azotu), tem bardziej, że się tę operację powtarzało parokrotnie. Następnie zamykałem już na stałe kurek *d*, a za pomocą kurka *b* regulowałem dopływ tlenu tak, że się skraplał mniejwięcej w tej samej mierze, w jakiej się w retorcie wywiązywał.

Tak postępowałem tak długo, aż się zebrała w naczyniu dostateczna ilość tlenu, aby całą gałkę termometru pokryć i tworzyć jeszcze nad nią warstwę jedno- lub półtoracentymetrową. Wtedy zamykałem kurek *b*, odcinałem go od aparatu wywiązującego tlen, i zastępowałem próżnię z ciekłym powietrzem przez próżnię z ciekłym wodorem. Wkrótce oziębiał się tlen tak, że manometr *c* (który w tym przypadku służył tylko do oryentacji, nie zaś do dokładnych oznaczeń) opadał prawie do zera, a i ciśnienie gazu w termometrze znacznie się zniżyło. Równocześnie można było obserwować okiem zamarzanie tlenu. Gdy już cała masa tlenu zamieniła się na ciało stałe, obniżałem próżnię, przezco zestalony tlen się ogrzewał i topił. Równolegle do tego ogrzewania się tlenu podnosiła się rtęć w termometrze; podczas topienia się zwalniał się ruch rtęci, która w pewnym momencie na krótko się zatrzymywała; stan jej w tej chwili odczytywałem i zanotowywałem. Ścisłe oznaczenia tego punktu nie było zbyt łatwe, gdyż, wobec niemożności mieszania tlenu tającego, punkt ten nie był ostro odgraniczony. Ponieważ jednak oznaczenie to było wielokrotnie powtarzane, przeto można było zanotować kilka odczytań i określić w ten sposób punkt topliwości w granicach jednego stopnia. W tych warunkach była gałka termometryczna w dolnej swej części zanurzona jeszcze w zestalonym tlenie, podczas gdy jej górna część znajdowała się w tlenie topniącym; wskutek tego nie jest niemożliwe, że temperatura obserwowana wypadła nieco za nisko. Ciśnienie wewnątrz termometru wynosiło w przecięciu z 7 obserwacyj 205.2 mm, co po przeprowadzeniu odpowiednich poprawek i przy użyciu współczynnika ciśnienia dla helu, wedle Traversa i Jaqueroda ¹⁾, 0.0036625, oraz współczynnika rozsze-

¹⁾ Phil. Trans., 200, 133, 1902.

rzalności szkła, wedle Traversa, Jaqueroda i Sentera ¹⁾, 0·0000219, daje temperaturę — 226·98° [46·05° ²⁾ abs.], albo, po opuszczeniu miejsc dziesiętnych, 46° abs. = — 227°, jako temperaturę marznięcia tlenu.

Punkt marznięcia tlenu można zatem przyjąć jako 46° abs. i 0·9 mm ciśnienia.

V. Oznaczenie ciśnienia zestalenia azotu chemicznie czystego. W przyrządzie zupełnie podobnym do przedstawionego na fig. 2 oznaczyłem też ciśnienie zestalenia azotu, i to zarówno azotu „chemicznego“ jak „atmosferycznego“.

Chemiczny azot otrzymywałem z azotynu sodowego i salmiaku, mianowicie w ten sposób, że roztwór salmiaku z połową na wagę dwuchromianu potasowego ogrzewałem w kolbie aż do wrzenia, i w ciecz gotującą się wkraplałem roztwór chemicznie czystego azotynu sodowego w równej ilości wody. W ten sposób można było otrzymać stały strumień gazu, który przechodził naprzód przez opłóczkę z roztworem wodorotlenku sodowego, następnie przez długi piec do spalań, którego rura była w połowie wypełniona miedzią, w drugiej zaś połowie tlenkiem miedzi; rura była ogrzana do czerwoności. Z pieca przechodził gaz do rury w kształcie litery U, napęlnionej wodorotlenkiem potasowym ziarnistym, a wkońcu do takiejże rurki z bezwodnikiem fosforowym. Wreszcie wprowadzałem gaz za pośrednictwem kurka trójdrożnego do małego gazometru szklanego, napęlnionego rtęcią, który widać na fig. 4. Za pomocą owego kurka trójdrożnego można było też gaz wypuszczać w powietrze i to zarówno z aparatu wytwórczego, jak i z gazometru.

Z początku wypuszczano gaz w powietrze; gaz uchodzący był zupełnie bez woni i bez smaku; analiza jego, wykonana parokrotnie, wykazywała, że nie było w nim również i tlenu oraz dwutlenku węgla, przynajmniej w ilości dającej się analitycznie wykazać. Gdy więc była wszelka pewność, że gaz jest zupełnie czysty, nastawiałem odpowiednio kurek trójdrożny i napęlniałem azotem mniejwięcej ćwierć gazometru. Azot ten wypuszczałem znów w powietrze i powtarzałem tę czynność około sześciu razy, tak, że ga-

¹⁾ Phil. Trans., 138.

²⁾ Odpowiednio do współczynnika ciśnienia, przyjęto temperaturę $\pm 0^\circ$ jako 273·03° abs. (ob. Travers).

zometr przemywał się jaknajdokładniej czystym azotem. Wkońcu napełniałem gazometr w zupełności azotem, odejmowałem go od przyrządu do wywiązywania tego gazu i przystępowałem do napełniania przyrządu, służącego do oznaczania ciśnienia zestalenia.

W tym celu przylutowywałem rurkę w kształcie litery T z jednej strony do pompy Töplerowskiej *b*, z drugiej strony zaś do przyrządu do oznaczania ciśnienia zestalenia; trzecie ramię było przylutowane do kurka gazometru *e* (Fig. 4). W gazometrze tym chwyłka *d* służy do zatrzymywania powietrza, które bardzo łatwo

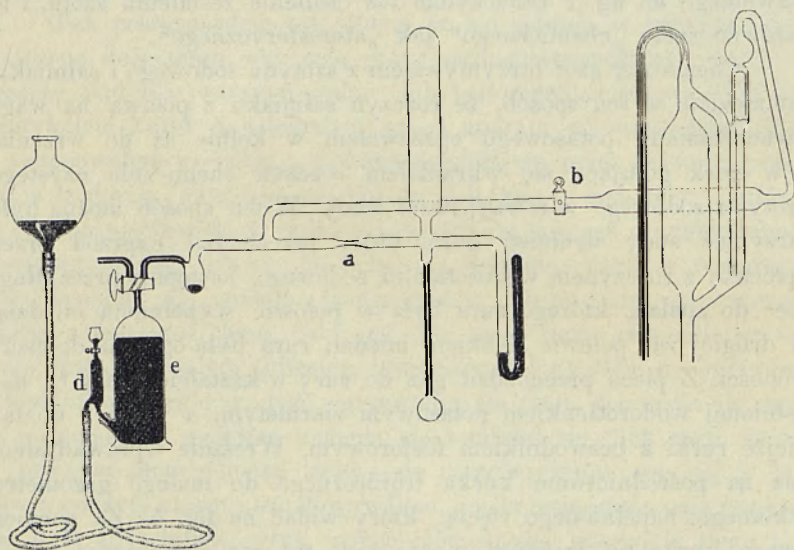


Fig. 4.

może dostać się do środka wskutek nie zawsze doskonałego uszczelnienia miejsca połączenia między rurą kauczukową a szklaną.

Po zupełnem wypompowywaniu aparatu, zamykałem kurek przy pompie, a otwierałem natomiast kurek gazometru; gdy azot wypełnił już przyrząd, wtedy ogrzewałem płomieniem dmuchawki miejsce zwężone *a* i zamykałem w ten sposób przyrząd, odejmując go zarazem od gazometru i pompy.

Z przyrządem w ten sposób napełnionym postępowałem następnie tak, jak to jest opisane wyżej w § III przy opisie sposobu oznaczania ciśnienia zestalenia tlenu i na tej drodze otrzymałem w dwóch seryach oznaczeń następujące liczby:

I. 93·4, 93·6, 93·5, 93·6, 93·5, 94·0, 93·5, 93·2 mm.

II. 93·6, 93·5, 93·3, 93·5, 93·6 mm.

Przeciętna z powyższych trzynastu oznaczeń wynosi przeto 93·5 mm, jako ciśnienie topliwości azotu chemicznie czystego. Największa różnica między odczytaniem wynosi 0·8 mm.

