

15874 93 1838
12 W m 87.66

A. W. Witkowski

O rozszerzalności wodoru

(Z 5 rycinami i 2 tablicami)



W Krakowie
Nakładem Akademii Umiejętności
Skład główny w Księgarni Spółki Wydawniczej Polskiej
1905

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

Ogólnego zbioru tom 41 A.

St. Tolłoczko: 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—278). — J. Siemiradzki: O wieku wapieni skalistych w paśmie krakowsko-wieluńskim (str. 289—296). — L. Marchlewski i J. Sosnowski: Synteza nowego układu czteropierscieniowego. Kumarofenazyn i pochodne (str. 297—305). — Wł. Natanson: O podwójnem załamaniu światła w cieczach okształcanych (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 filocyaniny 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 metodą elektrometryczną (z 1 ryc.) (str. 345—349). — St. Zaremba: O teorii równania Laplace'a i o metodach Neumann'a i Robina (str. 350—405). — K. Szulc: Grady w Galicji (z mapą Galicji 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 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 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 duroł, 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, z sobą sprzężonych (str. 45—96). — Wł. Natanson: O przewodnictwie cieplnem poruszającego się gazu (str. 70—77). — L. Bruner: O mechanizmie katalitycznego działania jodu na bromowanie (Studya 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—116). — S. Niementowski: Amidynowe pochodne bezwodnika antranilowego (str. 117—137). — L. Bier i L. Marchlewski: Studya nad barwnikami roślinnymi i zwierzęcymi. I. Absorbey promieni ultrafioletowych przez barwiki żółciowe i proteinochrom (4 tabl. i 2 ryc.) (str. 138—150). — A. Korczyński i L. Marchlewski: Studium nad izatyną (3 tabl.) (str. 151—169). — K. Żorawski: O pewnych

A. W. Witkowski

O rozszerzalności wodoru

(Z 5 rycinami i 2 tablicami)



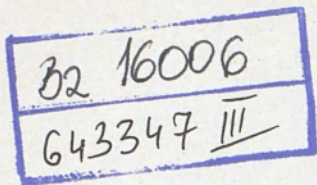
15874
XII 722

W Krakowie

Nakładem Akademii Umiejętności

Skład główny w Księgarni Spółki Wydawniczej Polskiej

1905



3 1838



11-

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

DRUKARNIA UNIwersytetu JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem Józefa Filipowskiego.

O rozszerzalności wodoru

napisał

A. W. Witkowski.

(Z 5 rycinami i 2 tablicami).

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyrodn. dnia 5 czerwca 1905 r.

Już przed siedemnastu laty Zygmunt Wróblewski badał doświadczalnie przebieg linii isotermicznych wodoru, w temperaturach bardzo niskich. Wyniki tego badania były ogłoszone w głośniejszej jego rozprawie pośmiertnej, p. t. „O ściśliwości wodoru“¹⁾. Zważywszy bardzo znaczne trudności, jakie nastroczały się w r. 1888 w badaniach tego rodzaju, niepodobna odmówić pracy Wróblewskiego najwyższego podziwu. Z tejże właśnie przyczyny postanowiłem jednak zająć się nią na nowo. Dzięki ogromnemu postępowi techniki niskich temperatur, od owego czasu, ułatwiającemu znakomicie pracę, można było spodziewać się obecnie wyników pewniejszych, a zarazem rozszerzyć zakres badań poza granicę — 182.5° , do której dotarł Wróblewski. Praca niniejsza, wykonana metodą odmienną od tej, którą posługiwał się Wróblewski, obejmuje zakres temperatur od $+100^{\circ}$ do -212° , a dosięga ciśnienia 60 atmosfer.

§ 1. Określenia. Oznaczmy przez v_0 objętość, jaką zajmuje dowolna ilość gazu w stanie normalnym (w temperaturze 0° C., pod ciśnieniem $p_0 = 1$ atmosf.) Jeżeli, nie zmieniając temperatury, poddamy ją ciśnieniu p , wartość objętości będzie $\eta_0 \cdot \frac{p_0 v_0}{p}$. Następnę ogrzanie, lub oziębienie, do temperatury θ° , bez zmiany ciśnienia p , doprowadzi gaz do objętości:

¹⁾ Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. Wien, tom XCVII, II a, 1888. str. 1321.

$$v = \eta_0 (1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta) \frac{p_0 v_0}{p}$$

Oznaczywszy:

$$\eta_0 = \eta_0 (1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta),$$

możemy też napisać:

$$v = \eta_0 \cdot \frac{p_0 v_0}{p}.$$

Wartości współczynnika η_0 , który jest funkcją li tylko ciśnienia p , niewiele różną od jednościi, należy określić zapomocą osobnych doświadczeń nad ściślnością wodoru w temperaturze 0° . Zbadanie zmienności współczynnika $\alpha_{p, \theta}$, który zależy zarówno od p , jak od θ , jest właśnie zadaniem niniejszej pracy.

Z tych określeń wynika, że zbiornik zamknięty, o pojemności s , temperaturze θ , nabit gazem pod ciśnieniem p , zawiera w sobie ilość gazu taką, iż jej objętość, zmierzona w stanie normalnym byłaby:

$$M = \frac{p s}{p_0 \eta_0} = \frac{p s}{p_0 \eta_0 (1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta)}.$$

W następnych rachunkach zakładac będziemy $p_0 = 1$, $v_0 = 1$; znaczy to, iż ciśnienia będą wyrażane w atmosferach; jednostką objętości będzie objętość normalna uważanej masy gazu.

§ 2. Metoda pomiarów. W celu wyznaczenia wartości współczynnika rozszerzalności α , w różnych temperaturach θ , pod różnemi ciśnieniami p , posługiwałem się tą samą w zasadzie metodą, jak w poprzedniej mojej pracy, odnoszącej się do własności termodynamicznych powietrza¹⁾. Polega ona na tem, że dwa zbiorniki, o pojemnościach s_0 i s , nabija się jednocześnie gazem, pod wspólnem ciśnieniem p . Jeden z nich (s_0) oziębiony jest stale lodem do 0° , drugi ogrzewa się, albo oziębia, do różnych temperatur θ . Przeprowadziwszy następnie gaz, zgęszczony w zbiornikach, pod ciśnieniem zwyczajne, odmierza się jego objętość, temperaturę i ciśnienie w osobnych przyrządach, które nazwiemy wolumetrami. Niechaj M_0 i M oznaczają objętości normalne, obliczone na podstawie tych

¹⁾ Rozprawy Akad. Kraków, tom XXIII, Ser. I, 1891.

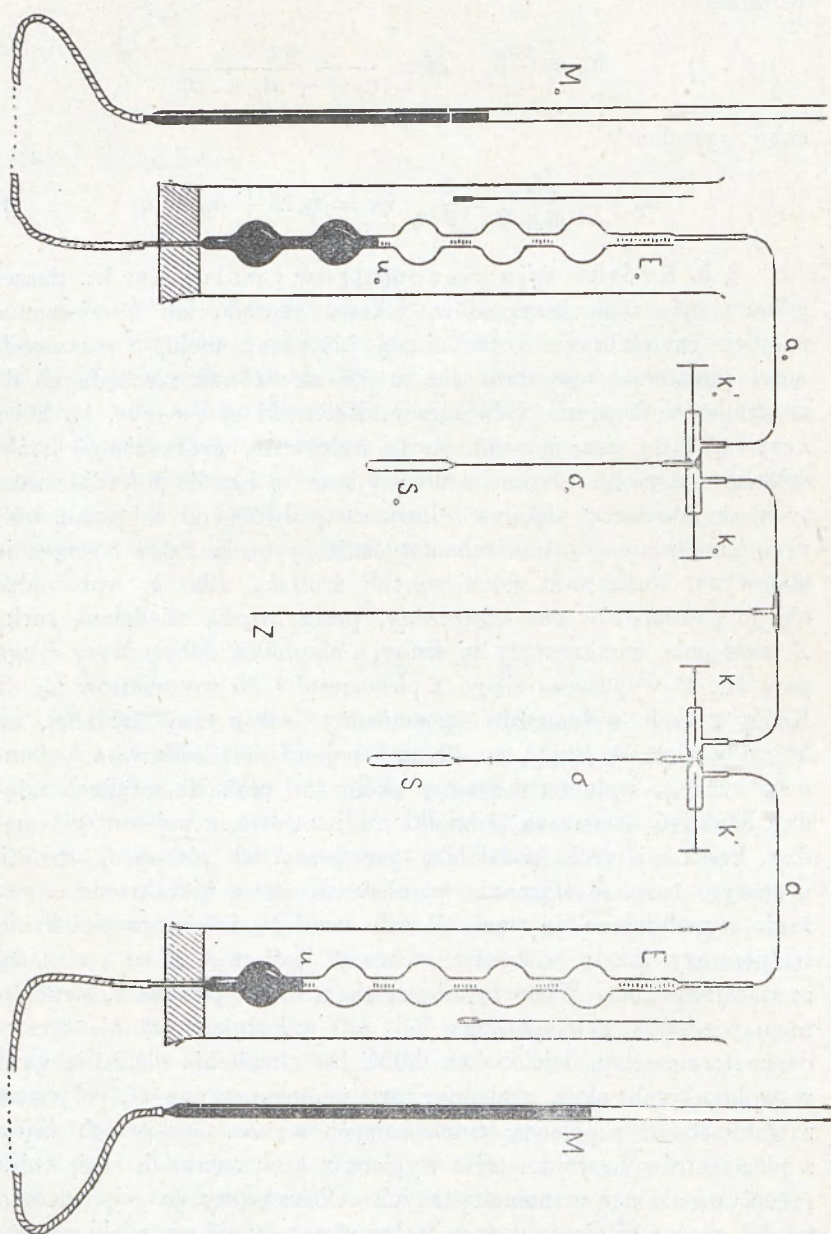
pomiarów, gazu wydobytego z jednego i drugiego zbiornika. Będzie wówczas

$$M_0 = \frac{p s_0}{\eta_0}, \quad M = \frac{p s}{\eta_0 (1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta)}$$

skąd wypada:

$$\alpha_{p, \theta} = \frac{M_0 s}{M s_0 \theta} - \frac{1}{\theta}, \quad \eta_0 = \eta_0 (1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta) \quad (1)$$

§ 3. Krótki opis piezometrów i wolumetrów. Szczegółowy opis tych przyrządów, jakoteż sposobu ich wymierzania, znajdzie czytelnik we wspomnianej już pracy mojej o rozszerzalności powietrza; ograniczę się tu do wskazówek niezbędnych do zrozumienia obecnych doświadczeń. Zbiorniki s_0 i s (ryc. 1), które nazywać będę piezometrami, są to walcowate, grubościennie bańki szklane, opatrzone włoskowatymi szyjkami σ_0 i σ . Za pośrednictwem tych szyjek łączą się one z kurkami podwójnymi z brązu, których urządzenie objaśnia schematycznie rysunek. Przez odkręcenie stalowych, stożkowato zakończonych śrub k_0 , albo k , wprowadza się do piezometrów gaz zgęszczony, przez wąską miedzianą rurkę Z ; następnie, zamknąwszy te śruby, a natomiast odkręciwszy drugą parę k'_0 , k' wypuszcza się go z piezometrów do wolumetrów E_0 , E . Każdy z tych wolumetrów sporządzony jest z rury szklanej, na której wydęte są bańki, po 40 cm³ pojemności; całkowita pojemność każdego wolumetru mierzy około 240 cm³. Na szyjkach między bańkami nacięte są podziałki millimetrowe, a pojemności między kreskami tych podziałek, poczynawszy od pierwszej kreski, u szczytu rury, są starannie wymierzone, przez kilkakrotne odważanie wypełniającej je rtęci. W celu ustalenia i dobrego określenia temperatury każdy wolumetr otoczony jest szeroką rurą szklaną, zawierającą wodę. Wodę tę miesza się, w czasie pomiarów, strumieniem powietrza, a temperaturę jej ($=t$) wskazują starannie sprawdzone termometry, dzielone na 0,05°. Do określenia ciśnienia gazu w wolumetrach służą ruchome rury manometryczne M , połączone z wolumetrami zapomocą kauczukowych węzów. Gaz przechodzący z piezometrów do wolumetrów wypiera z tych ostatnich rtęć, która przepływa do rur manometrycznych. Obsunąwszy je odpowiednio na dół, można ciśnienie gazu w wolumetrze uczynić nie wiele różnem od atmosferycznego, a zarazem odczytać objętość gazu na podziałce.



Ryc. 1.

Do spostrzeżeń tych używa się katetometru. O sposobie wykonywania tych pomiarów, o poprawkach i ostrożnościach, jakie powinny być zachowane, nie potrzebuję tu mówić, jako o rzeczach zwyczajnych.

Licząc od początkowej kreski podziałki, aż do poziomu rtęci, gaz zajmuje w wolumetrze objętość, którą oznaczę literą u ; nadto, część gazu wypuszczonego z piezometru, zostaje w miedzianym, prawie kapilarnym przewodzie a , łączącym wolumetr z odpowiednim kurkiem. Pojemność tej części przyrządu (około $\frac{1}{2}$ cm³) oznaczę literą a , B oznacza ciśnienie gazu w wolumetrze.

§ 4. Pojemności piezometrów. Gdy po nabiciu piezometrów gazem zgęszczonym, pod ciśnieniem p atmosfer, kurki śrubowe k_0 i k'_0 zostaną zamknięte, gaz zajmuje w piezometrze następujące pojemności:

1) pojemność walcowatej bańki s , poprawioną ze względu na rozszerzalność szkła¹⁾, ze względu na rozdęcie przez ciśnienie wewnętrzne, tudzież na głębokość zanurzenia szyjki włoskowatej w kąpeli mrożącej, mającej temperaturę θ ;

2) pojemność dolnej części szyjki włoskowatej, ponad kąpielą, ale oziębioną parami z niej się wznoszącymi. Pojemność σ' tej części wynosiła około 1 do 2 mm³; jej temperaturę średnią τ' wyznaczano zapomocą ogniwa termoelektrycznego (żelazo — konstantan) połączonego z miliwoltmetrem;

3) pojemność pozostałej, górnej części szyjki włoskowatej (3 do 4 mm³) tudzież malutką pojemność, raz na zawsze odmierzoną, przewodów włoskowatych wewnątrz kurków (około 2 mm³). Razem wzięte stanowią one „pojemność martwą“ σ'' wynoszącą około 5 do 6 mm³. Jej temperatura τ'' jest ta sama co otaczającego powietrza.

¹⁾ Opierając się na pomiarach rozszerzalności szkła, w temperaturach niskich J. Zakrzewskiego (Rozprawy akad. tom XX, 1890), tudzież Traversa, Sentera i Jaqueroda (Trasact. R. S. London, Ser. A, tom 200 str. 138) obliczałem współczynnik rozszerzalności przestrzennej szkła (średni, od 0° do θ°) według wzoru $\gamma_\theta = n \cdot \gamma_{100}$; γ_{100} oznacza wartość tego współczynnika w granicach 0° i + 100°, n liczbę wziętą z następującej tabliczki:

θ	n	θ	n
— 78°	0.850	— 190°	0.765
— 100°	0.832	— 200°	0.758
— 150°	0.796	— 210°	0.750

Pojemność piezometrów s , tudzież ich współczynnik rozszerzalności wyznaczano kilkakrotnie przez odważanie rtęcią. Używałem na zmianę kilku par piezometrów, o różnych pojemnościach, począwszy od 1000 mm^3 , do najwyższych ciśnień i najniższych temperatur, aż do 9000 mm^3 (w przybliżeniu).

§ 5. Wzory redukcyjne. Oba piezometry, nabite pod ciśnieniem p , zawierają w sobie następujące ilości gazu (wyrażone w millimetrach sześciennych, normalnych):

a) piezometr oziębiony lodem do 0° :

1) w bańce s_0 ilość $M_0 = \frac{p s_0}{\eta_0}$;

2) w pojemności martwej σ_0 ilość

$$m_0 = \frac{p \sigma_0}{\eta_0 (1 + \alpha \tau'')}$$

Oznaczmy sumę $M_0 + m_0$ przez μ_0 ; będzie widocznie

$$m_0 = \frac{\mu_0 \sigma_0}{\sigma_0 + s_0 (1 + \alpha \tau'')}, \text{ skąd } M_0 = \mu_0 - m_0$$

Za α wystarczy podstawić w tym wzorze liczbę 0,00366; zresztą używałem zawsze wartości dokładniejszej, zależnej od p i τ'' , znanej z doświadczeń wstępnych.

b) piezometr oziębiony do θ° zawiera:

1) w zbiorniku s ilość

$$M = \frac{p s}{\eta_0 (1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta)}$$

2) w dolnej części szyjki włoskowatej:

$$m' = \frac{p \sigma'}{\eta_0 (1 + \alpha_{p, \tau'} \cdot \tau')} = \frac{M_0}{s_0} \frac{\sigma'}{1 + \alpha_{p, \tau'}}$$

wartość $\alpha_{p, \tau'}$ potrzebna do obliczenia tej poprawki znana jest z dokładnością wystarczającą z doświadczeń wstępnych; wartość ciśnienia wskazuje manometr szklany, o którym będzie niżej mowa.

3) w pozostałej pojemności martwej znajduje się:

$$m'' = \frac{p \sigma''}{\eta_0 (1 + \alpha \tau'')} = m_0 \cdot \frac{\sigma''}{\sigma_0}.$$

Stąd wypada $M = \eta - m' - m''$, w czem η oznacza całkowitą ilość naboju, odczytaną na wolumetrze i obliczoną w sposób następujący.

Oznaczmy przez u i w objętości zajmowane przez gaz w wolumetrze, licząc od kreski początkowej, po wypuszczeniu gazu z piezometru i przedtem; w jest zwykle bardzo małe, jest to objętość reszty gazu, pozostającej w wolumetrze z poprzedzającego doświadczenia. Ciśnienia gazu w obu tych przypadkach, wskazane przez wysokość słupa rtęci w rurach manometrycznych M (ryc. 1) oznaczmy przez B i b . Są one wyrażone w millimetrach rtęci i różnią się niewiele od ciśnienia atmosferycznego; rozumie się, że są już poprawione ze względu na stan barometru, depressję włoskową i temperaturę rtęci. Oznaczmy na koniec przez t temperaturę gazu w wolumetrze i napiszemy, dla skrócenia:

$$u[t, B] = u \cdot \frac{B}{760(1 + 0,003662 \cdot t)}$$

Wówczas całkowity nabój piezometru (n. p. tego, który oziębiony był do θ^0) oblicza się według następującego wzoru:

$$\mu = u[t, B] - w[t, b] + a[\tau'', B - b] + \\ + (k + \sigma'')[\tau'', B] + \sigma'[\tau', B] + s[\theta, B]^1).$$

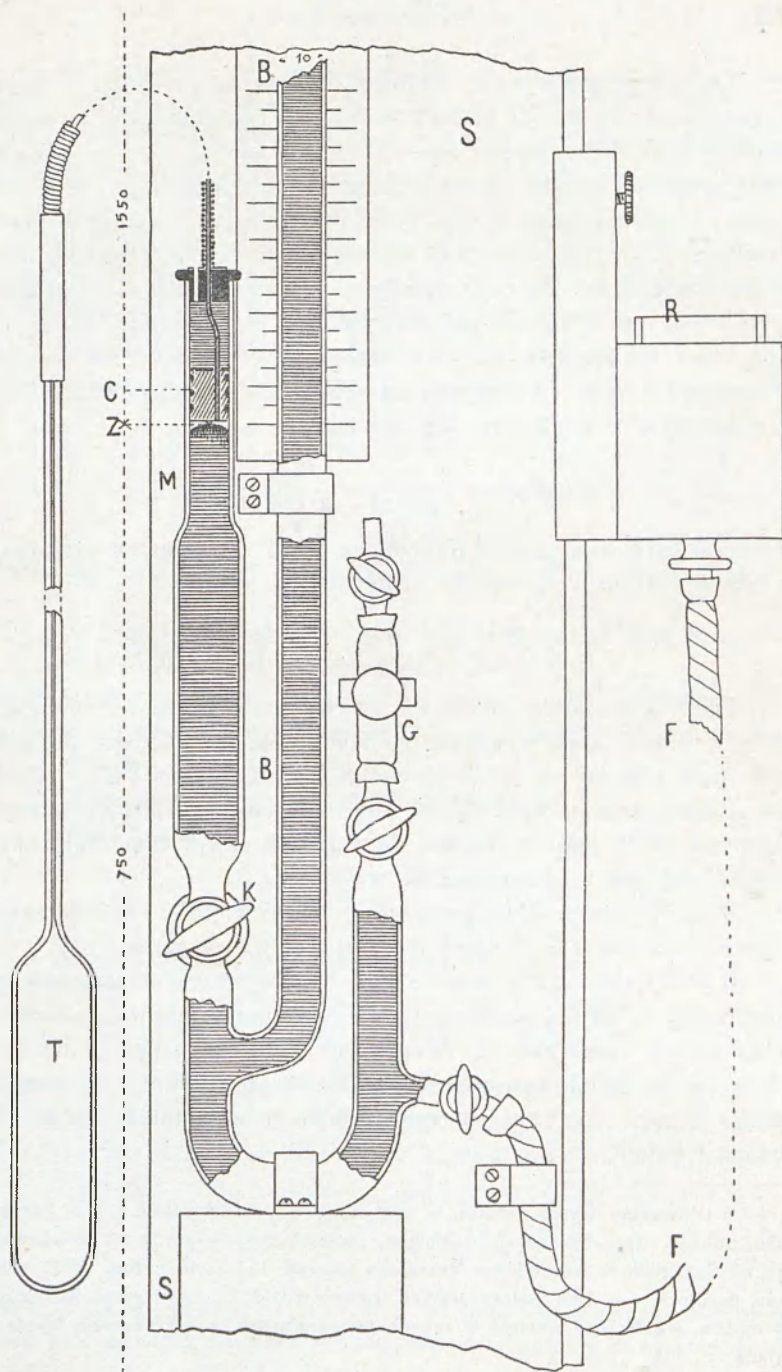
Za θ , s , σ należy podstawić tu wartości, jakie te wielkości miały w chwili wykonywania pomiaru wolumetrycznego. Jakkolwiek małe różnice nie wiele tu znaczą, wielkości te były jednak zawsze notowane w owej chwili. Litera k oznacza małą pojemność (około 14 mm^3), jaka wytwarza się wskutek odkręcenia śruby wypuszczającej gaz z piezometru do wolumetru.

Obliczywszy według powyższych wzorów ilości M_0 i M , znajdziemy w końcu $\alpha_{p,0}$, tudzież η_0 , stosując wzory (1) z § 2.

§ 6. Termometr wodorowy. Do wyznaczenia zasadniczej temperatury θ , do której oziębiony był piezometr s , używałem termometru wodorowego (ryc. 2). W ogólnych zarysach przyrząd ten podobny był do modelu opisanego przez Traversa, Sentera i Jaqueroda, którego uczeni ci używali do wyznaczenia współczynników prężności wodoru i helu ²⁾.

¹⁾ Obliczając wyraz ostatni, w przypadku gdy temperatura θ jest bardzo niska, należy, chcąc być zupełnie ścisłym, zastosować współczynnik cokolwiek większy od 0,003662. Z doświadczeń Traversa i Sentera (Brit. Assoc. Rep. 1901) wiadomo, że dla $\theta = -190^0$ należy przyjąć wartość 0,003672; stąd przez interpolację można ocenić jego wartość w innych temperaturach, z dokładnością wystarczającą.

²⁾ Transact. R. S. London, tom CC, 1902 p. 111.



Ryc. 2.

Przyrząd ten różni się od dawniejszych form tem, że manometr wskazujący zmiany prężności gazu urządzony jest na podobieństwo barometru. Składa się z pionowej, wysokiej rury *B* (średnica 10 mm) napełnionej wygotowaną rtęcią; nad rtęcią znajduje się próżnia Torricellego. Ramię *MC* manometru połączone jest, jak zaraz opiszę, ze zbiornikiem *T* zawierającym wodór. Urządzenie takie ma tę ważną zaletę, że temperaturę otrzymuje się przez jedno jedyne odczytanie stanowiska rtęci w rurze *B*, wskutek czego odpadają błędy wynikające z oddzielnego odczytywania manometru i barometru. Wskutek zmian temperatury zbiornika gazu *T*, zmienia się jednak ilość rtęci w przyrządzie. Do uzupełniania tych ubytków lub przybytków służy osobny zbiornik rtęci *R*, przesuwalny wzdłuż słupa *S*, do którego przyrząd jest przytwierdzony, a połączony z barometrem zapomocą kauczukowego węża *F*. Przesuwając zbiornik, doprowadza się poziom rtęci w ramieniu *MC* do zetknięcia się z kolcem stalowym *Z*, odgraniczającym stałą objętość gazu. Do ściślejszego nastawiania tego poziomu służy kawałek grubościennej rury kauczukowej *G*, dającej się ugniatać zapomocą ścisnacza śrubowego. Ramię szklane poniżej *G* służy do chwytania banieczek powietrza, które mogłyby dostać się przypadkowo do przyrządu przez spojenie rury kauczukowej *F*.

Pierwotny przyrząd Traversa zmieniłem jednak pod niektórymi względami. Ażeby ułatwić napełnianie zbiornika *T* wodorem, nie naruszając przytem słupa barometrycznego *B*, umieściłem poniżej ramienia *MC* kurek szklany *K* o podwójnym przewodzie. Nadto połączenie zbiornika gazu *T* z manometrem musiało być ruchome, giętkie; domagało się tego koniecznie urządzenie moich doświadczeń. Zastosowałem w tym celu włoskowatą rurczkę platynową (długość 70 cm, pojemność 74 mm³) ochronioną z zewnątrz, od przypadkowego przełamania albo uszkodzenia, zapomocą nawiniętej spiralnej ze stalowego drutu. W celu szczelnego połączenia tej rurczki z manometrem koniec jej wkręcony był w krótki stalowy walec *C*, wchodzący prawie szczelnie w rurę szklaną *MC*, opatrzony trzema wytoczonymi na pobocznicę rowkami. Rowki te wypełniono, przez ssanie u kurka *K*, rozgrzanym lakiem, poczem zalano jeszcze walec warstwą rtęci *MC*.

Termometr ten, mimo znaczną wysokość, około półtrzecia metra, okazał się w robocie bardzo dogodny i dokładny. Z łatwością można w nim sprawdzać szybko położenie obu punktów zasadni-

czych 0° i $+100^{\circ}$. Zbiornik gazu T , najczęściej używany, miał pojemność około 21000 mm^3 ; pojemność martwa, całkowita, wynosiła około 200 mm^3 ; temperaturę jej wyznaczano osobnymi termometrami, w dwu miejscach. Początkowa prężność wodoru, w temperaturze 0° , bywała zwyczajnie 1030 do 1040 mm , co daje około $3,8 \text{ mm}$ słupa rtęci na stopień. Na tej podstawie przypuszczam, że dokładność wyznaczeń temperatury przewyższała znacznie $0,05^{\circ}$. Uprawniają też to przypuszczenie kilkakrotnie, w jednakowych warunkach, powtarzane pomiary temperatury wrzenia tlenu, które zgadzały się nawet w setnych stopnia, pomimo, że wodór w termometrze był w tym czasie zmieniany. Istotną też, jak sądzę, trudność w wyznaczaniu temperatur niskich, należy szukać nie w termometrze, ile raczej w sposobie przyrządzania jednostajnych i dostatecznie stałych kąpeli mrozących.

§ 7. Temperatury. Pomiary współczynnika rozszerzalności wodoru, z których mam tu zdać sprawę, były po części uszeregowane wzdłuż linii izotermicznych, t. j. odnosiły się do jednej temperatury, wyższej lub niższej, a do różnych ciśnień. Wszelako w zakresie temperatur bardzo niskich, zaniechałem izoterm, z powodów, o których będzie niżej mowa, a natomiast starałem się szeregować pomiary wzdłuż linii stałego ciśnienia, które możnaby nazwać isobarami. Wskutek tego nie zależało mi na tem, żeby kąpiele mrozące, służące do oziębiania piezometru, miały zawsze ściśle tę samą temperaturę. Można było dopuścić małe wahanie się temperatury od jednego pomiaru do drugiego, pod warunkiem, żeby ona była dostatecznie stałą w ciągu każdego pomiaru zosobna.

W doświadczeniach moich posługiwałem się następującymi temperaturami, nie licząc temperatury 0° :

- 1) Gorąca para wodna, o temperaturze bliskiej $+100^{\circ}$.
- 2) Woda o temperaturze $+20^{\circ}$; tę temperaturę mierzyłem termometrem rtęciowym, dzielonym na $0,02^{\circ}$ i sprawdzonym według skali normalnej, wodorowej.
- 3) Kąpiel z alkoholu, silnie mieszana, oziębiona z zewnątrz mieszaniną bezwodnika węglowego stałego i eteru; temperatura około -77° .
- 4) Etylen skroplony, wrzący pod ciśnieniem atmosferycznym; temperatura około -104° .
- 5) Etylen ciekły wrzący pod ciśnieniem zmniejszonym; temperatura około -147° .