VI. Oznaczenie ciśnienia zestalenia azotu atmosferycznego. Azot atmosferyczny przygotowywałem, przepuszczając powietrze z gazometru najpierw przez opłóczkę z kwasem siarkowym zgęszczonym, potem przez piec do spalań, w którym znajdowała się miedź rozpalona do czerwoności, a następnie przez dwie rury w kształcie U, które zawierały wodorotlenek potasowy ziarnisty, względnie pięciotlenek fosforu. Wkońcu gaz był chwytyany, przy zachowaniu opisanej powyżej ostrożności, do gazometru wspomnianego poprzednio, aby go wreszcie stamtąd przeprowadzić do aparatu mierniczego. W tym razie azot był zamknięty pod mniejszym ciśnieniem, niż poprzednio, gdzie ciśnienie to było prawie równe atmosferycznemu; wynosiło ono tutaj tylko około 600 mm i z tego może powodu (tj. z powodu mniejszej masy gazu, zawartej w przyrządzie) nie było już tak łatwo oznaczyć ciśnienie zestalenia, gdyż przerwa w podnoszeniu się rtęci nie odznaczała się tak ostro. I tu wykonałem dwa szeregi oznaczeń; odczytania tych dwóch seryj różnią się między sobą w przecięciu 0·6 mm. Oto są liczby odnoszące się do tych odczytań:

I. 90·3, 90·3, 89·7, 89·4, 89·0, 89·4, 89·4 mm.

Średnio 89·6 mm.

II. 90·0, 90·2, 90·4, 90·2, 90·2 mm.

Średnio 90·2 mm.

Ponieważ doświadczenia w drugiej seryi były przeprowadzane w korzystniejszych warunkach, wskutek czego oznaczenia mogły być być wykonywane z większą dokładnością, przeto uważam drugą seryę za bardziej zbliżoną do prawdy. Wskutek tego można przyjąć 90·2 mm jako ciśnienie topliwości azotu atmosferycznego.

VII. Oznaczeniem punktu topliwości azotu chemicznego zajmowali się w roku ubiegłym Fischer i Alt¹⁾. Skraplali oni większą

¹⁾ Sitz.-Ber. d. math.-phys. Klasse der Münchener Akad. d. Wiss., 32, 113 i 209, 1902.

ilość azotu naraz (około 100 cm³ cieczy) i oznaczali ciśnienia niższe od atmosferycznego oraz odpowiadające im temperatury za pomocą termometru wodorowego. Pomiary ich wykonane są na wielkich ilościach cieczy i zasługują przeto na jaknajwiększą uwagę, tem bardziej, że i pod innymi względami były wykonywane z największą starannością. Autorowie podnoszą jednak, że nie było wykluczone zanieczyszczenie tlenem, który mógł się być dostać do aparatu wraz z powietrzem (str. 131); i rzeczywiście analiza wykazała obecność małej ilości tlenu, która jednak w każdym razie była mniejsza, niż 0.2%. Opisana powyżej metoda posiada tę zaletę, że przy niej chroni się azot od ewentualnego zanieczyszczenia tlenem, gdyż nie chwyta się go ani nie przechowuje nad wodą, a od dostępu atmosfery jest on w zupełności odcięty przez zalutowanie przyrządu. W pierwszej rozprawie swojej nie podają autorowie ciśnienia topliwości, lecz tylko ciśnienie zestalenia, wynoszące 86 ± 4 mm; w drugiej zaś podają zarówno ciśnienie zestalenia, wynoszące 89.2 ± 0.6 mm, jak i ciśnienie topliwości, wynoszące 90.9 ± 0.6 mm, średnio 90.0 ± 0.3 mm. To średnie ciśnienie różni się od znalezionego przezemnie o 3.5 mm, jest mianowicie o tyle od niego niższe; różnica samego ciśnienia topliwości, podanego przez Fischera i Alta i przezemnie wynosi tylko 2.6 mm. Ta różnica wypada na korzyść metody, opisanej tutaj, gdyż wyższe ciśnienie topliwości odpowiada czystszyemu ciału; ciśnienie 90.0 mm jest jeszcze nieco wyższe, niż ciśnienie topliwości azotu atmosferycznego, oznaczone opisaną tutaj metodą. Wobec tego jednak, że oznaczenia Fischera i Alta były wykonywane inną zupełnie metodą i w innych warunkach niż przezemnie, musimy uważać zgodność tych oznaczeń za zupełnie dobrą¹⁾.

Pierwsze oznaczenia punktu marznięcia azotu, mianowicie azotu atmosferycznego, zawdzięczamy Olszewskiemu²⁾, który określił ten

¹⁾ Już po przedstawieniu Akademii tej pracy otrzymałem listowną wiadomość od prof. Fischera, że ciśnienie topliwości azotu, świeżo przez niego na nowo oznaczane, jest wyższe, niż podane poprzednio przez niego: wynosi ono wedle tych doświadczeń 94.0 ± 0.2 mm, jako średnia z 60 oznaczeń, podczas gdy ciśnienie zestalenia wynosi 92.6 ± 0.4 mm. Pierwsza z tych liczb zbliża się do oznaczonej przezemnie i nawet przewyższa ją o 0.5 mm. Za udzielenie i pozwolenie zacytowania tych swoich najnowszych rezultatów, niech mi tutaj będzie wolno wyrazić prof. Fischerowi podziękowanie.

²⁾ C. R. 100, 350, 1885.

punkt jako temperaturę — 214° i ciśnienie 60 mm. Te liczby różnią się znacznie od podanych przez Fischera i Alta (210.52° i 90 mm), jakoteż przezemnie (93.5 mm względnie 90.2 mm); prawdopodobny powód tej różnicy postaram się objaśnić poniżej.

VIII. Znaczenie różnicy między ciśnieniem topliwości azotu chemicznego i azotu atmosferycznego. Suche powietrze składa się głównie z trzech składników: azotu, tlenu i argonu; inne składniki znajdują się w niem w tak znikająco małych ilościach, że można je pominąć w naszych rozważaniach. Według oznaczeń Kreuslera zawiera powietrze 20.91% tlenu, reszta zaś, t. j. 79.09%, składa się z azotu, w ilości 78.15% i argonu, w ilości 0.94% (dokładniej 0.937%, ob. Travers, Study of gases, str. 116). Jeżeli usuniemy tlen z powietrza, t. j. jeżeli przygotujemy sobie azot „atmosferyczny“, to otrzymamy mieszaninę 98.81 procentów objętościowych azotu z 1.18 procentami argonu, albo 100 objętości azotu i 1.199 objętości argonu. Stosunek mas przedstawia się w tym razie jako 98.33% azotu i 1.67% argonu lub 100 części azotu i 1.70 części argonu. Liczby te pozwolą nam zastanowić się nieco dokładniej nad znaczeniem różnicy liczb dla chemicznie czystego azotu i azotu atmosferycznego. Gdybyśmy bowiem znali sposób oznaczenia za pomocą ciśnień topliwości jeszcze odpowiadających im temperatur topliwości, to byłoby nam łatwo wyrazić w liczbach wpływ domieszki argonu na ciśnienie topliwości azotu.

Aby to osiągnąć, możemy posłużyć się metodą Ramsaya i Younga¹⁾, która pozwala obliczyć na podstawie znajomości dwóch punktów krzywej punktów wrzenia jakiegoś ciała cały przebieg tej krzywej. W tym celu bierzemy temperaturę jakiejś cieczy, której krzywą ciśnień pary nasyconej znamy dokładnie, zatem np. wody lub alkoholu i t. d., — temperaturę, która odpowiada ciśnieniu pary badanej substancji i dzielimy przez nią temperaturę substancji; iloraz otrzymany zaznaczamy na osi odcinków systemu współrzędnych, a temperaturę wody (lub alkoholu itp.) jako rzędną. Jeżeli oznaczymy w ten sposób współrzędne całego szeregu punktów, to przekonamy się, że one leżą na jednej linii prostej; za pomocą tej linii prostej możemy ewentualnie poprawiać lub nawet uzupełniać nie zupełnie dokładnie znaną linię ciśnień nasyce-

²⁾ Phil. Mag. [5], 21, 33, 1886.

nia pary badanej substancji. Ponieważ zaś linia ta jest prosta, przeto wystarczy znajomość dwóch punktów, aby móc oznaczyć wszystkie inne.