6) Tlen cieплы, pod ciśnieniem atmosferycznym; temperatura około — 183°.

7) Powietrze cieплы, pod ciśnieniem atmosferycznym; temperatura około — 190°.

8) Powietrze cieплы, pod ciśnieniem zmniejszonym; temperatura około — 205°.

9) Powietrze cieплы, pod ciśnieniem zmniejszonym; temperatura około — 212°.

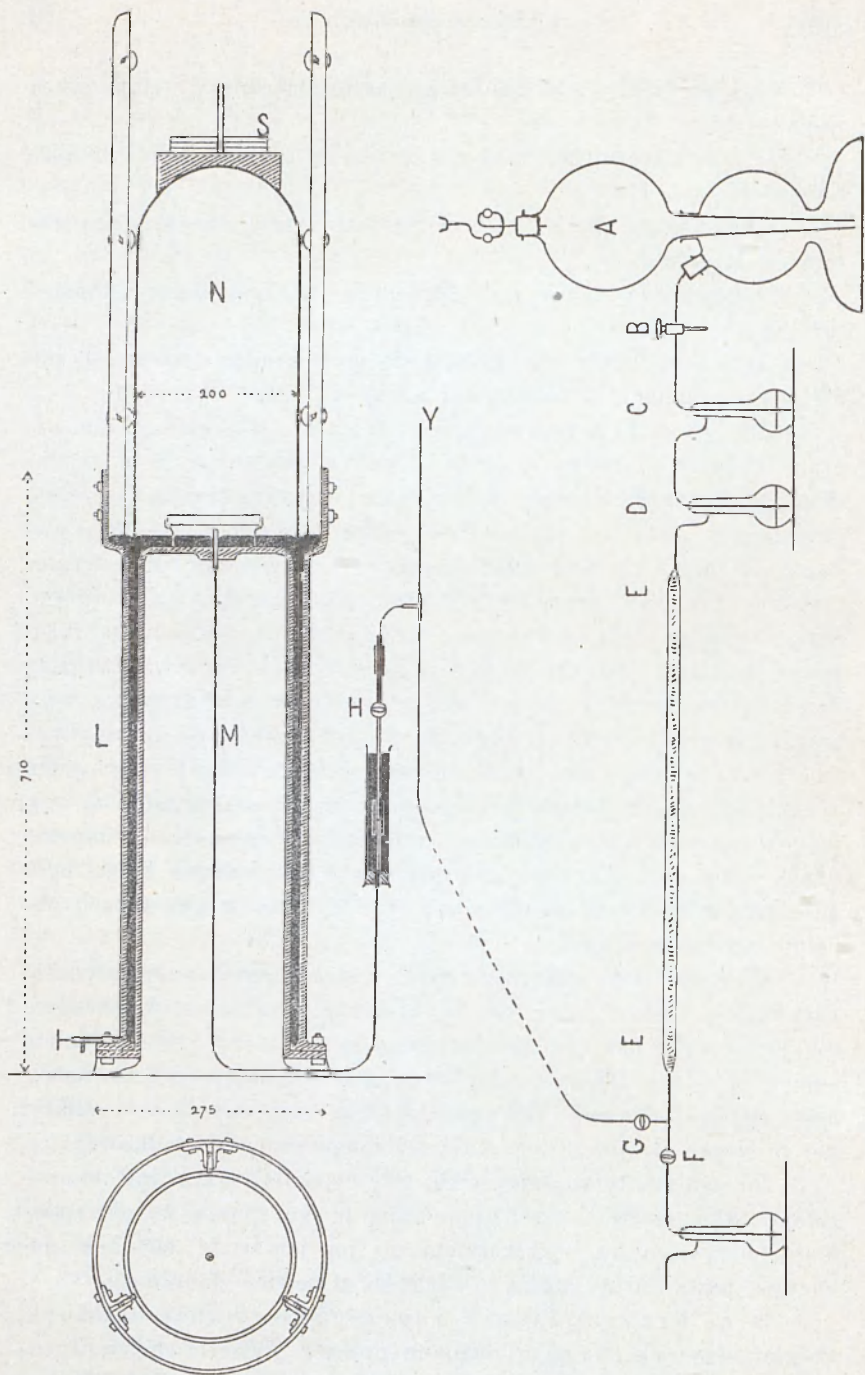
Kąpiele mrozące znajdowały się w zbiorniku Dewara, o podwójnych ścianach, o pojemności blisko $\frac{1}{2}$ litra.

Gdy chodziło o zmniejszenie ciśnienia nad kąpielą, umieszczano zbiornik Dewara w grubościennym, szklanym słoju, o płaskim, szlifowanym brzegu, który można było nakrywać szczelnie przystającą metalową płytą. Przez otwory w tej płycie wprowadzano do zbiornika, na korkach gumowych, piezometr, bańkę termometru wodorowego, druty ogniwa termoelektrycznego, wskazującego temperaturę pojemności martwej, tudzież cienką, włoskowatą rurkę miedzianą, nakłutą szeregiem drobnych otworków. Przez tę rurkę wpędzano do kąpeli suchy wodór, w celu ciągłego mieszania jej i wyrównania temperatury. Ten sposób mieszania, wywołując niewielką ilość wodoru żywe krążenie skroplonego gazu, okazał się bardzo dogodny i wydatny. Ażeby się przekonać, czy jednak nie wpływa on ujemnie na dokładność wyznaczeń temperatury, wykonałem umyślnie szereg pomiarów, w których kąpiel była mieszana mieszałem metalowem; wyniki były w obu razach zupełnie zgodne z sobą.

Wnętrze słoja połączone było z dużą pompą pneumatyczną, zużywającą około 2 koni par. W kilkanaście minut po wprowadzeniu jej w ruch ustalała się równowaga temperatury, pod działaniem pompy z jednej strony, a dopływu gazu mieszającego i zewnętrznego ciepła, z drugiej. Wtenczas dopiero rozpoczynałem pomiary, nie troszcząc się już o wysokość tej temperatury wypadkowej.

W jednym tylko przypadku, gdy chodziło o uzyskanie temperatury około — 205°, poradziłem sobie w ten sposób, że nie zmieniając biegu pompy, wpuszczałem do jej przewodu strumień powietrza, przez rurkę wąską, o długości stosownie dobranej.

§ 8. Przyrządzanie i przechowywanie wodoru. Początkowo wykonywałem rozmaite próby z wodorem elektrolitycznym, w mniemaniu, że tą drogą uzyskam gaz najczystszy. Przeko-



Рyc. 3.

nałem się atoli rychło, że mając napęlnić gazem przyrządy znacznej pojemności, głównym warunkiem uzyskania dobrych wyników jest obfite przepłókiwanie całego przyrządu byстрыm strumieniem gazu, do czego sposób elektrolityczny nie nadaje się, nawet gdy wytwarza się wodór, jak to czyniłem, prądem 10 amperów. W końcu okazało się, że w tych warunkach, w jakich miałem pracować, najlepsze wyniki daje zwyczajny przyrząd Kippa (ryc. 3), zasilany czystym platynowanym cynkiem i rozwodnionym kwasem siarczanym. Z pomocą szklanego kurka *B*, o podwójnym przewodzie przepłókiwano naprzód sam przyrząd kilkakrotnie, żeby całkowicie pozbyć się powietrza i nasycić plyn wodorem. Następnie przepuszczano przez długi czas strumień wodoru przez płóczki *C* i *D*, z których jedna zawierała ług potasowy, druga stężony kwas siarczany, tudzież przez metrową rurę szklaną *E*, napęlnioną paciorkami zmieszanyymi z bezwodnikiem fosforowym. Ograniczyłem się do tych tylko odczynników, a w zamian zaopatrywałem się w najczystszy cynk i kwas, jakie wyrabiają do robót analitycznych.

Po dostatecznem przepłókanu przewodu zamyka się kurek *F*, którym wodór uchodził dotychczas na zewnątrz, a otworzywszy jednocześnie kurki szklane *G* i *H* wpuszcza się go, jednostajnym, powolnym strumieniem, do gazometru rtęciowego *L*.

Gazometr ten składa się z dwu walców spólosiowych, z żelaza lanego, ześrubowanych u spodu; między walcami znajduje się wązka szczelina o szerokości 5 mm, wypełniona rtęcią. Na rtęci, która zalewa także dno walca wewnętrznego, obrócone do góry, pływa dzwon szklany *N*, ubrany w drewnianą, wyłożoną wojłokiem czapkę, na którą kładzie się, aby dzwon obciążyć, ołowiane krążki *S*. Pod dzwonem znajduje się stale płaska szalka, napęlniona bezwodnikiem fosforowym. Do napęlniania i wypróżniania gazometru służy jedna tylko rurka metalowa *M*, wlotowana w stalowy czopek, wpuszczony w dno wewnętrznego walca. Z kurkiem szklanym *H* rurka ta połączona jest grubościennym kauczukiem, a że to jest jedyne miejsce, w którym dyfuzja wodoru mogłaby stać się niebezpieczną, spojenie to zalane jest rtęcią. Powyżej kurka *H* przewód, znowu metalowy, rozgałęzia się na dwa, z których jeden doprowadza wodór z przyrządu Kippa, a drugim *Y* przeprowadza się go do kompresora i do dalszych części przyrządu. Pojemność gazometru wynosiła około 17 litrów.

Wodór przyrządzony w ten sposób analizowałem wielokrotnie. Nie znam dobrej metody wykrywania śladów zanieczyszczeń w wodrze. Poprzestałem tedy na poszukiwaniu tlenu, zapomocą pyrogallolu, w miarce Hempla, różniącej się tylko tem od formy zwykłej, że była otoczona warstwą wody, w celu zabezpieczenia od wahań temperatury. Na zasadzie tych prób przypuszczam, że wodór był bardzo czysty. Przemawia zatem i to, że tenże sam wodór, badany w termometrze gazowym, okazywał współczynnik prężności zupełnie zgodny z wynikami pomiarów Chappuisa, Kammerlingh-Onnesa i Traversa.

§ 9. Kompressor. Dalszem zadaniem było zgęścić ten gaz, ciśnieniem osiągającem 60 atmosfer, a nie zanieczyścić go przytem. Urządziłem w tym celu rodzaj kompressora rtęciowego, który na ogół podobny był do znanego przyrządu Cailleteta, co do rozmiarów jednak nierównie był większy. Miałem do rozporządzenia flaszkę stalową *A*, (ryc. 4), sprawioną do innego badania, dającą się zamknąć szczelnie, zapomocą stożkowej, wzlifowanej nakrywy *B*, przyciągniętej sześcioma silnemi śrubami *d*. W flaszcze tej umieszczoną była walcowata, szklana bania *CD*, o pojemności około 1800 cm^3 , wydłużona u dołu w cienką szklaną rurkę *DE*, której koniec dolny zanurzał się w rtęci nalanej do flaszki *A*; u góry bania ta miała grubościenną szyję gładko uciętą i wkitowaną lukiem w silną miedzianą rurkę *F*, odwinietą u dołu w kołnierz. Rura ta przechodziła przez środkowy otwór w stożkowej nakrywie *B*, umocowana silnie zapomocą mutry *a*, która służyła zarazem do zgniatania krążka ołowianego *b*, podłożonego pod kołnierz, w celu zapewnienia wytrzymałego na ciśnienie zamknięcia flaszki. Płóć rtęci wlane do flaszki *A* była tak obliczoną, iżby po wypompowaniu powietrza z bani *CD*, rtęć, wznosząca się na wysokość barometryczną, nie przekroczyła górnego końca bani, a zarazem żeby wystarczająca jej ilość została jeszcze na dnie flaszki. Wnętrze bani łączy się u góry, zapomocą mutry *h* i krążka ołowianego z rurką miedzianą *H*, prowadzącą do potrójnego kurka z brązu $k_1\ k_2\ k_3$, urządzonego podobnie, jak kurki piezometrów (ryc. 1).

Odkręcenie stalowej, stożkowato zakończonej śruby k_1 łączy banię *CD* z gazometrem, za pośrednictwem rury miedzianej *Y*, która jest przedłużeniem rury oznaczonej tą samą literą na (ryc. 3). Odkręcenie k_2 łączy ją za pośrednictwem cienkiej rurki *Z* (por. także *Z* na ryc. 1) z piezometrami. Śruba k_3 nakoniec otwiera połączenie

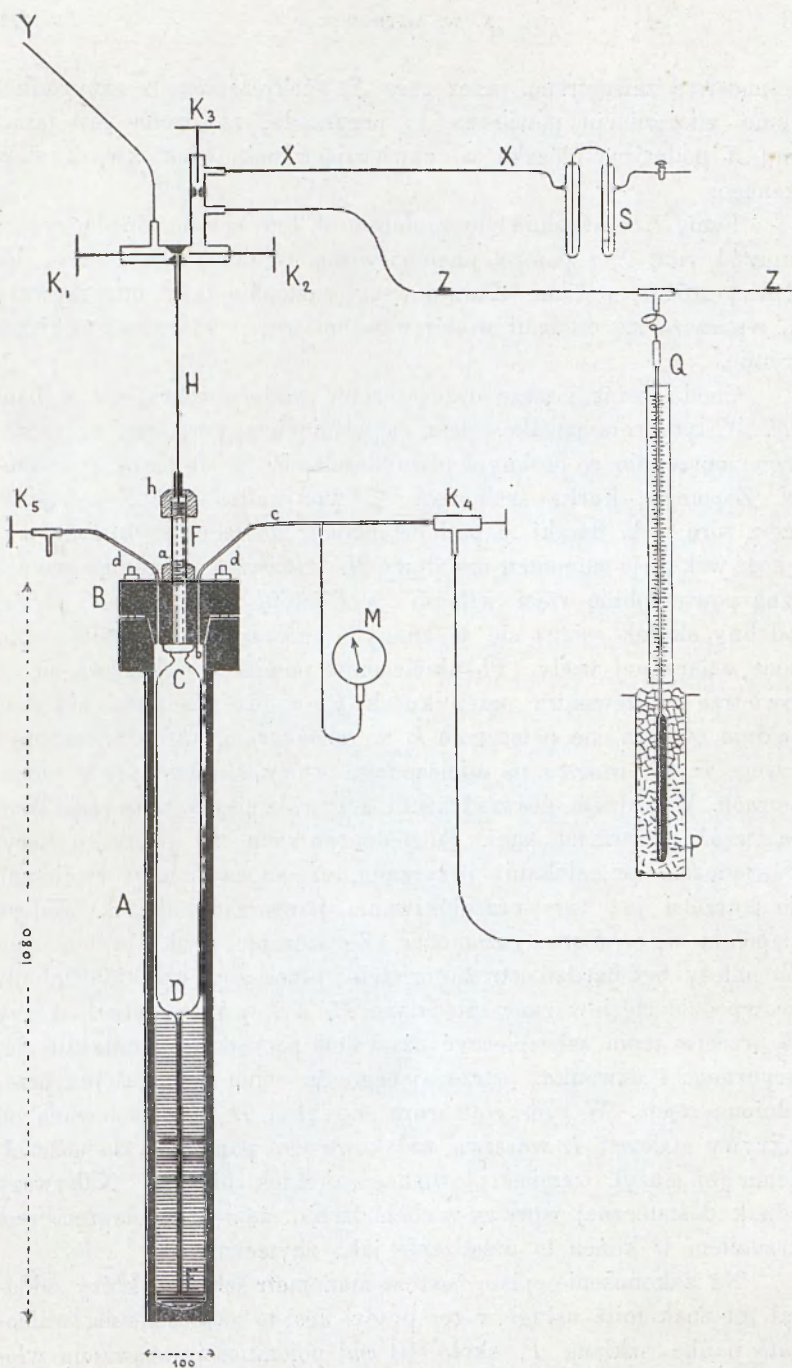


Рис. 4.

z atmosferą zewnętrzną, przez rurę X ; ażeby zapobiedz przypadkowemu wtargnięciu powietrza do przyrządu, załączona jest przed rurą X podwójna płóeczka S , zawierająca cokolwiek kwasu siarczanego.

Banię CD napelnia się wodorem w ten sposób, iż łączy się naprzód rurę X z pompą pneumatyczną rtęciową i wytwarza dokładną próżnię w bani. Zamknawszy następnie k_3 , a otworzywszy k_1 , wpuszcza się do bani wodór z gazometru; powtarza się to kilkakrotnie.

Chodzi teraz jeszcze o zgęszczenie wodoru zebranego w bani CD . W tym celu posiłkowałem się ciśnieniem powietrza, zgęszczonego poprzednio w osobnych dwu fiaskach, po 10 litrów pojemności. Zapomocą kurka śrubowego k_4 wprowadza się to powietrze przez rurę c do fiaski A pod ciśnieniem, którego przybliżoną wysokość wskazuje manometr metalowy M . Powietrze, cisnąc na zewnętrzną powierzchnię rtęci wtlacza ją w banię CD i zciśka wodór; podobny skutek osiąga się w znanym przyrządzie Cailleteta zapomocą wtlaczanej wody. Po ukończeniu pomiaru wypuszcza się to powietrze na zewnątrz przez kurek k_5 , a gdy ciśnienie zupełnie opadnie otwiera się połączenie k_1 z gazometrem, ażeby zaczerpnąć nowego zapasu wodoru, na miejsce tego, który został zużyty w piezometrach. W jednym doświadczeniu zużywała się, co najwyżej, trzecia część zawartości bani. Po jednorazowym, na początku seryi doświadczeń, przepłókanu przyrządu, zapomocą pompy rtęciowej, nie potrzeba już tego przepłókiwania powtarzać; ubytek wodoru uzupełnia się wprost z gazometru. Zgęszczając wodór w ten sposób należy być bardzo ostrożnym, żeby przez zbyt wielkie ciśnienie nie wpędzić rtęci w rury miedziane H , Z i w piezometry. Ażeby się przeciw temu zabezpieczyć używałem początkowo kontaktu elektrycznego i dzwonka, ostrzegającego, że bania CD jest już przepełniona rtęcią. W tym celu rura mosiężna H była izolowana od nakrywy stalowej B warstwą szelakowanego papieru, a do uszczelnienia jej służył, zamiast ołowianego, krążek fibrowy. Nabywszy jednak dostatecznej wprawy w obchodzeniu się z tym kompresorem zarzuciłem w końcu to urządzenie jako zbyt ciężkie.

Na zakończenie opiszę jeszcze manometr szklany, który oddawał mi znakomite usługi w tej pracy. Jest to grubościenna, walcowata bańka szklana P , około 10 cm^3 pojemności, opatrzona włoskową szyjką PQ , napelniona przegotowaną rtęcią; przyrząd zu-

pełnie podobny do zwyczajnego termometru, z otwartą u góry szyjką. Sporządziłem go z tych samych rurek szklanych, z których robione były piezometry.

Szyjka, otwarta u góry, połączona jest zapomocą metalowej, nakitowanej lakiem tulejki i włoskowatej rurki miedzianej z rurką *Z*, łączącą kompressor z piezometrami. Bańka i szyjka są całkowicie wypełnione rtęcią, która zajmuje też, w zwykłej temperaturze, małe rozdęcie szyjki u górnego jej końca. Bańkę wstawia się w lód drobno tłuczony; wówczas rtęć, kurcząc się, cofa się z tego rozdęcia do szyjki włoskowatej i zatrzymuje się w pobliżu kreski zerowej podziałki millimetrowej, przymocowanej do szyjki. Jeśli teraz wywierać będziemy ciśnienie przez rurkę *Z*, bańka ulega elastycznemu rozdęciu, a słupek rtęci w szyjce opada, prawie ściśle proporcjonalnie do wielkości zwyżki ciśnienia (około 4 mm na atmosferę). Podobnego manometru używał do swych badań Amagat z tą różnicą, że ciśnienie było wywierane na zewnętrzną stronę bańki. Forma, którą tu opisałem, odpowiadała moim zamiarom lepiej, gdyż odznacza się bardzo małą pojemnością wewnętrzną, wskutek czego manometr taki jest niezmiernie wrażliwy na najmniejsze nieszczelności przyrządu. Wystarczy, po nabiciu piezometrów, odciąć zapomocą śruby k_2 połączenie z banią *CD*, wtedy nieruchomość słupka rtęci w manometrze, będzie bardzo stanowczą próbą szczelności piezometrów, jeśli utrzyma się kilkanaście minut; w moich doświadczeniach był to warunek pierwszorzędnej wagi. Oprócz tego manometr ten wskazywał, czy gaz zgęszczony w piezometrach uzyskał już dokładnie temperaturę kąpieli mrożącej; po zamknięciu pruby k_2 ciśnienie zmieniało się cokolwiek, w pierwszej chwili, dopóki temperatury się nie wyrównały. Podczas właściwego pomiaru śruba k_2 była jednak zawsze otwartą.

Po wykalibrowaniu skali manometr ten służył mi znakomicie do nastawiania ciśnienia na tę wysokość, której zamierzałem użyć w danem doświadczeniu. Zwyczajnie nabijano kompressor powietrzem zgęszczonem, kierując się manometrem metalowym *M*, do ciśnienia cokolwiek większego, aniżeli zamierzone, poczem spuszczano kurkiem k_5 odrobinę powietrza, dopóki manometr szklany nie wykazał żądanej wysokości. Nastawianie to było niezbędne w tych seryach doświadczeń, gdzie chodziło o badanie zmienności współczynnika rozszerzalności α wzdłuż linii stałego ciśnienia (isobar.). Z pomocą tego manometru można było nastawiać ciśnienie z do-

kładnością kilku dziesiątych atmosfery, a w razie potrzeby nie byłoby rzeczą trudną uzyskać jeszcze wyższy stopień dokładności.

§ 10. Mierzenie ciśnień. Oba manometry, metalowy M , zarówno jak szklany PQ , służyły tylko jako narzędzia oryentalcyjne. Dokładną wartość ciśnienia p , którem nabite były piezometry, określałem sposobem wolumetrycznym, podobnie jak w pracy mojej nad powietrzem. Niechaj s_0 oznacza pojemność tego piezometru, który ma temperaturę 0^0 , M_0 objętość normalną wodoru, który zajmował pojemność s_0 , pod ciśnieniem p atmosfer; objętość tę daje odpowiedni wolumetr, po uwzględnieniu wszelkich poprawek (§ 5). Gdyby wodór stosował się, w temperaturze 0^0 , ściśle do prawa Boylego, wówczas

$$p' = \frac{M_0}{s_0}$$

oznaczałoby wartość ciśnienia. Prawdziwa natomiast wartość jest (§ 2):

$$p = \frac{\eta_0 M_0}{s_0} = \eta_0 p'.$$

Oznaczmy przez Δ zawsze dodatnią różnicę między prawdziwym ciśnieniem p , a pozornym p' , wówczas

$$p = p' + \Delta$$

w czem Δ należy uważać jako funkcję wielkości p' .

W § 12 podamy tablicę poprawek Δ manometru wodorowego, w temperaturze 0^0 .

§ 11. Sprawdzanie przyrządu. Ażeby uzyskać pewność, że piezometry działają prawidłowo, że odnoszące się do nich stałe zostały dokładnie wyznaczone, wreszcie żeby uzyskać wyobrażenie o dokładności pomiarów, t. j. o wielkości błędów, umieszczamy obydwa piezometry w łodzie, nabijamy je równocześnie wodorem i odmierzamy w wolumetrach ich naboje M . Obliczone stąd ciśnienia powinny zgadzać się z sobą

Jako przykład przytaczam szczegóły jednej z takich prób:

Piezometr Nr. 1: $s_0 = 9119.34$ $M_0 = 221317$

$$p' = 24.268 \quad \Delta = 0.358$$

$$p = 24.626$$

Piezometr Nr. 2: $s = 9405.82$ $M = 228277$

$$p' = 24.271 \quad \Delta = 0.358$$

$$p = 24.629.$$

Innym razem było: Nr. 1. $s = 4458.02$ $p = 55.128$;

Nr. 2. $s_0 = 4256.08$, $p = 55.133$ i t. p. Błędy w ciśnieniach wynosiły tylko po kilka tysięcznych atmosfery.

Ażeby znowu sprawdzić w podobnym celu działanie wolumetrów, można postąpić sobie, jak następuje. Mając zmierzyć objętość normalną pewnej ilości gazu, wpuszczonej do wolumetru, wykonywamy ten pomiar dwa razy, używając za każdym razem innej ilości baniek wolumetru (ryc. 1). Podajemy znowu przykład takiego sprawdzenia; znaczenie liter było objaśnione w § 5.

I. $u = 64728$ $B = 397.7$	II. $u = 23909$ $B = 869.3$
$u[t, B] = 31999$	$u[t, B] = 25835$
$-w[t, b] = -109$	$-w[t, b] = -109$
$+a[\tau'', B-b] = -275$	$+a[\tau'', B-b] = +77$
$+s[\theta, B] = +4921$	$+s[\theta, B] = +10757$
$+(k+\sigma)[\tau'', B] = +10$	$+(k+\sigma)[\tau'', B] = +22$
$\mu = 36546$	$\mu = 36582.$

Na zasadzie tego porównania można przypuszczać, że błędy pomiarów wolumetrycznych były mniej więcej rzędu 1:2000.

§ 12. Porównanie ściśłości wodoru w temperaturach $+20^\circ$ i 0° . Ażeby móc obliczyć ciśnienie p wodoru, na podstawie jego gęstości, jak to było opisane w § 10, należy znać prawo ściśłości tego gazu w temperaturze 0° . Najdokładniejsze pod tym względem badania, sięgające do 60 atmosfer, wykonał Schalkwijk w pracowni Kammerlingh-Onnesa¹⁾ w temperaturze $+20^\circ$. Wyniki swych pomiarów, mianowicie wartości iloczynu $p v = \eta_{20}$, w zależności od gęstości $\frac{1}{v}$, Schalkwijk streścił w następującym wzorze empirycznym:

$$\eta_{20} = 1.07258 + 0.000667 \cdot \frac{1}{v} + 0.00000099 \cdot \frac{1}{v^2}$$

ważnym w granicach ciśnienia 1 do 60 atmosfer.

Opierając się na bezpośrednich danych doświadczalnych, które autor ten w pracy swej przytacza uzyskałem drogą interpolacji następującą tablicę wartości η_{20} wyrażonych w funkeyi ciśnienia p :

¹⁾ Communications of the Phys. labor. Leiden. Nr. 70-1901.

Ścisłość wodoru w temperaturze $+20^{\circ}$.

p	η_{20}	p	η_{20}	p	η_{20}
1	1,0732	21	1,0859	41	1,0989
2	739	22	865	42	996
3	745	23	872	43	1,1003
4	751	24	878	44	009
5	757	25	885	45	016
6	764	26	891	46	022
7	770	27	898	47	029
8	776	28	904	48	035
9	782	29	911	49	042
10	788	30	917	50	049
11	795	31	924	51	055
12	801	32	931	52	062
13	808	33	937	53	068
14	814	34	944	54	075
15	820	35	950	55	081
16	827	36	957	56	088
17	833	37	963	57	094
18	839	38	970	58	101
19	846	39	976	59	108
20	852	40	983	60	114

Ponieważ pomiary moje nie były robione w temperaturze $+20^{\circ}$, lecz w temperaturze 0° , przeto wypadło przedewszystkiem zredukować wyniki Schalkwijka do tej ostatniej temperatury. Do tego celu prowadzą pomiary oparte na następującem rozważaniu. Dajmy na to, że piezometr s_0 oziębiono lodem do 0° , a drugi s , zanurzono w wodzie o temperaturze $+20^{\circ}$. M_0 i M niechaj oznaczają objętości normalne wodoru, wtłoczonego w nie ciśnieniem p . Otrzymamy wtenczas widocznie

$$\eta_0 = \eta_{20} \cdot \frac{s_0}{s} \frac{M}{M_0}; \quad p = \frac{M \eta_{20}}{s}$$

Jeśli temperatura piezometru różni się cośkolwiek od $+20^{\circ}$, jak to zwykle bywało, wówczas należy jeszcze uwzględnić małą poprawkę. Obliczenie jej nie nastęrcza trudności, gdyż, jak obaczymy później, zmienność współczynnika rozszerzalności α z temperaturą, w pobliżu $+20^{\circ}$, pod danem stałym ciśnieniem, jest tak nieznaczna, że można ją tu całkiem pominąć.

Wyniki tych pomiarów porównawczych zebrane są w następującej tablicy:

Porównanie ściśliwości wodoru w temperaturach 0° i +20°.