Znamy ciśnienie pary nasyconej azotu w pobliżu temperatury krzepnięcia, gdyż zostały one poznaczane przez Fischera i Alta. Posługiwałem się tutaj tylko tym odcinkiem krzywej, którego współrzędne zostały podane przez autorów w ich drugiej rozprawie, gdyż uważają oni te pomiary za dokładniejsze i lepsze¹⁾. Na podstawie tych liczb można zestawzić następującą tabelę:

P_{mm}	$T_{N_2} \text{ abs.}$	$T_{aq} \text{ abs.}^2)$	$T_{N_2} : T_{aq}$
120	64·54°	328·44°	0·196505
110	63·85°	326·63°	0·195450
105	63·56°	325·68°	0·195161
100	63·22°	324·68°	0·194709
95	62·88°	323·65°	0·194284
89·2	62·40°	322·49°	0·193802 ₅

Jeżeli użyjemy liczb w rubryce trzeciej i czwartej jako rzędnych, względnie jako odcinków, to otrzymamy szereg punktów, które leżą prawie całkiem dokładnie na linii prostej; małe zboczenie można z łatwością wyrównać graficznie.

Teraz oznaczamy z pomocą tablicy ciśnień nasycenia pary wodnej, jakie temperatury wody odpowiadają ciśnieniom 90·2 mm i 93·5 mm. Otrzymujemy w ten sposób:

P	T abs.
90·2 mm odpowiada	322·61°
93·5 mm „	323·37°

Odczytujemy na wykreślonej linii odcinki, które odpowiadają tym temperaturom jako rzędnym; są to liczby:

T_{aq}	$T_{N_2} : T_{aq}$
322·61°	0·193915
323·37°	0·194197

¹⁾ L. c. str. 213 i 214.

²⁾ Według pomiarów Regnaulta, obliczone przez Brocha. Ob. Landolt i Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, str. 53.

Jeżeli teraz pomnożymy przez siebie spólrzędne, odpowiadające sobie, to otrzymamy odnośne temperatury absolutne azotu:

P mm	T_{N_2}
90.2 (N_2 atm.)	62.56° abs. = -210.47°
93.5 (N_2 chem).	62.79° abs. = -210.24°

Różnica przeto, którą powoduje 1.7 g argonu, rozpuszczonego w 100 g azotu, wynosi co do punktu topliwości 0.23°. Jeżeli teraz wstawimy tę liczbę we wzór

$$E = \frac{\Delta T. g. M}{m. 100},$$

gdzie ΔT oznacza obniżenie temperatury (0.23°), g ilość rozczynnika (azotu), m ilość, a M ciężar drobinowy argonu, to będziemy mogli obliczyć drobinowe obniżenie punktu topliwości azotu. Z powyższych ilości znamy wszystkie bezpośrednio, z wyjątkiem wielkości drobinowej argonu w stanie ciekłym, względnie w stanie rozpuszczenia; nie ma jednakże żadnego powodu przypuszczać, że się ten najzupełniej nieczynny pierwiastek polimeryzuje w stanie ciekłym; według doświadczeń, wykonanych przed kilku laty w tutejszej pracowni, nie okazuje argon, użyty jako substancja termometryczna, nawet znacznie poniżej temperatury krytycznej, żadnych zboczeń od zwykłych praw gazowych. Z tego powodu można z wszelką pewnością uważać 39.92 za ciężar drobinowy argonu.

Z powyższych liczb wynika obniżenie drobinowe temperatury topliwości azotu jako równe 5.39. Liczba ta jest bardzo niska, w każdym razie należy ją zaliczyć między najniższe znane obniżenia; musimy jednak zauważyć, że liczba ta w tak niskiej temperaturze nie może nigdy być wielka, chyba, gdyby ciepło topliwości badanego rozczynnika było niezwykle małe. Z wzoru van't Hoffa

$$E = \frac{0.0198. T^2}{C},$$

gdzie T oznacza temperaturę topliwości, absolutną, a C ciepło topliwości, wypada na ciepło topliwości, po podstawieniu za E otrzymanej poprzednio liczby, 14.49 kal. = 60.61 joulów.

Jeżelibyśmy w rachunkach powyższych używali wartości, znalezionej w pierwszej seryi odczytań ciśnienia topliwości w § VI, to otrzymalibyśmy następujące liczby:

Temperatura topliwości 62.53° abs. = -210.50°.

Różnica od N_2 chemicznego 0.26° .

$E = 6.23$.

$C = 12.82$ kal. = 53.63 joulów.

Należy jednakowoż podnieść, że liczby, wyprowadzone w tym paragrafie, nie mogą uchodzić za zupełnie dokładne, że mogą one być raczej uważane za liczby przybliżone, gdyż ekstrapolacja, dokonana w ten sposób, nie może dostarczyć ściśle dokładnej temperatury topliwości, ale w każdym razie może posłużyć do zorientowania się.

IX. Pozostaje nam jeszcze zastanowić się, co jest prawdopodobną przyczyną różnicy między liczbami Fischera i Alta oraz Olszewskiego, a liczbami, podanymi tutaj. Według wszelkiego prawdopodobieństwa trzeba przypisać to zanieczyszczeniu azotu przez tlen, względnie przez argon. Jeżeli takie niskie ciśnienia, jak ciśnienie zestalenia azotu, uzyskuje się przez gotowanie cieczy pod zmniejszonym ciśnieniem, to dochodzi się do nich dopiero po upływie dłuższego czasu, gdy większa część cieczy uszła przez wygotowanie, a pozostała ilość wzbogaciła się znacznie w zanieczyszczenia, mające wyższą temperaturę wrzenia, obecne początkowo w nieznacznej tylko ilości. Tlen, którego używali Fischer i Alt, nie zawierał z początku nawet 0.2% tlenu; przed oddestylowywaniem jednak azotu podnosiła się ilość tlenu tak, że wreszcie punkt topliwości roztworu stał się mniej więcej równym punktowi topliwości azotu atmosferycznego wedle moich oznaczeń; znaczy to, że drobinowa ilość tlenu była w tym razie równą mniej więcej ilości argonu w azocie atmosferycznym, t. j. że było tam wtedy tlenu na objętość około 1.2% . Byłoby interesujące, zbadać skład chemiczny tego azotu na końcu doświadczenia.

Olszewski, który wykonywał swoje oznaczenia na dziesięć lat przed odkryciem argonu, używał azotu, który już dzięki swojemu pochodzeniu był zanieczyszczony argonem, gdyż, jako azot atmosferyczny, zawierał go 1.7% na wagę. Gaz ten był zbierany w gazometrze nad wodą, a stamtąd przepompowywany do flaszek stalowych pod ciśnieniem około 60 atmosfer zapomocą pompy Natterera; w tych warunkach nie można wykluczyć także zanieczyszczenia powietrzem, tj. tlenem oraz śladami argonu. Ilość tych zanieczyszczeń musiała się zwiększać przez oddestylowywanie azotu, tak, że w końcu Olszewski otrzymał, przy zmrożeniu cieczy, tempe-

raturę 59° abs. i ciśnienie 60 mm. Ponieważ w jego rozprawie znajdują się i ciśnienia nasycenia pary azotu, przeto można na ich podstawie ekstrapolować temperaturę aż do ciśnienia 60 mm za pomocą metody Ramsaya i Younga, i to na podstawie dat, podanych przez niego samego. Równanie linii ekstrapolacyjnej, obliczonej na podstawie temperatur 77° , 80° , 84° i 87.5° (abs.)¹⁾ jest:

$$y = 3348 x - 321.7,$$

znowu przy użyciu ciśnień nasycenia pary wodnej według Regnaulta i Brocha. Ciśnieniu 60 mm odpowiada temperatura wody $+41.7^{\circ}$ czyli 314.7° abs. = y , z czego na x wypada wartość 0.1904 , a stąd temperatura azotu 59.85° abs. czyli -213.15° ; różnica zatem między temperaturą ekstrapolowaną a temperaturą, oznaczoną przez pomiar bezpośredni, wynosi 0.85° , co można nazwać całkiem dobrą zgodnością, jeżeli zważywszy, z jakimi trudnościami było w r. 1885 połączone wykonywanie doświadczeń, podobnych temu.

II.