θ	s	s_0	M	M_0	p	η_0	$10^4 \times \delta$
+ 19.96	9410.52	9118.88	155820	161933	17.95	1.0105	0
+ 19.94	9124.03	9405.46	165944	183402	19.73	1.0118	-2
+ 19.97	9410.72	9119.08	182994	190213	21.12	1.0122	+3
+ 19.96	9410.93	9119.28	209048	217193	24.16	1.0145	-1
+ 19.93	9124.36	9405.82	205809	227485	24.54	1.0146	0
+ 19.96	9411.08	9119.42	228261	237198	26.42	1.0158	0
+ 19.96	4461.45	4257.02	130196	133205	31.90	1.0192	+1
+ 19.96	446.79	4257.34	170883	174766	42.11	1.0258	+1
+ 19.97	4259.98	4459.66	194407	218114	50.44	1.0311	+1
+ 19.98	4462.11	4257.64	208116	212751	51.56	1.0322	-3
+ 19.96	4260.11	4459.80	213574	239590	55.58	1.0343	+2
+ 19.97	4260.25	4459.95	227174	254802	59.24	1.0367	+1
+ 19.96	4260.24	4459.93	228455	256228	59.59	1.0370	+1
+ 19.96	4462.45	4257.96	247631	253114	61.73	1.0384	0
+ 19.98	4462.45	4257.97	248020	253510	61.83	1.0386	-1

Ostatnia kolonna wykazuje „błędy” pomiarów, mianowicie różnice δ pomiędzy wartościami wyrównanemi współczynnika ściśliwości η_0 a wartościami bezpośrednio spostrzeganymi. Wyrównanie spostrzeżeń wykonałem wykreślnie. Z tego wykreślenia krzywej $\eta_0 = f(p)$ wyjęte są liczby następującej tablicy, która była podstawą wszystkich pomiarów ciśnienia p .

Patrz Tablica I. na str. 177.

Wartości η_0 zebrane w tablicy I-ej można wyrazić, z dokładnością wystarczającą, zapomocą następującego wzoru empirycznego:

$$\eta_0 = pv = 0.999383 + 0.0006172 \cdot p + 0.000000256 \cdot p^2$$

albo też, biorąc gęstość $\frac{1}{v}$ w temperaturze 0° za zmienną niezależną, zapomocą wzoru

$$(2) \quad \eta_0 = pv = 0.999384 + 0.0006154 \cdot \frac{1}{v} + 0.000000706 \cdot \frac{1}{v^2}.$$

TABLICA I.
Ścisłość wodoru w temperaturze 0°.

p atm.	η_0	p atm.	η_0	p atm.	η_0	p atm.	η_0
1	1·0 000	16	1·0 092	31	1·0 188	46	1·0 284
2	006	17	099	32	194	47	290
3	012	18	105	33	200	48	296
4	018	19	111	34	207	49	303
5	024	20	118	35	213	50	309
6	030	21	124	36	219	51	316
7	036	22	130	37	226	52	322
8	043	23	137	38	232	53	328
9	049	24	143	39	239	54	335
10	055	25	150	40	245	55	341
11	061	26	156	41	252	56	348
12	067	27	162	42	258	57	354
13	074	28	169	43	264	58	361
14	080	29	175	44	271	59	367
15	086	30	181	45	277	60	373

Ażeby ułatwić w praktyce obliczanie ciśnień użyłem wzoru (2) do sporządzenia tablicy różnic Δ , pomiędzy ciśnieniem prawdziwym p , wyrażonem w atmosferach, a ciśnieniem pozornym p' , obliczonem na podstawie prawa Boylego. Mamy bowiem

$$\Delta = p - p' = \frac{\eta_0}{v} - \frac{1}{v}.$$

Poprawki te podaję na tablicy II. (patrz str. 178).

§ 13. Przebieg doświadczenia. Ażeby jaśniej zdać sprawę z doświadczeń niniejszych, opiszę tu po krótku szereg robót składających się na jeden pomiar współczynnika α , pod pewnem ciśnieniem p , a w jednej z temperatur bardzo niskich. Dnia poprzedzającego seryę pomiarów skraplano znaczniejszą ilość, zwykle około 5 litrów, powietrza. Dwa albo trzy dni wcześniej przyrządzono kilkanaście litrów wodoru, ażeby się dokładnie osuszył w gazometrze, w zetknięciu z bezwodnikiem fosforowym. Tlen ciekły, o ile miał być użyty jako kąpiel mroząca, sporządzano w ciągu samychże pomiarów. W tym celu zanurzano szklaną bańkę z dwiema szybkami, z których jedna wychodziła od spodu, w powietrzu ciekłym

TABLICA II.

Poprawki manometru wodorowego w temp. 0°.

p'	Δ atm.	p'	Δ atm.	p'	Δ atm.	p'	Δ atm.
1	0.000	16	0.150	31	0.594	46	1.340
2	0.001	17	0.170	32	0.634	47	1.402
3	0.004	18	0.190	33	0.675	48	1.465
4	0.006	19	0.214	34	0.718	49	1.528
5	0.012	20	0.238	35	0.762	50	1.598
6	0.019	21	0.263	36	0.808	51	1.662
7	0.025	22	0.291	37	0.855	52	1.732
8	0.034	23	0.320	38	0.903	53	1.799
9	0.045	24	0.350	39	0.952	54	1.870
10	0.056	25	0.380	40	1.006	55	1.945
11	0.067	26	0.414	41	1.055	56	2.020
12	0.082	27	0.445	42	1.108	57	2.095
13	0.095	28	0.481	43	1.165	58	2.175
14	0.113	29	0.516	44	1.220	59	2.252
15	0.131	30	0.554	45	1.285	60	2.331

i łączono górną szyjkę z flaszką stalową, nabitą zgęszczonym tlenem, załączwszy naprzód do flaszki regulator, wypuszczający gaz do bańki pod ciśnieniem niewiele większem od atmosferycznego. W tych warunkach tlen skraplał się w bańce łatwo i szybko.

Przed rozpoczęciem właściwych pomiarów otwierano wszystkie kurki metalowe w przyrządzie, z wyjątkiem kurka k_1 prowadzącego do gazometru, a połączwszy rurę zewnętrzną X z pompą rtęciową wypompowywano kilkakrotnie powietrze z całego przyrządu, wpuszczając następnie z gazometru czysty wodór; ażeby w czasie tej roboty rtęć wznosząca się w wolumetrach na wysokość barometryczną, nie dosięgła miedzianych przewodów a , należy rury manometryczne M (ryc. 1) odpowiednio zniżyć. Dalszą czynnością jest zbadanie szczelności piezometrów i ostateczne ich przepłókanie wielką obfitością wodoru. W tym celu nabija się je kilkakrotnie zapomocą kompresora wodorem zgęszczonym do 50 lub 60 atmosfer, poczem zamknąwszy połączenie k_2 z kompresorem, na czas kilkunastu minut, śledzi się zachowanie się manometru szklanego. Skoro się okaże, że przyrząd działa prawidłowo, przelewa się powietrze, albo tlen ciekły, do zbiornika Dewara, puszcza w ruch pompę pneumatyczną, tudzież strumień wodoru służący do miesza-

nia kąpeli, poczem przystępuje się do pomiarów. Po nabiciu piezometrów śruby nabijające k_2 (ryc. 4) tudzież k_0 i k (ryc. 1) pozostają otwarte; obie ostatnie odkręcano tylko odrobinę, o tyle, iżby ciśnienie mogło się wyrównać, a żeby je można następnie nagle i jednocześnie zamknąć jednym ruchem rąk. Jeden z obserwatorów zajmuje się teraz regulacją termometru wodorowego i zapisaniem wszystkich danych, potrzebnych do obliczenia temperatury θ ; drugi śledzi jednocześnie zachowanie się manometru szklanego, notuje stan barometru, poziomy w wolumetrach, w kąpeli mrożącej i t. p. Skoro jest pewność, że nastąpiło już wyrównanie ciśnień i temperatur, zamyka się nagle kurki nabijające k_0 i k , u piezometrów, i natychmiast otwiera kurki k_0' i k' , wypuszczające gaz z piezometrów do wolumetrów. Następuje teraz pomiar gazu w wolumetrach, na co składają się odczytania objętości, poziomów i temperatur w nich; jednocześnie notuje się ponownie stan termometru wodorowego i poziom kąpeli mrożącej (oczywiście po trosze zmienny, wskutek parowania skroplonego gazu). Podczas tych pomiarów pomocnik wypuszcza powietrze z kompresora, nabiera świeży wodór z gazometru i przyrządza wszystko do następnego pomiaru. Po ukończeniu wszystkich tych robót, które zajmowały 30 do 40 minut czasu, wypędza się wodór przerobiony z wolumetrów zewnętrznym przewodem X , przez podniesienie rur manometrycznych M (ryc. 1) do ich normalnej, raz na zawsze oznaczonej wysokości.

W ciągu dnia roboczego można było zrobić 4 do 5-ciu pomiarów. Zapas 5-ciu litrów powietrza starczył na jeden dzień roboczy, chyba, że nie używano pompy; w tym razie można było opędzić nim trzy dni.

W pracach tych rozlicznych i długotrwałych pomagał mi życzliwie i skutecznie prof. W. Heinrich, za co składam mu serdeczne podziękowanie.

§ 14. Isotermi $+100^\circ$ do -147° . W tablicach następujących zebrane są wypadki pomiarów współczynnika rozszerzalności w temperaturach wyższych. Pojemności s i s_0 , tudzież objętości wodoru M i M_0 wyrażone są tam w millimetrach sześciennych, ciśnienia p w atmosferach. W rubryce δ wykazane są różnice pomiędzy ostatecznie przyjętymi, wyrównanemi wartościami współczynnika $\alpha_{p,0}$, a wartościami otrzymanymi wprost z pomiarów. Wyrównanie skuteczniałem znowu sposobem wykreślonym, uwzględniając zawsze wszystkie isotermi. Temperatury θ , w których wykonany

Isoterma $+100^{\circ}$.

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 \times \alpha_{p, -100}$	$10^5 \times \delta$
+99.21	9097.93	8684.63	49475	64348	7.44	365.4	-0.4
+99.27	9098.11	8684.80	66833	86851	10.06	364.1	+0.5
+99.26	9098.25	8684.93	78845	102465	11.88	364.1	+0.2
+99.22	9098.41	8685.08	94359	122543	14.23	363.3	+0.5
+99.30	9098.56	8685.21	107785	140032	16.28	363.6	-0.1
+99.28	9098.56	8685.22	108643	141164	16.41	363.8	-0.3
+98.62	4471.04	4256.95	95514	123343	29.49	361.2	0
+98.62	4471.25	4257.14	115553	149060	35.78	360.1	0
+98.62	4471.25	4257.15	116337	150090	36.03	360.0	0
+98.62	4471.37	4257.26	127288	164090	39.48	358.9	+0.6
+98.75	4471.42	4257.29	130274	168025	40.44	359.2	+0.1
+99.64	4473.08	4257.34	130373	168487	40.56	359.1	+0.2
+99.30	4471.53	4257.34	135349	174791	42.12	358.9	-0.1
+99.64	4473.33	4257.58	157237	203007	49.13	357.8	0
+98.74	4471.72	4257.59	158511	204144	49.41	357.2	+0.5
+99.30	4471.87	4257.67	168098	216785	52.57	357.0	+0.1
+99.45	4473.68	4257.90	185805	239382	58.31	356.7	-0.6
+99.64	4473.65	4257.88	187310	241574	58.81	356.3	-0.3
+99.30	4472.18	4257.96	195774	252243	61.51	355.7	-0.2
+99.31	4472.25	4258.02	201660	259694	63.40	355.0	+0.2

był szereg pomiarów składających się na jedną isotermę, różniły się zwykle cokolwiek. Ażeby sprowadzić wypadki takich pomiarów do jednej wspólnej, średniej temperatury, używałem również metody graficznej. Mając mianowicie wyrównać isotermy wykreślałem szereg isobar, na razie w sposób przybliżony, opierając się na danych jeszcze niepoprawionych. Pochylenie tych linii ku osi temperatur pozwala obliczyć szukane poprawki współczynnika α ; ostateczny kształt tego wykreślenia isobar przedstawiony jest na tablicy graficznej I. Okazało się zresztą, że poprawki te nie miały istotnego znaczenia, z wyjątkiem nielicznych spostrzeżeń, gdzie zmieniały zaledwie ostatnie miejsca dziesiętne.

Isotermy -77° do -147° patrz na str. 181.

§ 15. Isobary od 60 do 10 atmosfer. Wspomniano już w § 7, że w zakresie temperatur bardzo niskich korzystniej jest



Isoterma -77° .

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 \times \alpha_{p, -77}$	$10^5 \times \delta$
-77.18	9101.50	9404.41	63640	47213	5.04	365.4	+0.4
-77.35	9101.55	9404.50	78776	58364	6.23	365.8	-0.1
-77.43	9101.70	9404.68	107461	79667	8.51	364.9	+0.5
-77.53	9102.22	9405.26	217111	160995	17.29	364.2	+0.1
-77.28	4250.99	4458.75	147222	110981	25.27	364.0	-0.6
-77.33	4251.35	4459.06	189216	142836	32.67	362.4	+0.1
-77.35	4251.55	4459.28	227216	171653	39.42	361.6	+0.3
-77.99	4251.52	4459.31	233385	175739	40.38	361.7	+0.1
-77.47	4251.65	4459.47	264702	199877	46.09	361.5	-0.3
-75.13	4251.89	4459.51	264070	201766	46.54	361.5	-0.3
-77.09	4251.75	4459.62	283378	214557	49.58	360.8	0

Isoterma -104° .

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 \times \alpha_{p, -104}$	$10^5 \times \delta$
-104.04	3470.73	4256.58	89387	68069	16.14	364.4	+0.7
-103.72	3470.39	4256.87	138511	105692	25.20	364.4	0
-103.90	3471.11	4257.23	201537	153908	36.97	363.2	+0.1
-104.32	3470.41	4257.49	245429	187187	45.19	362.6	0
-103.98	3471.03	4257.69	275026	210389	50.97	362.0	0
-104.58	3471.36	4257.94	318910	243410	59.28	361.2	0

Isoterma -147° .

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 + \alpha_{p, -147}$	$10^5 \times \delta$
-146.14	1599.52	1776.45	80808	41637	23.77	366.9	+0.1
-146.80	1599.57	1776.52	104898	53686	30.78	367.3	-0.3
-151.83	1600.36	1776.62	142977	70158	40.47	366.8	0
-147.29	1599.68	1776.67	150017	76521	44.24	367.1	-0.4
-151.44	1600.47	1776.72	171838	84574	49.04	366.9	-0.5
-147.47	1599.82	1776.83	196161	100369	58.55	365.6	-0.1
-145.69	1599.87	1776.82	192961	100381	58.55	365.1	+0.4
-151.71	1600.58	1776.85	208070	102723	59.97	365.2	+0.1

Isobara 60 atm.

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 \times \alpha_{60, \theta}$	$10^5 \times \theta$
-213.72	926.58	1776.85	298401	101651	59.32	384.8	+0.1
-212.28	925.97	4257.30	286696	242996	59.18	384.3	-0.2
-209.40	925.99	4257.30	270383	247544	60.33	382.5	+0.2
-205.04	925.94	4257.30	243072	244312	59.51	381.1	-0.3
-192.53	1599.87	4257.30	334377	246270	60.01	375.7	+0.1
-191.25	1598.96	4257.30	329603	247456	60.31	375.4	0
-189.17	1599.11	4257.29	318845	247181	60.24	374.7	0
-185.70	1599.59	4257.29	299938	244437	59.55	373.6	0
-184.49	1599.74	4257.30	294822	243942	59.42	373.5	-0.2
-183.78	2071.57	4257.30	379906	245584	59.84	373.0	0
-183.78	2071.18	4257.29	378344	244726	59.62	372.9	+0.1
-183.64	2071.57	4257.30	377549	244325	59.52	373.1	-0.1

szeregować pomiary współczynnika $\alpha_{p, \theta}$ wzdłuż linii stałego ciśnienia (isobara), aniżeli wzdłuż izoterm. Istotnie, podczas gdy w temperaturach wyższych zmienność tego współczynnika z temperaturą jest nieznaczna, w porównaniu z jego zmiennością z ciśnieniem, w zakresie temperatur bardzo niskich zachodzi stosunek wprost odwrotny, zwłaszcza gdy ciśnienia są dość wysokie. Przekonywa o tem rzut oka na krzywe przedstawione na tablicy graficznej I. W tym drugim przypadku należałoby zatem postarać się, żeby w różnych pomiarach temperatura była bardzo dokładnie ta sama — co jednakże jest niemal niemożliwem do osiągnięcia, gdy otrzymuje się zimno przez parowanie gazu skroplonego pod ciśnieniem zmniejszonym zapomocą pompy. Przyjmowałem zatem temperaturę, jaka się zdarzyła, a natomiast, zapomocą manometru szklanego (§ 9), starałem się nastawiać ciśnienia zawsze na tę samą wysokość. Zdarzały się wprawdzie małe wahania ciśnień, jednakże w tym zakresie temperatur nie miały one znaczenia. Starałem się zresztą zdawać sobie zawsze sprawę z wielkości odpowiedniej poprawki. W tym celu posiłkowałem się tymczasowym rysunkiem linii izotermicznych, który spełniał podobne zadanie, jak w § 14 rysunek isobara. Poprawki zmieniały znowuż zaledwie ostatnie miejsce dziesiętne i to tylko w kilku przypadkach.

Isobara 50 atm.

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 \times \alpha_{50,0}$	$10^5 \times \delta$
-211.39	925.77	4256.99	235349	205756	49.82	383.1	0
-211.40	926.03	1776.74	235359	85987	49.89	383.0	+0.1
-209.84	926.05	4256.99	227703	206436	49.99	382.6	-0.2
-205.00	926.26	4256.99	202845	204630	49.54	380.8	-0.7
-203.57	925.77	1776.73	193960	85043	49.32	379.1	+0.4
-190.95	1598.96	4256.98	272697	206526	50.01	374.7	+0.1
-188.52	1599.24	4256.99	261738	206203	49.94	373.5	+0.6
-184.28	1599.93	4256.98	247344	205677	49.80	373.1	0
-183.65	2070.99	4256.98	317681	205855	49.85	372.8	+0.1
-183.72	2071.56	4256.99	318255	205811	49.83	373.0	-0.1

Isobara 40 atm.

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 \times \alpha_{40,0}$	$10^5 \times \delta$
-211.78	926.45	1776.62	188749	69204	39.90	381.9	0
-211.42	925.96	4256.67	186426	165404	39.80	381.7	0
-211.16	1598.23	4256.67	320773	165904	39.93	381.6	0
-209.19	925.73	4256.67	177075	166351	40.04	380.4	+0.2
-204.14	926.84	4256.67	157708	164570	39.60	378.6	-0.1
-190.59	1598.87	4256.70	217313	166363	40.04	373.8	+0.1
-184.67	1598.80	4256.67	199546	165990	39.95	372.3	+0.1
-183.71	1599.17	4256.67	197551	166110	39.98	372.4	-0.2
-183.78	2071.26	4256.67	255552	166168	39.99	372.0	+0.2
-183.65	2071.31	4256.67	254895	165513	39.83	372.5	-0.3

Isobara 30 atm.

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 \times \alpha_{30,0}$	$10^5 \times \delta$
-211.25	925.89	4256.36	135181	124430	29.76	378.7	+0.2
-211.05	1598.04	4256.36	235332	125525	30.03	378.9	-0.1
-210.36	926.02	1776.51	133108	52099	29.86	378.4	0
-204.49	926.00	4256.36	117298	124240	29.71	376.4	0
-190.09	1598.79	4256.36	160548	124748	29.84	372.5	-0.1
-187.01	1598.78	4256.37	153948	124893	29.87	371.8	0
-183.83	1599.64	4256.36	148614	125616	30.05	371.2	-0.1
-183.73	2071.18	4256.36	190102	124342	29.74	371.1	0
-183.71	2071.41	4256.36	191222	125095	29.92	371.1	0

Isobara 20 atm.

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 \times \alpha_{20,\theta}$	$10^5 \times \delta$
-211.43	925.69	4256.05	87420	83118	19.76	375.3	-0.1
-211.37	1598.01	4256.05	151985	83865	19.94	375.1	0
-203.65	925.69	4256.05	75230	83163	19.77	373.0	0
-189.91	1598.69	4256.04	106706	83920	19.95	371.0	-0.3
-183.66	2071.39	4256.01	126845	83659	19.89	369.7	+0.1
-183.61	1599.45	4256.05	97603	83378	19.82	369.8	0

Isobara 10 atm.

θ	s	s_0	M	M_0	p	$10^5 \times \alpha_{10,\theta}$	$10^5 \times \delta$
-211.34	1597.73	4255.73	72023	41470	9.80	371.0	0
-210.85	1598.03	4255.73	68493	39870	9.42	370.9	0
-183.79	2071.04	4255.73	64401	42840	10.12	367.9	+0.2
-183.65	1598.84	4255.73	50302	43359	10.25	368.1	0

§ 16. Wyniki pomiarów. Wyniki bezpośrednie pomiarów, sprowadzone już do wspólnych temperatur albo do wspólnych ciśnień należało jeszcze pogodzić z sobą i uwolnić od błędów przypadkowych. W tym celu posilkowałem się również wykreśleniem, w dużych rozmiarach, systemu bądź to isoterm, bądź isobar, mając zawsze na oku cały ogół wypadków. Tą drogą uzyskane wyniki są niewątpliwie znacznie dokładniejsze od pojedynczych liczb, które się na nie złożyły, gdyż jedna krzywa kieruje i poprawia drugą należącą do tego samego szeregu. Zgodność poszczególnych pomiarów jest na ogół dobra, jak to okazuje w poprzedzających zestawieniach rubryka błędów, z nagłówkiem δ (δ oznacza różnicę wartości wyrównanej i spostrzeganej); w niższych temperaturach lepsza niż w wyższych, co wynika z natury metody mierniczej.

W następującej tablicy III zebrane, są wyrównane wyniki ostateczne wszystkich pomiarów. Na isobarze 1 atm. znajdują się tylko dwa punkty, jeden otrzymany przez Régnaulta, drugi (dla $\theta = 190^\circ$, patrz dopisek do § 5) przez Traversa i Seutera. Właśnych pomiarów na tej isobarze nie robiłem, gdyż sposób mój nie nadaje się do niskich ciśnień.

TABLICA III.

Średnie współczynniki rozszerzalności wodoru od 0° do θ°
pod ciśnieniem stałym p .

Ciśnien. p atm.	Temperatura θ°								
	+100°	+20°	-77°	-104°	-147°	-183°	-190°	-205°	-212°
	Wartości $10^5 \times \alpha_{p,0}$								
1	366.1 ¹⁾	—	—	—	—	—	367.2 ²⁾	—	—
5	365.5	365.5	365.8	366.1	366.6	367.4	367.8	368.5	369.1
10	364.6	364.7	365.2	365.6	366.7	368.0	368.5	370.1	371.1
15	363.7	363.9	364.6	365.2	366.8	368.8	369.6	371.7	373.2
20	362.9	363.1	364.0	364.8	366.9	369.7	370.7	373.4	375.4
25	362.0	362.3	363.5	364.4	367.0	370.4	371.6	375.1	377.4
30	361.1	361.5	362.9	364.0	367.0	371.0	372.4	376.6	379.2
35	360.2	360.8	362.3	363.5	366.9	371.5	373.1	377.9	380.8
40	359.4	360.1	361.8	363.1	366.8	372.1	373.8	378.9	382.1
45	358.5	359.3	361.3	362.6	366.6	372.4	374.2	379.6	383.0
50	357.6	358.6	360.8	362.1	366.3	372.7	374.6	380.2	383.5
55	356.7	357.8	360.2	361.6	365.9	372.8	374.8	380.6	383.8
60	355.8	357.1	359.6	361.1	365.4	372.8	374.9	380.8	384.1

Wykreślne przedstawienie tych wyników znajduje się na tablicach graficznych I i II, sporządzonych według danych tablicy III.

§ 17. Ścisłość wodoru. Biorąc za podstawę ścisłość w temperaturze 0° (tab. I) znajdziemy teraz bez trudu współczynniki zściśłości η_0 w innych temperaturach, w których robione były pomiary, korzystając z wzoru

$$\eta_\theta = \eta_0 (1 + \alpha_{p,0} \cdot \theta)$$

i z tablicy III. Wyniki tego obliczenia zawiera tab. IV. na str. 186.

§ 18. Najmniejszości iloczynu $p v$. W pracy swej o ścisłości wodoru, wymienionej na początku niniejszej rozprawy, Wróblewski zwrócił uwagę na ważne zastosowanie krzywych ścisłości $\eta_0 = f(p)$ do obliczania stałych krytycznych gazów, na podstawie ogólnego twierdzenia o podobieństwie termodynamicznem. Z doświadczeń swych wyprowadził on wniosek, że w temperaturze -182.4° krzywa ścisłości wodoru okazuje minimum w pobliżu

¹⁾ Régnault.

²⁾ Travers, Senter i Jaquero, l. c.

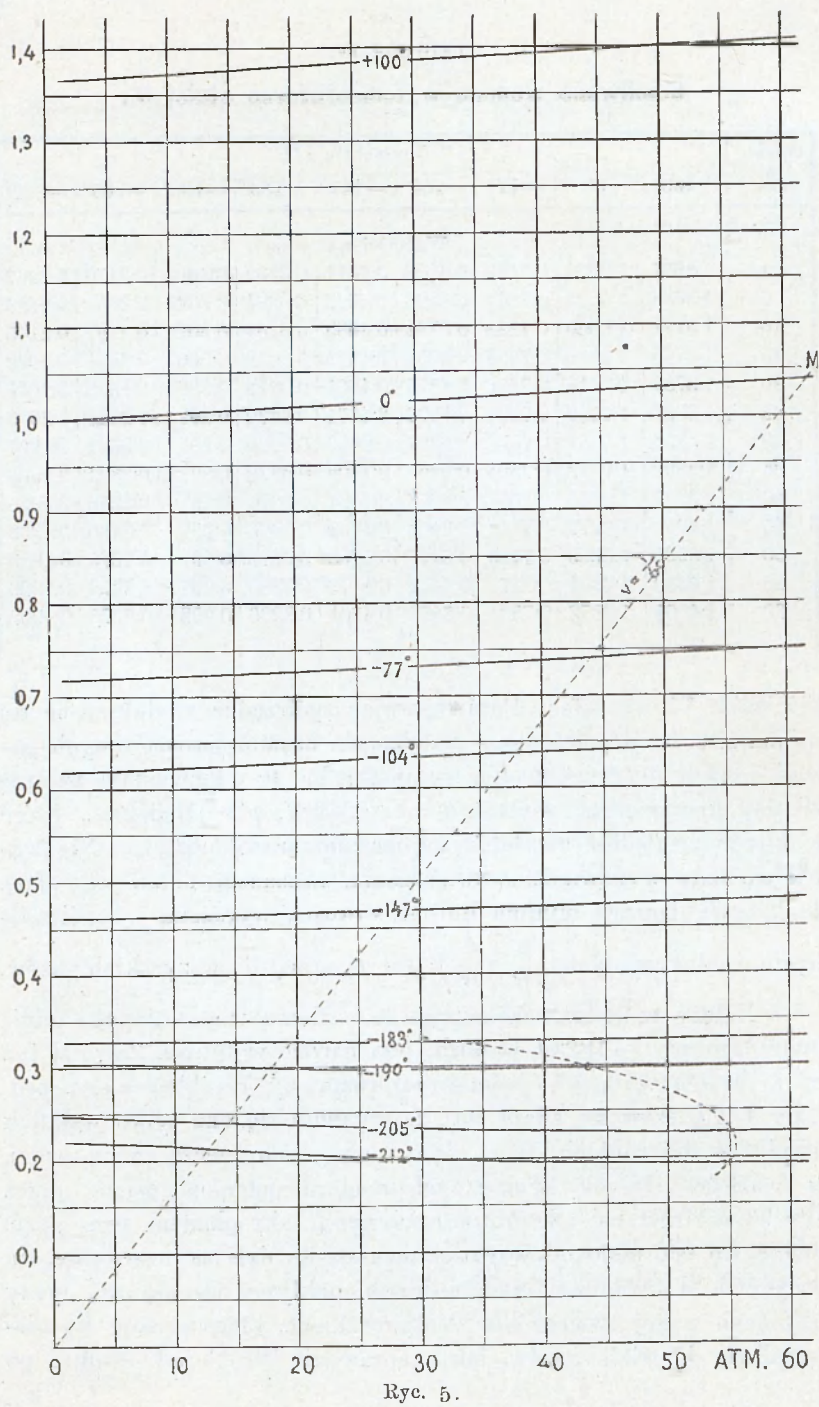
TABLICA IV.

Ścisłość wodoru w temperaturze stałej θ° .