Oznaczenie ciepła parowania tlenu i dwutlenku siarki.

I. Ciepła parowania pod zwyczajnem atmosferycznem ciśnieniem gazów skroplonych były do niedawna znane tylko co do niewielu ciał: zajmowali się takimi badaniami tylko Favre, — który, z początku wspólnie z Silbermannem, a następnie sam, oznaczył ciepło parowania dwutlenku siarki²⁾ i tlenku dwuazotu³⁾ jak również ciepło sublimacyi dwutlenku węgla³⁾, — oraz Regnault, który zmierzył ciepła lotności dwutlenku siarki, eteru metylowego, chlorku metylu, siarkowodoru, amoniaku i bezwodnika węglowego; jednakże zapiski, odnoszące się do tych doświadczeń, zaginęły wskutek wypadków lat 1870 i 1871, z wyjątkiem liczb, odnoszących się do dwóch ostatnich substancyj, i z tego powodu Regnault mógł ogłosić

¹⁾ Temperatury te są wyjęte z tabeli, obrachowanej przez Traversa z liczb Olszewskiego (Travers, Study of Gases, str. 242).

²⁾ Favre, C. R., 39, 729, 1854; Favre et Silbermann, Ann. Chim. Phys., [3], 37, 470, 1853; Favre, ibid., [5], 1, 225, 1874.

³⁾ Favre, Ann. Ch. Ph., [5], 1, 225, 1874.

tylko rezultaty doświadczeń nad ciepłem parowania amoniaku i dwutlenku węgla ¹⁾).

W późniejszym czasie zajmowali się obszernie kwestyą ciepła parowania gazów skroplonych Cailletet i Mathias ²⁾, Mathias ³⁾ oraz Chappuis ⁴⁾. Jednakże ciepło parowania dwutlenku siarki, obrachowane przez Cailleteta i Mathiasa zapomocą wzoru Clapeyrona, jak również oznaczone przez Mathiasa ciepła parowania dwutlenku siarki, dwutlenku węgla i tlenku dwuazotu, oraz doświadczenia Chappuisa nad ciepłem parowania dwutlenku siarki, chlorku metylu, dwutlenku węgla i cyanu, odnoszą się do temperatur, wyższych niż normalna temperatura wrzenia, względnie do ciśnień wyższych niż zwykłe atmosferyczne. Najniższą temperaturą, przy której zmierzono tę liczbę dla dwutlenku siarki, jest użyta przez Chappuisa temperatura 0°; otrzymana w tych warunkach ilość 91·7 kaloryj zgadza się dosyć dobrze z liczbą, otrzymaną przez Cailleteta i Mathiasa zapomocą wzoru Clapeyrona, i wynoszącą 91·2 kaloryj. Mathias zmierzył następnie zapomocą innej metody, niż ta, której używał Chappuis, ciepło parowania tej substancji w temperaturach +5·74°, 9·44°, 10·225°, 10·50°, 10·445, 12·23° i 19·95°; prócz tego wyraził on wartości, otrzymane zapomocą formuły Clapeyrona, przez równanie empiryczne, w którym współczynnik drugiej potęgi temperatury jest już tak mały, że można ten wyraz opuścić, a zmiana ciepła parowania w zależności od temperatury może w takim razie być uważana za prostoliniijną, przynajmniej na przestrzeni 0° do +40°, gdyż na tej przestrzeni błąd, powstały przez opuszczenie wyrazu, zawierającego drugą potęgę, jest jeszcze poniżej możliwych błędów doświadczalnych.

Jeżeli zapomocą tego wzoru obliczymy ciepło parowania w temperaturze wrzenia dwutlenku siarki, tj. w temperaturze —10·1° ⁵⁾, to otrzymamy liczbę 95·72 kaloryj. Jeżeli zaś będziemy ekstrapolować liczby, otrzymane przez tegoż badacza drogą doświadczalną, odrzucając jednak liczbę dla dwóch najwyższych temperatur, tj. 12·23° i 19·95°, gdyż według Mathiasa są one raczej wątpliwe, to otrzymamy dla temperatury —10·1° liczbę 96·19 kaloryj; dla temperatury 0°

¹⁾ Ann. Ch. Ph., [4], 24, 375, 1871.

²⁾ C. R., 104, 1567, 1887.

³⁾ C. R., 106, 1146, 1888; 109, 470, 1889; Ann. Ch. Ph., [6], 21, 69, 1890.

⁴⁾ C. R., 104, 897, 1887; 106, 1007, 1888; Ann. Ch. Ph., [6], 15, 498, 1888.

⁵⁾ Według Regnaulta.

znajdziemy liczbę 91·87, co się zgadza dobrze z liczbą 91·7 kal., oznaczoną bezpośrednio przez Chappuisa.

Liczby, odnoszące się do ciepła parowania dwutlenku siarki w temperaturze jego wrzenia; a wyprowadzone tutaj z doświadczeń Mathiasa, są jednakowoż znacznie wyższe, niż podane przez Favrea w jego ostatniej rozprawie¹⁾; jako ostateczny wynik swoich oznaczeń podaje on 88·2 kal., podczas gdy w pierwszej rozprawie jego znajdujemy znacznie wyższą liczbę, mianowicie 94·56 kal.; ta liczba jednak zawiera błąd, pochodzący z tego, że ta ilość ciepła mieści w sobie także i ciepło, potrzebne do ogrzania pary dwutlenku siarki do temperatury kalorymetru. Po przeprowadzeniu odpowiedniej poprawki zmniejsza się więc ciepło parowania znacznie, a mianowicie do wysokości liczby, podanej poprzednio.

Ta różnica w oznaczeniach ciepła parowania dwutlenku siarki, jaka zachodzi między doświadczeniami Mathiasa i Chappuisa z jednej strony, a Favrea z drugiej, czyniła pożądanem oznaczenie ponowne tej stałej, tem bardziej, że metoda oznaczania ciepła lotności skroplonych gazów, którą zamierzałem zastosować, nie była jeszcze w tym celu wówczas używana; z tego więc względu było korzystne wypróbować ją na gazie, łatwym do otrzymania i łatwym do manipulowania, którego ciepło parowania byłoby znane przynajmniej w przybliżeniu; a do tego nadawał się właśnie dwutlenek siarki bardzo dobrze.

II. Sposób otrzymywania dwutlenku siarki. Gaz ten otrzymywałem z siarczynu sodowego, którego roztwór stężony znajdował się w obszernej kolbie; kolbę tę można było w razie potrzeby podgrzewać zapomocą podstawionego palnika Bunsenowskiego. W szyjce kolby mieścił się korek kauczukowy, o dwóch otworach: przez jeden otwór przechodziła rurka lejka z kurkiem, przez drugi zaś rurka, służąca do odprowadzania gazu. Z lejka można było wpuszczać kroplami stężony kwas siarkowy do roztworu siarczynu sodowego, wskutek czego otrzymywało się stały i spokojny strumień dwutlenku siarki. Gaz przechodził naprzód przez odwrótnie włączoną opłóczkę próżną, a następnie przez opłóczkę napełnioną roztynem siarczynu sodowego; potem przez rurkę w kształcie U z paciorkami szklanymi i roztynem siarczynu sodowego, następnie

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5], 1, 225, 1874.

przez podobną rurkę z kwasem siarkowym stężonym, a wreszcie przez opłóczkę, znowu z kwasem siarkowym stężonym. Stąd dostawał się do węzownicy szklanej, znajdującej się w naczyniu, zakończonem u dołu szerszą rurką, tak, że koniec węzownicy, stojącej w tem naczyniu pionowo, wychodził przez tę rurkę na zewnątrz i przechodził przez korek kauczukowy o dwóch otworach; w drugim otworze korka tkwiła rurka służąca do odprowadzania gazu. Korek ten służył do zatykania naczynia próżniowego (próżnicy), które miało około 100 cm³ pojemności; rurka odprowadzająca gaz była połączona z kilkoma opłóczkami, napełnionemi roztworem siarczynu lub też wodorotlenku sodowego.