Ciśnien. p atm.	Temperatura θ								
	+100°	0°	-77°	-104°	-147°	-183°	-190°	-205°	-212°
	Wartości $\eta\theta = pv$								
1	1.3661	1.0000	0.7180	0.6189	0.4611	0.3283	0.3023	0.2470	0.2207
5	1.3688	1.0024	0.7201	0.6208	0.4622	0.3284	0.3020	0.2452	0.2180
10	1.3721	1.0055	0.7228	0.6232	0.4635	0.3284	0.3015	0.2427	0.2145
15	1.3755	1.0086	0.7255	0.6255	0.4648	0.3279	0.3004	0.2401	0.2106
20	1.3789	1.0118	0.7282	0.6279	0.4661	0.3272	0.2991	0.2373	0.2065
25	1.3823	1.0150	0.7309	0.6303	0.4674	0.3270	0.2984	0.2345	0.2029
30	1.3858	1.0181	0.7336	0.6327	0.4689	0.3270	0.2977	0.2321	0.1997
35	1.3892	1.0213	0.7364	0.6352	0.4705	0.3270	0.2973	0.2301	0.1968
40	1.3927	1.0245	0.7391	0.6376	0.4721	0.3270	0.2970	0.2288	0.1946
45	1.3961	1.0277	0.7418	0.6402	0.4739	0.3273	0.2970	0.2280	0.1933
50	1.3996	1.0309	0.7445	0.6427	0.4758	0.3278	0.2972	0.2275	0.1928
55	1.4030	1.0341	0.7473	0.6452	0.4779	0.3286	0.2977	0.2273	0.1926
60	1.4064	1.0373	0.7501	0.6478	0.4801	0.3296	0.2984	0.2275	0.1928

ciśnienia 14 atmosfer. Porównyując spółrzedne zredukowane tej najmniejszości z położeniem podobnych najmniejszości innych gazów doszedł do przekonania, że spółrzedne te odpowiadają istotnie stałym krytycznym wodoru $\theta' = -240,4^\circ$, $p' = 13,3$ atm., które z innych względów uważał za najbardziej prawdopodobne. Nie wahał się tedy wypowiedzieć twierdzenia, noszącego odtąd jego imię, że krzywa łącząca minima linii ściśłości, wyrażona w spółrzednych zredukowanych $\left(\frac{p}{p'} \text{ i } \frac{\theta}{\theta'}\right)$ jest tą samą dla wszystkich gazów.

Należy tu jednak zaznaczyć, że istnienie wspomnianego minimum isotermi $-182,4$ wodoru, jest bardzo wątpliwe. Zwrócił już na to uwagę wydawca pośmiertnej rozprawy Wróblewskiego, profesor I. Zakrzewski; zdaje się, że pojawiło się ono tylko wskutek omyłki w obliczeniach. W każdym razie jest to rzeczą godną uwagi, że wartości stałych krytycznych wodoru, przepowiedziane przez Wróblewskiego na tak długi czas przed skropleniem tego gazu, różnią się tak mało od wartości uważanych dziś za prawdziwe, na podstawie doświadczeń nad wodorem ciekłym. Co się zaś tyczy podanego wyżej twierdzenia Wróblewskiego, które stosuje się niewątpliwie do wielu gazów, jak to sprawdził Wróblewski sam, a po



nim inni uczeni, to zdaje się, że nie stosuje się ono właśnie do wodoru.

W istocie, wartości współczynnika η_0 podane w tablicy IV, tudzież przebieg krzywych ściśliwości (ryc. 5), wykreślonych na podstawie tej tablicy, wskazują niewątpliwe minima w temperaturach najniższych, poczynwszy od -183° . Na isoterмі -183° znajdujemy bardzo płytkie minimum w pobliżu ciśnienia 32 atm., głębsze nieco minimum okazuje isoterma -190° około 43,5 atm. Wreszcie na isotermach -205° i -212° , istnieją słabe minima w pobliżu ciśnień 55 atm. i 54,8 atm. Istnienie tych najmniejszychci jest niewątpliwe; muszę jednak zaznaczyć, że odpowiadające im ciśnienia są bardzo niepewne. Minima te są bowiem tak płytkie, że błąd w określeniu współczynnika rozszerzalności, nie większy jak 0,03% — a jest to kres dokładności moich pomiarów — wystarczyłby, aby przesunąć położenie ich o kilka atmosfer.

Mimo tą niepewność uważam za rzecz dowiedzioną, że w temperaturze -183° nie ma najmniejszychci przy ciśnieniu 14 atm. a występuje ono dopiero przy ciśnieniu mniej więcej dwa razy większem. Podobną niezgodność z prawem Wróblewskiego okazują także isotermy niższe. Niestety przebieg krzywej minimów Wróblewskiego, powyżej temperatury zredukowanej 2,0 lub 2,5 jest dotychczas zbyt niedostatecznie znany, iżby można było bezpiecznie na niej polegać. Przyjmijmy wszakże taki jej przebieg, jaki podaje Wróblewski w swej rozprawie, uzupełniony jeszcze wynikami dawniejszej mojej pracy nad powietrzem. Spróbujmy obliczyć na tej zasadzie ciśnienie krytyczne wodoru, przyjmując jako temperaturę krytyczną $-241^\circ = 32^\circ$ bezwzgl., wartość, według dzisiejszych doświadczeń, niewątpliwie bardzo bliską prawdy. Znajdziemy na ciśnienie krytyczne wartości zmienne, zależnie od tego, którą isotermy weźmiemy za podstawę rachunku.

I tak, isoterma -212° daje w ten sposób około 21 atmosfer, podczas gdy minima isoterm -190° do -183° prowadzą mniej więcej do trzydziestu atmosfer. Słowem, rzecz przedstawia się tak, jak gdyby w temperaturach wyższych od -180° lub -190° wódór był gazem, do którego należą stałe krytyczne: temperatura -241° a ciśnienie okrągło dwa razy wyższe od tego, jakie wypada z doświadczeń z wodorem ciekłym (według Olszewskiego leży ono między 13,5 a 15 atm.)

Wobec tych wyników nie będzie, jak sądzę, wydawać się zbyt śmiałą hipoteza, że w miarę oziębiania, począwszy od -180° lub -190° , zachodzi stopniowo polimeryzacja cząsteczek wodoru, prowadząca do tworzenia się w stanie krytycznym cząsteczek podwójnych. Jakkolwiek rzecz się ma pod tym względem, winienem zaznaczyć, że nie ja pierwszy natknąłem się na anormalne zachowanie się wodoru w temperaturach bardzo niskich. Już rok temu prof. Dewar doszedł do podobnych wniosków¹⁾ drogą zupełnie odmienną, przez porównywanie własności różnych gazów w stanie zestalonym.

§ 19. Spółczynnik prężności wodoru. Zapomocą diagramu (ryc. 5) krzywych ściśliwości można łatwo określić zmienność ciśnienia z temperaturą, gdy objętość gazu pozostaje niezmienną. Należy w tym celu, jak dobrze wiadomo, wykreślić szereg linii prostych przez początek współrzędnych. Przecięcia się tych prostych z krzywami η_0 wskazują prężności, jakie gaz przybiera w temperaturach napisanych na odpowiednich krzywych, podczas gdy gęstość jego pozostaje niezmienną, zachowując na każdej prostej wartość wskazaną przez stosunek $p:\eta$. Tą właśnie drogą, albo raczej zapomocą bardzo prostego rachunku, równoważnego takiemu wykreśleniu, otrzymałem liczby podane w następującej tablicy V. Za jednostkę gęstości przyjąłem w tej tablicy gęstość normalną wodoru. Linie proste były prowadzone przez początek współrzędnych i przez punkty isotermy 0° , odpowiadające objętościom $v = \frac{1}{60}$.
 $v = \frac{1}{55} \dots$ (do odszukania tych punktów służy tablica II). Z tego też powodu tablica V kończy się na gęstości $\frac{1}{60}$ (prosta OM), jakkolwiek w polu moich pomiarów zdarzały się gęstości znacznie od tej granicy większe.

Tablica V. patrz na str. 190.

Co do tej tablicy należy naprzód zaznaczyć, że w temperaturach dostatecznie wysokich zależność prężności od temperatury w objętości (gęstości) stałej, jest ściśle liniową, jak to już przedtem stwierdzono u wielu ciał. Wziąwszy temperatury za odcięte, odpo-

¹⁾ Proceed. Roy. Soc. March 1904.

TABLICA V.

Prężności wodoru

w temperaturze θ , przy gęstości stałej $= \frac{1}{v}$.

Gęstość $\frac{1}{v}$	Temperatura θ								
	+100°	0°	-77°	-104°	-147°	-183°	-190°	-205°	-212°
	Atmosfer								
5	6.85	5.012	3.60	3.10	2.31	1.64	1.51	1.23	1.10
10	13.75	10.056	7.21	6.21	4.62	3.28	3.02	2.46	2.20
15	20.69	15.131	10.85	9.34	6.94	4.93	4.53	3.69	3.29
20	27.68	20.238	14.50	12.49	9.27	6.57	6.04	4.90	4.37
25	34.73	25.380	18.18	15.64	11.60	8.21	7.55	6.12	5.44
30	41.82	30.554	21.88	18.82	13.94	9.85	9.05	7.32	6.51
35	48.96	35.762	25.59	22.01	16.28	11.49	10.55	8.52	7.57
40	56.19	41.006	29.33	25.22	18.63	13.12	12.04	9.71	8.62
45	63.40	46.285	33.09	28.44	20.98	14.76	13.53	10.90	9.67
50	—	51.598	36.87	31.68	23.35	16.39	15.02	12.08	10.70
55	—	56.945	40.67	34.93	25.72	18.02	16.50	13.25	11.73
60	—	62.331	44.49	38.21	28.10	19.64	17.98	14.42	12.74

wiednie prężności, należące do tej samej gęstości, za rzędne, otrzymamy linie, które na ogromnym obszarze od $+100^{\circ}$ do mniej więcej -100° są zupełnie proste. Dopiero od -100° w dół prężność zaczyna zmniejszać się w wyższym stopniu, aniżeliby wypadało z przebiegu tych prostych — tem więcej, im niższa temperatura i im większa gęstość. W każdej zatem temperaturze wyższej od -100° można napisać:

$$p = p_0 (1 + \beta \cdot \theta) \quad (3)$$

w czem p_0 oznacza prężność, jaką przy uważanej gęstości gaz posiada w temperaturze 0° . Spółczynnik prężności β jest jednakże wielkością zmienną, rośnie, gdy gęstość się wzmacza. Z rozbiórki liczb tablicy V wypada, iż w granicach tej tablicy, t. j. w zakresie gęstości 1 do 60, przyrost spółczynnika β jest dokładnie proporcjonalny do gęstości (a nie do jej kwadratu, jakby wynikało z wzoru van der Waalsa). Przyjąwszy wartość $\beta = 0.0036625$, pod ciśnieniem początkowym $p_0 = 1$ metr rtęci, znalezioną przez Chappuisa, jako punkt pewny prostej, wyobrażającej zależność spółczynnika β od gęstości, znajduję, że wyrażenie

$$\beta = 0.0036612 + \frac{0.000000984}{v} \quad (3 \text{ bis})$$

zdaje dokładnie sprawę z moich spostrzeżeń. O ileby wyrażenie to można było stosować do gęstości mniejszych od normalnej, część jego stała przedstawiałaby wartość graniczną współczynnika prężności (i rozszerzalności zarazem) wodoru nieograniczenie rozrzedzonego.

Ażebym ułatwić porównanie tych wzorów z doświadczeniem, podaję w tab. VI różnice Δ ciśnień obliczonych według (3) i ciśnień rzeczywistych, wziętych z tab. V.

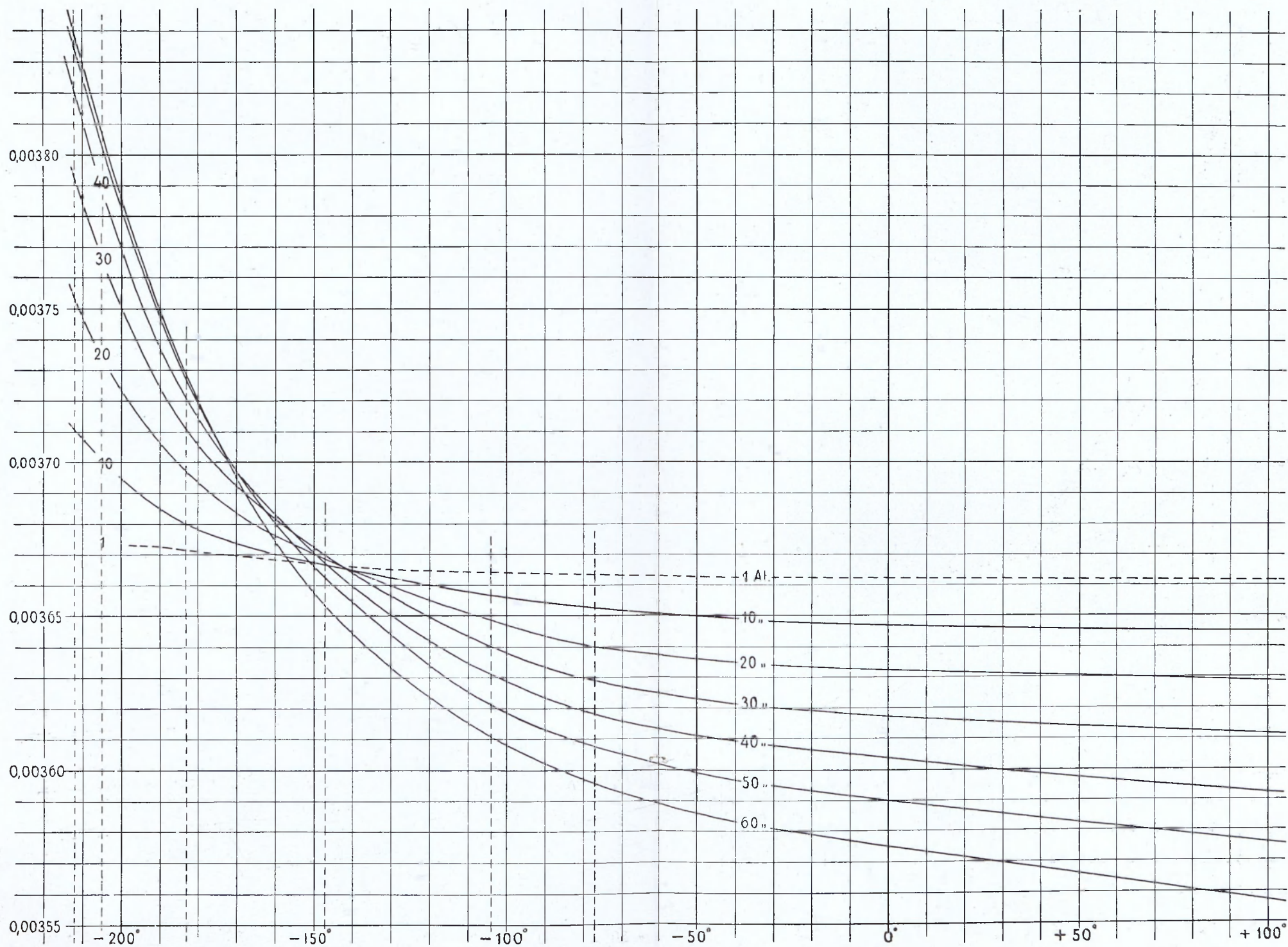
TABLICA VI.
Wartości różnic

$$\Delta = p_0 \left\{ 1 + \left(0.0036612 + \frac{0.000000984}{v} \right) \cdot \theta \right\} - p.$$