Gdy naczynie chłodnicze zostało napełnione mieszaniną ziębiącą z lodu tłuczonego i krystalicznego chlorku wapniowego, to gaz, znajdujący się w węzownicy oziębiał się znacznie poniżej temperatury skroplenia, zagęszczał się zatem na ciecz, która spływała stałym strumieniem z węzownicy do próżnicy, połączonej z nią. Gaz nieskroplony, lub też powietrze zmieszane z dwutlenkiem siarki, które się znajdowało w przyrządzie, szczególnie na początku doświadczenia, uchodziło rurką boczną do opłóczek, w których środki absorpcyjne, tam zawarte, pochłaniały bezwodnik siarkawy. W przeciągu krótkiego czasu zbierała się w próżnicy dostateczna ilość ciekłego dwutlenku siarki, aby z nią można było przystąpić do określenia ciepła parowania tego gazu.

III. Oznaczenie ciepła parowania dwutlenku siarki. Metoda oznaczenia tej wielkości polegała na tem, że spiralną z cienkiego drutu platynowego (0.1 do 0.15 mm grubości) ogrzewało się za pomocą prądu elektrycznego; ilość elektryczności, przepływająca przez spiralną w pewnym oznaczonym okresie czasu, była mierzona zapomocą woltametu srebrowego, przyczem równocześnie określano różnicę potencjału na obu końcach spiralnej; z tych liczb można było wyprowadzić z łatwością ilość ciepła, wywiązaną w spiralnej. To ciepło było zużywane do przeprowadzenia części cieczy w stan gazowy, a tę ilość wyparowaną można było obliczyć przez zmierzenie objętości gazu, uzyskanego w tych warunkach.

Aparat, służący do tego celu, przedstawia fig. 5. Próżnicę *a*, napełnioną poprzednio dwutlenkiem siarki w aparacie powyżej opisanym, wstawiano do drugiej, obszerniejszej próżnicy *b*, zawierającej odpowiedni środek oziębiający, np. mieszaninę lodu z solą, o tem-

peraturze około -10° . W ten sposób można było znacznie zmniejszyć parowanie cieczy pod wpływem ciepła otaczającego, a ilość gazu wydzielonego w tych warunkach, wynosiła na minutę około 20 cm^3 . Próżnica a była zatkana korkiem kauczukowym o trzech otworach; przez dwa z nich były przepuszczone elektrody c' i c'' , w trzecim zaś była osadzona rurka odprowadzająca gaz. Elektrody składały się z cienkich rurek szklanych, połączonych dołem zapomocą spiralnej platynowej; spiralna ta była wlutowana w rurki zapomocą szkła emaliowego. Połączenie między spiralną a drutami

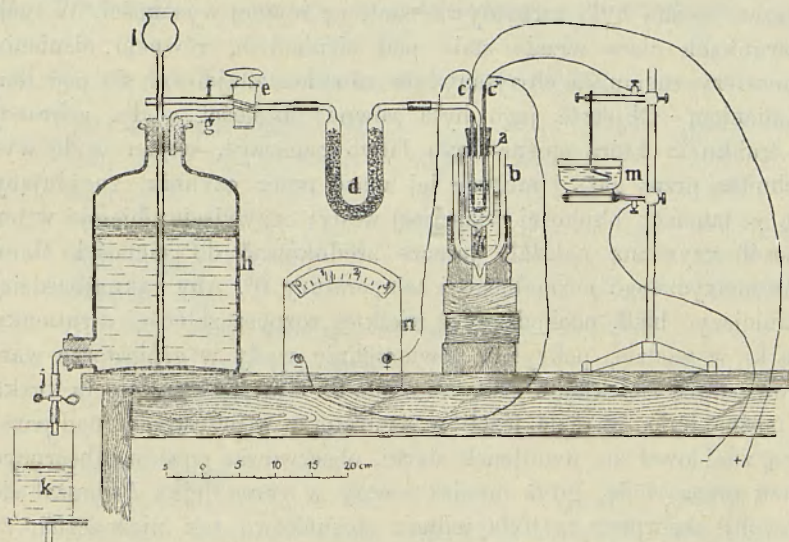


Fig. 5.

przewodnimi, miedzianymi, grubości 0.5 mm , tworzyła kropla rtęci. Opór drucika platynowego wynosił w temperaturze doświadczenia około 1.02 ohma .

Parujący dwutlenek siarki przechodził przez rurkę d w kształcie litery U, wypełnioną paciorkami szklanymi, i zawierającą nieco zgęszczonego roztworu dwutlenku siarki w wodzie; tutaj nasyczał się gaz wilgocią i przechodził w końcu, za pośrednictwem dwudroźnego kurka e , albo przez ramię g do flaszki h , albo też przez ramię f do szeregu opłóczek, wypełnionych odpowiednimi środkami absorpcyjnymi, tak, że gaz nie mógł uciec na zewnątrz i nie zanieczyszczał powietrza.

Flaszka *h*, będąca rodzajem aspiratora, była w górze zatkana korkiem o dwóch otworach, w których tkwił koniec ramienia *g* oraz rurka lejka kulistego *l*, sięgająca aż prawie do dna flaszki. U dołu był umieszczony w bocznej szyjce flaszki korek kauczukowy, w którym była umieszczona rurka, opatrzona ściskaczem *j*; przez tę rurkę można było odpuszczać wodę z flaszki do podstawionego kubka *k*. Jeżeli się kurek *e* tak ustawiło, że gaz z próżnicy *a* przechodził do aspiratora, to menisk cieczy w rurce lejka *l* podnosił się, lecz można go było obniżyć przez otwarcie ściskacza *j* i odpuszczenie pewnej ilości wody, tak, że obydwa poziomy cieczy, tak w rurce jak we flasce, można było utrzymywać stale na równej wysokości. W tych warunkach ciecz wrzała stale pod ciśnieniem, równem ciśnieniu atmosferycznemu, a chwytny gaz również znajdował się pod tem ciśnieniem. Objętość jego była równa objętości wody, zebranej w kubku *k*, którą można było łatwo oznaczyć, ważąc wodę wypchniętą przez gaz, i mnożąc jej masę przez czynnik, znajdujący się w tabelach objętości właściwej wody; oczywiście objętość w ten sposób uzyskaną należało jeszcze zredukować do suchości, stanu barometrycznego normalnego i temperatury 0°. Aby jaknajbardziej zmniejszyć błąd, pochodzący z wielkiej rozpuszczalności dwutlenku siarki w wodzie, pokryłem powierzchnię wody w aspiratorze warstwą parafiny ciekłej, o grubości około 25 mm: po zamknięciu kurka *e* można było, w razie jeżeli w aspiratorze w przestrzeni nad parafiną znajdował się dwutlenek siarki, obserwować powolną absorpcję gazu przez wodę, gdyż menisk cieczy w rurce lejka *l* obniżał się powoli; absorpcya ta była jednak stosunkowo tak nieznaczna, że można ją było pominąć.

W celu wykonania pomiaru ciepła parowania, chwytno na-przód kilkakrotnie gaz, uchodzący z próżnicy *a* bez ogrzewania spiralnej platynowej, aby w ten sposób oznaczyć poprawkę ze względu na „samodzielne“ parowanie dwutlenku siarki; gaz chwytno przez przeciąg kilku minut, zwykle tylu, ile minut miało następnie trwać przepuszczanie prądu. Po oznaczeniu poprawki puszczano przez spiralną prąd z czterech akumulatorów, notując co minuta stan woltmetru *n*; woltmetr używany był woltmetrem precyzyjnym konstrukcyi Siemens i Halskego, o zakresie od 0 do 3 woltów; dokładność jego wskazań została poprzednio sprawdzona zapomocą porównania z normalnymi elementami Westona. Równocześnie osadzało się srebro w woltametrze srebrowym *m*. Po pięciu minutach

prąd przerywano i ponownie oznaczano poprawkę ze względu na samodzielne parowanie.

Z kolei ważono wodę, wypchniętą przez gaz, wymywano osad srebra w woltametrze, suszono je i ważono; ilość srebra, podzielona przez 0·001118 dawała ilość kulombów, które przepłynęły przez spiralną. Ta liczba, pomnożona przez ilość woltów, wskazaną przez woltmetr, dawała wprost ilość ciepła, wywiązanego w spiralnej platynowej, wyrażoną w joulach; po podzieleniu jej przez masę wyparowanego dwutlenku siarki, otrzymywano ciepło parowania w odniesieniu do grama tego ciała. Poniżej zestawiam jako przykład liczby szczegółowe, odnoszące się do jednego z doświadczeń:

Doświadczenie z dnia 26 lipca 1902.

Stan barometru (zred. do 0°)	742·5 mm
Ilość wody, wypchniętej w ciągu 5 minut	1990 g
Poprawka	—102 g
Różnica	1888 g
Temperatura tej wody	22·6°
Objętość jej	1892 cm ³
Objętość gazu suchego, zredukowana do 0° i 760 mm ciśnienia	1653·7 cm ³
To odpowiada SO ₂	4·7316 g
Średnie napięcie prądu	2·529 V.
Ilość wydzielonego srebra	0·8369 g
Ilość wywiązanego ciepła 1893·13 joułów =	452·58 kal.
Na 1 gram substancji przypada 400·1 j =	93·65 kal.
Na 1 mol substancji przypada 25607 j =	6122 kal.

Z innych oznaczeń wypada na 1 gram dwutlenku siarki

$$401·95 \text{ j} = 96·09 \text{ kal.}$$

$$401·43 \text{ j} = 95·97 \text{ kal.}$$

$$\text{przeciętnie zatem } 401·2 \text{ j} = 95·9 \text{ kal.}$$

co odpowiada molekularnemu ciepłu parowania $25674 \text{ j} = 6138 \text{ kal.}$

W ten sposób oznaczone średnie ciepło parowania dwutlenku siarki, 95·9 kal., różni się od liczby, podanej przez Favrea znacznie, ale zgadza się najzupełniej z wyprowadzonemi z doświadczeń Ma-

thiasa, będąc pośrednią między liczbą 96.2 kal., ekstrapolowaną z doświadczeń, a liczbę 95.7 kal., obliczoną z formuły empirycznej, uzyskanej na podstawie wzoru Clapeyrona.

IV. Doświadczenia z tlenem: skraplanie tego gazu. Powyższy pomyślny wynik pozwalał się spodziewać, że tąsamą metodą da się oznaczyć ciepło parowania i innych gazów, przede wszystkim zaś gazów doskonałych; pierwszym zaś gazem, który postanowiłem zbadać w tej mierze, był tlen.

Gaz ten otrzymywałem z czystego chloranu potasowego, na drodze, podanej przy sposobności opisywania pomiarów punktu topliwości tego ciała. Tlen zatem, uwolniony od zanieczyszczeń, towarzyszących mu przy wywiązaniu z chloranu potasowego, zbierałem w dwóch gazometrach, każdy o pojemności około 32 litrów, i przechowywałem w nich aż do czasu skroplenia, co zwykle miało miejsce następnego dnia.

Skraplanie odbywało się w aparacie, podanym na fig. 6. Gazometry *k*, z których tylko jeden jest przedstawiony na rysunku, były połączone zapomocą trzech rur w kształcie litery U z aparatem, w którym tlen się skraplał. Z rur tych zawierała rura *i* paciorki szklane i mocny roztwór wodorotlenku potasowego, *h* wodorotlenek potasowy w kawałeczkach, wreszcie *g* paciorki szklane umieszczane z bezwodnikiem fosforowym; gaz więc był tutaj po raz drugi czyszczony. Przechodził on następnie przez kurek *f* do naczynka szklanego *c*, o pojemności około 30 cm³, które było opatrzone u góry rurką z kurkiem *e*. To naczynko znajdowało się w próżnicy *d*, którą się przed doświadczeniem napełniało ciekle powietrzem. Odgałęzienie między kurkiem *f* a naczyniem *c* prowadziło przez rurkę *m*, obwinietą wełną, do próżnicy *a*, umieszczonej znowuż w większej próżnicy *b*. Próżnica *a* była połączona z wakuometrem rtęciowym *l* i kurkiem *n*.

Aby zebrać tlen skroplony w naczyniu *a*, postępowałem w następujący sposób: z początku otwierałem wszystkie kurki, zarówno przy gazometrze, jak w aparacie skraplającym, tak, że tlen mógł bez przeszkody przepływać przez cały przyrząd i uchodzić na zewnątrz przez kurki *e* i *n*; po pewnym czasie zamykałem oba te kurki, i pozwalałem tlenowi uchodzić chwilę przez rtęć w wakuometrze *l*, aby i z rury manometrycznej usunąć powietrze. Następnie zamykałem dostęp tlenu przez zakręcenie kurka *f*, lub też kurka

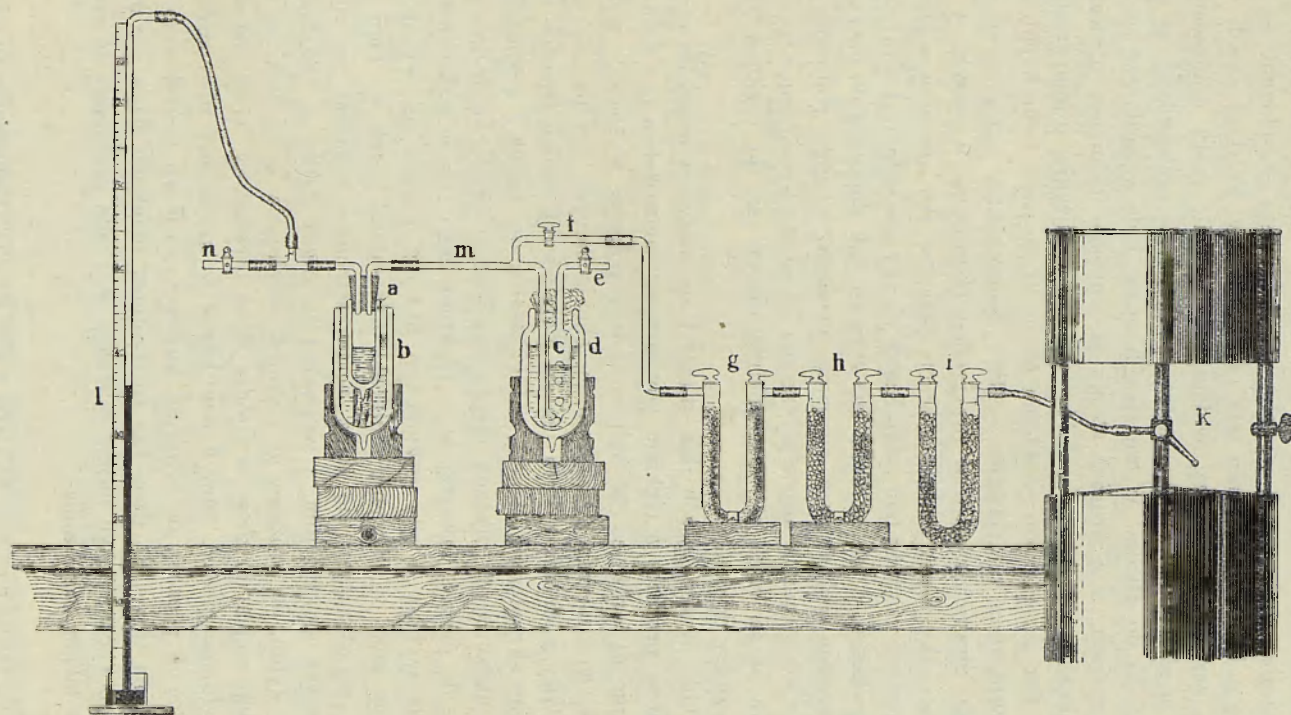


Fig. 6.

gazometru, albo którego z kurków przy rurkach absorpcyjnych, i nasuwałem próżnię *d*, wypełnioną powietrzem skroplonem, na naczynie *c*. Tlen w naczyniu tem oziębiał się po krótkiej chwili tak, że się zamieniał na ciecz, widoczną w zgięciu rurki doprowadzającej, a słup rtęci w wakuometrze podnosił się mniejwięcej na wysokość 35 do 40 cm. W ten sposób można było wypróbować szczelność aparatu, a z drugiej strony to zniżenie ciśnienia pozwalało wnioskować, co prawda w dość grubem przybliżeniu, o temperaturze powietrza skroplonego: ciśnieniu około 40 cm pary tlenu odpowiada w przybliżeniu temperatura -188° . Temperatura skroplonego powietrza, otrzymywanego w przyrządzie Hampsona, wystarcza w zupełności, aby w powyższym aparacie skraplać tlen płynący szybkim strumieniem; otwierałem tylko kurek *f*, aby umożliwić tlenowi swobodny dostęp, a ten skraplał się w miarę jak dopływał do naczynia *c*, przyczem jednakowoż ciśnienie wewnątrz aparatu podnosiło się prawie do ciśnienia atmosferycznego, co można było poznać po opadnięciu słupa rtęci w wakuometrze prawie aż do poziomu rtęci w naczyniu dolnem.