Gęstość $\frac{1}{v}$	Temperatura θ								
	+100°	0°	-77°	-104°	-147°	-183°	-190°	-205°	-212°
Różnice Δ w atmosferach									
5	0	0	0	0	0	+0.01	+0.01	+0.01	+0.02
10	0	0	0	+0.01	+0.01	+0.02	+0.02	+0.03	+0.03
15	0	0	0	+0.01	+0.01	+0.02	+0.03	+0.04	+0.05
20	+0.01	0	0	0	+0.02	+0.03	+0.04	+0.07	+0.07
25	0	0	0	+0.01	+0.03	+0.05	+0.06	+0.08	+0.11
30	+0.01	0	-0.01	+0.01	+0.04	+0.07	+0.08	+0.12	+0.14
35	+0.02	0	0	+0.01	+0.05	+0.09	+0.10	+0.15	+0.17
40	-0.01	0	-0.01	0	+0.07	+0.12	+0.13	+0.19	+0.21
45	+0.03	0	-0.01	+0.01	+0.09	+0.14	+0.17	+0.23	+0.25
50	—	0	-0.01	+0.01	+0.10	+0.17	+0.20	+0.27	+0.31
55	—	0	-0.02	+0.01	+0.12	+0.21	+0.25	+0.32	+0.36
60	—	0	-0.01	0	+0.14	+0.26	+0.29	+0.37	+0.43

Tablica ta okazuje, że istotnie, aż do -100° różnice Δ wahają się około zera, w granicach przypadkowych błędów. Dopiero poniżej tej temperatury stają się one systematycznymi i dochodzą 2 do 3% w najniższej temperaturze -212° . Przebieg tych różnic jest zresztą tak prawidłowy, że opłaca się znowu próba wyrażenia ich przez wzór empiryczny. Istotnie, utworzywszy iloczyn $v \cdot \Delta$, przekonamy się, że w temperaturze stałej zmienność ich przedstawia się jako funkcja liniowa gęstości, o współczynnikach zależnych od temperatury. Opierając się na tej uwadze możemy wyrazić prężność w stałej objętości następującym wzorem zupełnym:

$$(4) \quad p = p_0 (1 + \beta \cdot \theta) - \frac{l(\theta)}{v} - \frac{m(\theta)}{v^2}.$$



Zależność współczynników l i m od temperatury θ nie zdaje się być prostą. W kilku temperaturach znalazłem następujące ich wartości:

θ	$l(\theta)$	$m(\theta)$
—100°	prawie 0	prawie 0
—147°	0·0003	0·000034
—183°	0	0·000072
—190°	0·0003	0·000076
—205°	0·0017	0·000075
—212°	0·0008	0·000106

Nie należy zresztą przywiązywać do tych liczb zbyt wielkiego znaczenia, ani też opierać na nich jakich wniosków teoretycznych. Jest bowiem rzeczą zupełnie możliwą, iż prawidłowość przebiegu tych drobnych różnic Δ jest wytworem sztucznym; wprowadzonym przez proces wyrównania danych doświadczalnych, podczas gdy przebieg ich rzeczywisty jest ukryty pod błędami przypadkowymi i systematycznymi. Zaznaczę tylko, że w dawniejszych moich pracach nad powietrzem atmosferycznym ¹⁾ znalazłem zupełnie podobny przebieg tych różnic Δ .

§ 20. Równanie zasadnicze wodoru. Wyobraźmy sobie jednostkę objętości wodoru w stanie normalnym. Zgęszczajmy go, w stałej temperaturze 0°, dopóki nie otrzymamy gęstości $\frac{1}{v}$; prężność uzyska w tych warunkach wartość p_0 , daną przez równanie (2) § 12. Nakoniec, nie zmieniając już objętości (gęstości) ogrzejmy lub oziębijmy ten gaz od 0° do θ °. Prężność jego zmieni się, odpowiednio do wzoru (3) albo (4) ustępu poprzedzającego. Otrzymamy tedy, jako związek objętości, ciśnienia i temperatury wzór następujący:

$$p v = \left(0.999384 + \frac{0.0006154}{v} + \frac{0.000000706}{v^2} \right) \left\{ 1 + \left(0.0036612 + \frac{0.000000984}{v} \right) \cdot \theta \right\} - l(\theta) - \frac{m(\theta)}{v}.$$

Wzór ten streszcza w sobie wypadki moich pomiarów w granicach temperatur +100° do —212°, tudzież gęstości od 1 do 60-krotnej

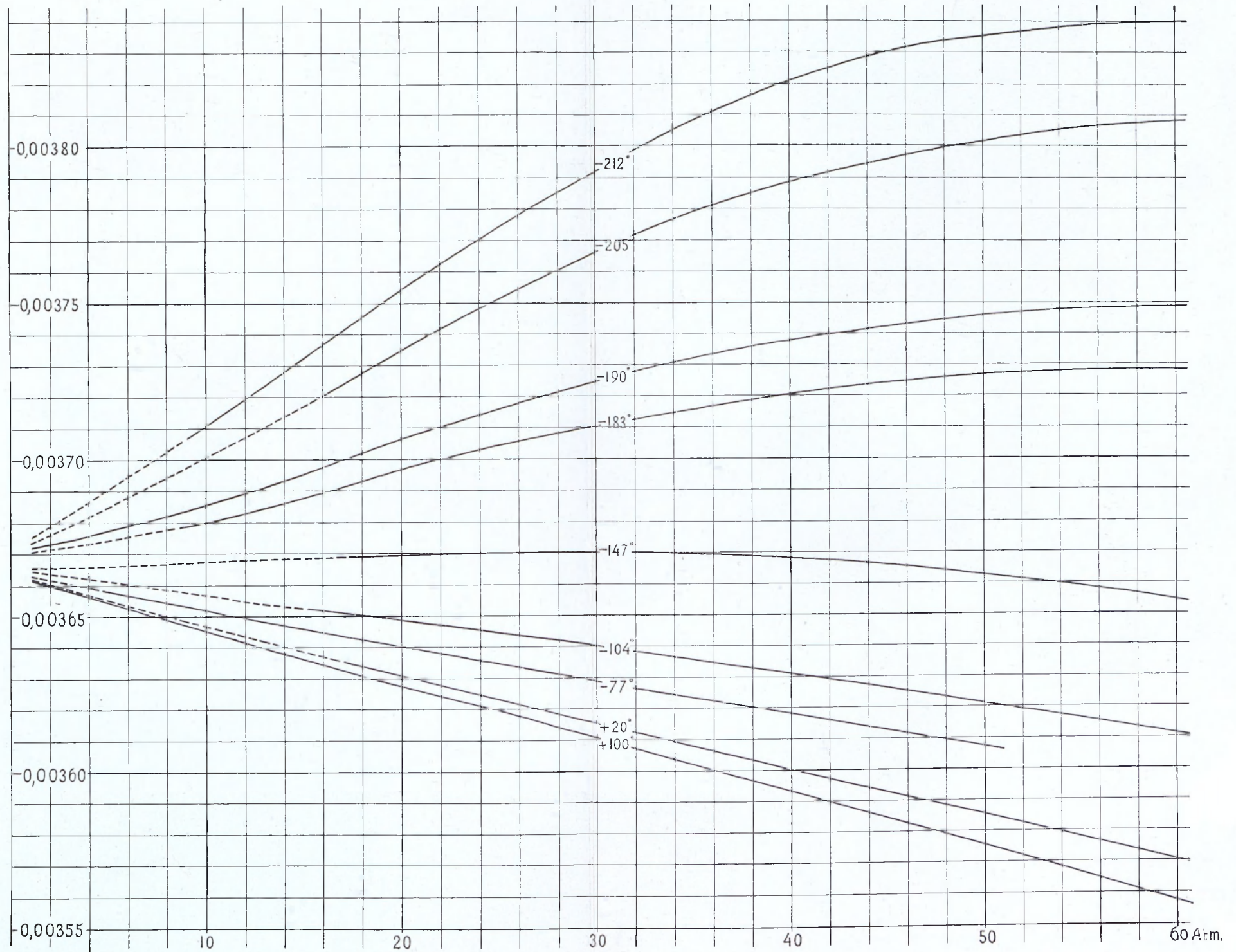
¹⁾ Rozprawy Akad. krak. XXXII, 1895.

gęstości normalnej. W temperaturach wyższych od -100° można przyjąć $l = 0$, $m = 0$.

Zbadanie doświadczalne isoterm, przeprowadzone w niniejszej pracy, nie daje jeszcze pełnego obrazu własności termodynamicznych wodoru. Należałoby je dopełnić jeszcze zbadaniem własności kalorymetrycznych, w podobny sposób, jak to uczyniłem w dawniejszych pracach moich nad powietrzem. W pierwszym rzędzie domagałoby się odpowiedzi nader ważne i zajmujące pytanie dotyczące się zjawiska Joulea i Kelvina w wodorze. Pierwszy krok pod tym względem uczynił już Olszewski w pięknej swej pracy nad inwersją tego zjawiska. Spodziewam się, że w przyszłości będę mógł przedstawić Akademii dalsze wiadomości o tym przedmiocie.

Zakład fizyczny Uniw. Jagiell. maj, 1905.





zmianach długości liniowych elementów podczas ruchu ciągłego układu materyalnych 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: Studya nad bromowaniem benzimidazoli (str. 324—391). — K. Zakrzewski: O oscylacji krążka w płynie lepkiem (str. 392—398). — Wl. Natanson: O funkcji dysypacyjnej płynów lepkich (str. 399—404). — Wl. Natanson: O odkształcaniu krążka plastyczno-lepkiego (str. 405—423). — St. Bądryński i K. Panek: O kwasie allokspyroteinowym prawidłowym składniku moczu ludzkiego (str. 424—432). — J. Załęski: Badania nad mezoporfiryną (str. 433—451). — S. Niementowski: O kwasie chloraldwuantranilowym (str. 452—456). — K. Olszewski: Przyrządy 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.

Ogólnego zbioru tom 43 A.

Br. Pawlewski: O działaniu chlorku tonylu na oksimy i własnościach kamferonitrylu (str. 1—7). — D. 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—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—106). — M. Smoluchowski: Przyczynek do teorii endosmozy elektrycznej i kilku zjawisk pokrewnych (str. 110—127). — R. Załoziecki: O nitrowaniu niżej wrzających frakcji 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). — Wl. Natanson: O zastosowaniu równań Lagrange'a w teorii tarcia wewnętrznego (str. 179—194). — Wl. Natanson: O stopniu przybliżenia pewnych równań w teorii tarcia wewnętrznego (str. 195—222). — St. Zaremba: O pewnem uogólnieniu klasycznej teorii tarcia wewnętrznego (str. 223—246). — St. Zaremba: O pewnem zagadnieniu hydrodynamiki będącem w związku ze zjawiskiem podwójnego załamania światła w cieczach odkształcanych i rozbiór pracy prof. Natansona o tym przedmiocie (str. 247—266). — Wl. Gorczyński: Badania nad przebiegiem rocznym insolacji (str. 267—350). — C. Russjan: Metoda Pfaffa kalkowania 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). — Wl. 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. Tolloczko: O szybkości rozpuszczania się ciał stałych (4 ryc.) (str. 440—481). — St. Zaremba: O pewnej postaci doskonałej 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). — 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 matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności.
Serya III. Tom 4. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 44 A.

K. Dziewoński: O fenylacenaftylmetanie, nowym węglowodorze aromatycznym (str. 1—11). — Wł. Natanson: O pewnej właściwości podwójnego załamania światła w cieczach odkształcanych, mogącej posłużyć do wyznaczania ich czasu zluźniania (3 ryc.) (str. 12—33). — I. Mościcki: Badania nad wytrzymałością dielektryków (9 ryc.) (str. 34—53). — I. Mościcki i M. Altenberg: O stratach dielektrycznych w kondensatorach pod wpływem działania prądów przemiennych (6 ryc.) (str. 54—75). — E. Bandrowski i A. Prokopeczko: O działaniu benzolu na azoksybenzol w obecności chlorku glinowego (str. 76—82). — K. Zakrzewski: O położeniu osi optycznych w cieczach odkształconych (2 ryc.) (str. 83—89). — K. Dziewoński: O budowie β -fenylacenaftylmetanu i jego pochodnych: kwasu β -benzyl-naftalowego i kwasu β -benzyl-naftalowego (str. 90—104). — T. Estreicher: O własnościach fizycznych tlenu w niskich temperaturach. Część I i II. (6 ryc.) (str. 105—132). — Wł. Natanson: Uwagi nad pracami prof. Zaremby, tyczącemi się teorii podwójnego załamania światła w cieczach odkształcanych (str. 133—143). — M. Smoluchowski: O powstawaniu żył podczas wypływu cieczy (7 ryc.) (str. 144—157). — T. Godlewski: O dysocjacji elektrolitów w roztworach alkoholowych (str. 158—196). — J. Hetper i L. Marchlewski: Studya nad barwikiem krwi (2 tabl.) (str. 197—204). — S. Opolski: Wpływ światła i ciepła na chlorowanie i bromowanie homologów tiofenu (str. 205—215). — J. Morozewicz: O bekelicie, cero-lantano-dydymo-krzemianie wapna (tabl. III) (str. 216—222). — L. Tochtermann: O działaniu chlorku tionylu na tiobenzamid (str. 223—228). — S. Niemczycki: Przyczynek do syntez zapomocą chlorku cynkowego (str. 229—232). — K. Kraft i K. Zakrzewski: Metoda wyznaczania kierunków głównych i stałych optycznych w przypadku podwójnego załamania, połączzonego ze skręceniem (6 ryc.) (str. 233—257). — J. Buraczewski i L. Marchlewski: Studya nad barwikiem krwi i chlorofilem (str. 258—262). — L. Marchlewski: Identyczność cholehematyny, bilipurpuryny i filoezytryny (str. 263—266).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności.
Serya III. Tom 5. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 45 A.

Treść zeszytu I i II.

S. Kępiński: Całkowanie równania $\frac{\partial^2 j}{\partial \xi^2} - \frac{1}{\xi} \frac{\partial j}{\partial t} = 0$ (str. 1—10). — S. Nientowski i M. Seifert: Nowe dwuchinolyle (str. 11—18). — S. Zaremba: Ogólne rozwiązanie zagadnienia Fouriera (str. 19—118). — T. Godlewski: Aktywność i jego produktu (4 ryc.) (str. 119—132). — S. Nientowski: Kondensacja kwasu antranilowego z benzoyloctanem etylowym (str. 133—144).

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.