Gdy w ten sposób tlen skraplał się żwawo w naczyniu *c*, napełniałem próżnię *b* cieplem powietrzem, i nasuwałem ją z dołu na naczynie *a*; próżnica ta była w dolnej połowie wysokości posrebrzona, co znacznie zwiększało jej siłę izolacyjną cieplną.

Gdy naczynie *c* było już do mniejwięcej dwóch trzecich wypełnione skroplonym tlenem, zamykałem znów kurek *f* i obniżałem nieco naczynie *d*, przezco ciepło zewnętrzne miało swobodniejszy dostęp do cieczy, zawartej w *c*. Wskutek tego rtęć w wakuometrze opadała szybko, a gdy poziom jej był już prawie na wysokości poziomu rtęci w naczyniu dolnem, otwierałem kurek *n*. Tlen gazowy, wywiązujący się teraz w przestrzeni *c*, naciskał na ciecz, znajdującą się pod nim, i wypychał ją przez rurkę *m*, działającą jakby syfon, do próżnicy *a*; wskutek obwiniecia wata rurki *m* był przystęp ciepła do tlenu w drodze do *a* utrudniony. Gdy już w *c* nie było nic cieczy, zamykałem kurek *n*, podnosząc równocześnie próżnię *d*, poczem, po otwarciu kurka *f*, na nowo powodowało się skraplanie tlenu. Po dwu- lub trójkrotnem przelaniu tlenu z *c* do *a* było zazwyczaj dosyć cieczy zebranej, aby móc przystąpić do oznaczenia ciepła parowania.

V. Oznaczenie ciepła parowania. Oznaczenie to odby-

wało się w tym samym aparacie, co opisany poprzednio przy oznaczaniu ciepła parowania bezwodnika siarkawego, z tą tylko różnicą, że ramię *f* kurka *e* nie było połączone z szeregiem opłóczek, lecz było otwarte w powietrze; że rurka *d* była napełniona czystą wodą destylowaną, a próżnica *b* zawierała powietrze skroplone. Prąd użyty był brany również z czterech elementów, lecz napięcie jego na końcach spiralnej było znacznie mniejsze, a natężenie prądu znacznie większe, gdyż opór spiralnej spadał w temperaturze wrzącego tlenu do 0.37 ohma w porównaniu z 1.02 ohma w temperaturze -10.1° . Izolacja cieplna nie mogła być, mimo wysrebrzenia próżnicy wewnętrznej i kąpieli z powietrza skroplonego, tak dokładna, jak przy dwutlenku siarki, gdyż różnica temperatury otoczenia i temperatury wewnątrz przyrządu wynosiła około 200° ; poprawka z powodu samodzielnego parowania tlenu wynosiła też w przecięciu 80 cm^3 na minutę (w porównaniu z 20 cm^3 przy bezwodniku siarkawym). Prąd przepuszczałem przez spiralną przez trzy minuty, przezco z aspiratora było wypchnięte około dwa i pół litra wody.

Przy tych doświadczeniach trzeba było zastosować jeszcze jeden środek ostrożności, mianowicie staranne uszczelnienie korka w próżnicy *a*. Znana jest rzeczą, że kauczuk twardnieje jak kamień w temperaturze bardzo niskiej i że się kureczy, przezco połączenia między szkłem a kauczukiem tracą szczelność i przepuszczają gazy¹⁾. Dlatego też i korek, zatykający próżnię *a* zarówno na fig. 1 jak na fig. 2, był szczelny w temperaturze pokojowej; gdy się jednak oziębił wskutek sąsiedztwa tlenu skroplonego z jednej, a powietrza ciekłego z drugiej strony, to tlen poczynął uchodzić na zewnątrz dookoła korka, co powodowało podnoszenie się bardzo znaczne rezultatu obliczenia ciepła parowania (w jednym razie nawet o 30 procentów). Z tego powodu trzeba było odrzucić kilka doświadczeń, przy których skonstatowano takie uchodzenie tlenu około korka. Nie trudno było jednak złemu zaradzić, gdyż zapobiegło mu w zupełności posmarowanie oliwą maszynową linii zetknięcia się korka z ujściem próżnicy; oliwa krzepła w miejscu bezpośredniego zetknięcia z zimnym kauczukiem i szkłem na masę twardą, podobną do żywicy, w miarę zaś oddalania się od tego miejsca zmieniała się i jej konsystencya na miększą, plastyczniejszą, aż wreszcie na po-

¹⁾ Ob. co do tego np. Traversa Experimentelle Untersuchung der Gase (Braunschweig, Vieweg, 1904, str. 20).

wierzchni oliwa przybierała prawie zupełnie z powrotem swą zwykłą płynność. Z powodu takiego zachowania się oliwy jako środka uszczelniającego nie było potrzeby obawiać się o uchodzenie tlenu, i rzeczywiście wszystkie doświadczenia, wykonane po zastosowaniu tego środka ostrożności, dały już rezultaty zgodne między sobą. Poniżej podaję liczby szczegółowe, odnoszące się do jednego z doświadczeń:

Doświadczenie z dnia 22 lutego 1904.

Stan barometru (zred. do 0°)		735.1 mm
Ilość wody, wypchniętej w ciągu 3 minut		2475 g
Poprawka		—240 g
	Różnica	2235 g
Temperatura tej wody		16.4°
Objętość jej		2237.4 cm ³
Objętość gazu suchego, zredukowana do 0° i 760 mm		1997.0 cm ³
To odpowiada		2.8547 g tlenu
Średnie napięcie prądu		1.205 V.
Ilość wywiązanego ciepła 693.04 dżulów =		165.68 kal.
Na 1 gram tlenu przypada	242.77 j =	58.04 kal.
Na 1 mol tlenu przypada	7768.7 j =	1857.2 kal.

Z innych oznaczeń wypada na 1 gram tlenu

243.16 j =	58.13 kal.
238.67 j =	57.06 kal.
242.85 j =	58.06 kal.
średnio 241.9 j =	57.8 kal.

co odpowiada molekularnemu ciepłu parowania 7740 j = 1850 kal.

VI. W ostatnim czasie zostało oznaczone w zupełnie analogiczny sposób ciepło parowanie tlenu przez Shearera, który ogłosił swą pracę w ostatnim grudniowym zeszycie *Physical Review*¹⁾. Metoda jego różniła się tylko tem od opisanej powyżej, że zamiast woltametu srebrowego używał amperometru, a ilość wyparowanego tlenu mierzył zapomocą gazometru obrotowego. Badania jego odnoszą

¹⁾ *Phys. Rev.*, XVII, 469, 1903.

się zarówno do obu składników powietrza, jak do powietrza samego¹⁾. Oznaczeniem ciepła parowania powietrza zajmował się jeszcze przed laty czterema Behn²⁾; także Dewar³⁾ i d'Arsonval⁴⁾ oznaczali tę stałą, ale rezultaty, otrzymane przez tych autorów nie są bynajmniej zgodne między sobą. Według Dewara, który ogłosił swoje rezultaty w r 1895, ma być ciepło parowania powietrza w przybliżeniu równe ciepłu topnienia wody, zatem około 80 kaloryj. Według d'Arsonvala, który jednak nie podaje żadnych szczegółów co do metody oznaczania, i tylko podaje samą liczbę bez objaśnień, wynosiłoby ciepło parowania około 65 kaloryj; wreszcie według Behna wynosi ono 50·8 kaloryj. Metoda, używana przez niego, polega na tem, że do powietrza skroplonego wpuszcza się kawałek metalu o znanej masie i temperaturze, i mierzy objętość gazu, wywiązanego przez to z cieczy; do tego celu posługiwał się on walcem glinowym, podczas gdy obliczenia Dewara, używającego podobnego sposobu, zasadały się na znajomości ciepła właściwego rtęci. Metoda ta ma jednak tę złą stronę, że gdy z metalem, stosunkowo gorącym, zetknie się powietrze ciekłe, to zaczyna ono wrzeć gwałtownie⁵⁾, przyczem mogą zostać podrzucone do góry, i są na pewno podrzucane, krople cieczy, które w zetknięciu z cieplejszymi ścianami górnej części naczynia, ponad meniskiem cieczy, wyparowują, zawdzięczając swoje ciepło parowania nie wrzuconemu metalowi, lecz otoczeniu ta okoliczność wpływa na obniżenie obrachowanego ciepła parowania. Pozatem, wyrażenie „ciekłe powietrze“ jest pojęciem dosyć nieokreślonym, i stała, odnosząca się do tej substancji, może tylko wtedy mieć pozytywne znaczenie, gdy znamy skład badanego powietrza. Behn nie robił niestety analizy ciała, którem się posługiwał; wskutek tego nie można czynić żadnych wniosków na podstawie podanej przez niego liczby 50·8 kal. Podane przez Behna, ale zupełnie bez motywów, oszacowanie, że powietrze to składało się z 93 procentów tlenu a 7 proc. azotu (wenn wir annehmen, dass ..., str. 272), nie wydaje się prawdopodobnem, ponieważ ciekłe powietrze nie traci tak łatwo azotu; zresztą to jego przypuszczenie nie jest poparte nawet oznaczeniem temperatury wrzenia, gdyż i tej nie mierzył.

¹⁾ Ibid. XV, 188, 1902.

²⁾ Drud. Ann., [4], 1, 270, 1900.

³⁾ Chem. News, 71, 192, 1895.

⁴⁾ C. R., 133, 983, 1901.

⁵⁾ Behn, l. c. str. 271.



Gdybyśmy zaś przyjęli liczby prawdopodobniejsze, np. temperaturę wrzenia około -188° , co by odpowiadało mniejwięcej składowi: 40% tlenu i 60% azotu ¹⁾, to ciepło parowania podniosłoby się do 54 kaloryj.

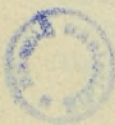
Wreszcie Shearer podaje w swej pierwszej pracy liczby odnoszące się do powietrza o różnym składzie, mianowicie poczynając od 44.02 kal. dla powietrza z 21.8% tlenu aż do 51.7 kal. dla powietrza z 72% tlenu. Liczby te zgadzałyby się dosyć z liczbami podanymi przez Behna, nie zostały one jednak potwierdzone przez dalsze badania Shearera, gdyż znalazł on następnie dla czystego tlenu 61 kal., a dla czystego azotu 49.73 kal. Widzimy, że liczba podana przez Shearera jako ciepło parowania tlenu zbliża się do podanej w niniejszej pracy; liczba zaś odnosząca się do azotu jest zgodna z obliczoną przez Fischera i Alta ²⁾, tj. 48.9 kal.; z tych więc względów nie może być ciepło parowania powietrza niższe, niż obu jego składników, lecz musi leżeć pomiędzy temi dwiema liczbami.

Aby rozstrzygnąć tę niepewność co do ciepła parowania powietrza, będę się starał w najbliższej przyszłości oznaczyć ciepło parowania powietrza o różnym składzie jakoteż azotu czystego, za pomocą metody, opisanej powyżej.

I. Zakład Chemiczny Uniwersytetu Jagiellońskiego.

¹⁾ Baly, Phil. Mag., 49, 519—520, 1900.

²⁾ Sitz.-Ber. d. math. phys. Klasse d. kgl. bayr. Akad. d. Wiss., München; 32, 148, 1902.



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, obliczonym na podstawie sił elektromotorycznych ogniw koncentracyjnych (2 tabl.) (str. 99—116). — S. Niementowski: Amidynowe pochodne bezwodnika antranilowego (str. 117—137). — L. Bier i L. Marchlewski: Studia nad barwikami roślinnymi i zwierzęcymi. I. Absorbeyca promieni ultrafioletowych przez barwiki żółciowe i proteinochrom (4 tabl. i 2 ryc.) (str. 138—150). — A. Korezyński i L. Marchlewski: Studium nad izatyną (3 tabl.) (str. 151—169). — K. Żorawski: O pewnych zmianach długości liniowych elementów podczas ruchu ciągłego układu materialnych punktów. Część druga (str. 170—211). — K. Żorawski: Uwaga o pochodnych nieskończenie 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 (1 tabl.) (str. 263—271). — E. Kraft: Badania doświadczalne nad skalą barw interferencyjnych (1 ryc. i 4 tabl.) (str. 272—323). — W. Baczyński i S. Niementowski: Studia nad bromowaniem benzimidazoli (str. 324—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 allosyproteinowym prawidłowym składniku moczu ludzkiego (str. 424—432). — J. Załeski: Badania nad mezoporfiryną (str. 433—451). — S. Niementowski: O kwasie chloraldwuantranilowym (str. 452—456). — K. Olszewski: Przyczyty 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 tionylu 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 dekadacykleniu (trójnaftylenbenzolu) nowym węglowodorem i czerwonym związku siarkowym. dwunaftylientiofenie (str. 22—32).

Treść zeszytu II.

- K. Dziewoński: O dekadacykleniu (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).

Treść zeszytu III i IV.

- M. Smoluchowski: O zjawiskach aerodynamicznych i połączonych z nimi objawach cieplnych (str. 97—109, dok.). — M. Smoluchowski: Przyczynek do teorii endosmozy elektrycznej i kilku zjawisk pokrewnych (str. 110—127). — R. Załoziecki: O nitrowaniu niżej wrzących frakcyj ropy galicyjskiej (str. 128—137). — B. Pawlewski: Bezpośrednia synteza α -fenylobenzimidazolu

(str. 138—141). — K. Olszewski: Nowy przyrząd do skraplania wodoru (1 ryc.) (str. 142—147). — J. Puzyna: O sumach nieskończenie wielu szeregów potęgowych i o twierdzeniu Mittag-Lefflera z teorii funkcji (str. 148—178). — Wł. Natanson: O zastosowaniu równań Lagrange'a w teorii tarcia wewnętrznego (str. 179—194). — Wł. Natanson: O stopniu przybliżenia pewnych równań w teorii tarcia wewnętrznego (str. 195—222). — St. Zaremba: O pewnym uogólnieniu klasycznej teorii tarcia wewnętrznego (str. 223—246). — St. Zaremba: O pewnym zagadnieniu hydrodynamiki będącym w związku ze zjawiskiem podwójnego załamania światła w cieczach odkształcanych i rozbiór pracy prof. Natansona o tym przedmiocie (str. 247—256).

Treść zeszytu V.

St. Zaremba: O pewnym zagadnieniu hydrodynamiki będącym w związku ze zjawiskiem podwójnego załamania światła w cieczach odkształcanych i rozbiór pracy prof. Natansona o tym przedmiocie (dok., str. 257—266). — Wł. Gorczyński: Badania nad przebiegiem rocznym insolacji (str. 267—320).

Treść zeszytu VI.

Wł. Gorczyński: Badania nad przebiegiem rocznym insolacji (dok., str. 321—350). — C. Russjan: Metoda Pfaffa całkowania równań różniczkowych cząstkowych rzędu pierwszego. Część I. (str. 351—396). — K. Reutt i Br. Pawlewski: O kondensacji oksimów z hydrazynami oraz o własnościach hydrazonów (str. 397—407). — K. Dziewoński: O dekadacyklenie (trójnaftylenbenzolu), nowym węglowodorem aromatycznym i czerwonym związku siarkowym, dwunaftylientiofenie (str. 408—418). — Wł. Satke: Względna wilgotność w Tarnopolu (tabl. I.) (str. 419—434). — L. Marchlewski: Z chemii chlorofilu. O filoetrynie (tabl. II.) (str. 435—439). — L. Bruner i St. Tolłoczko: O szybkości rozpuszczania się ciał stałych (4 ryc.) (str. 440—481). — St. Zaremba: O pewnej postaci doskonalszej teorii relaksacji (str. 482—502). — St. Zaremba: Zasada ruchów względnych i równania mechaniki fizycznej (Odpowiedź prof. Natansonowi) (str. 503—510). — C. Russjan: Metoda Pfaffa całkowanie równań różniczkowych cząstkowych rzędu pierwszego. Część druga. (str. 511—576).

Treść zeszytu VII.

J. Kowalski i Br. Zdanowski: Nowa metoda mierzenia oporów płynnych i kilka jej zastosowań (1 ryc.) (str. 577—594). — W. Natanson: Uwagi nad teorią zjawiska zluźniania (str. 595—615). — Errata (str. 617).

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.