

Józef Jerzy Boguski*).

O szybkości z jaką zachodzą przemiany chemiczne.

(„Kosmos” 1876 r. tom 1, str. 528 — 549, 575 — 587)

§ 1. Znane nam są dwa typy reakcyj chemicznych, różniące się wybitnie ze względu na cały swój przebieg. Jedna część przemian chemicznych dokonywa się momentalnie, chwilowo, w jednym mgnieniu oka, jeśli się tak wyrazić wolno; w innych zaś reakcyjach nader ważny udział przyjmuje czas, którego w rozmaitych razach musi bardzo wiele upłynąć, by dana przemiana doszła do pewnego stadyjum, nazywanego *końcem reakcyi*. Jako charakterystyczne przykłady pierwszego typu przytoczyć można rozkłady ciał wybuchowych, jak nitrogliceryny, chlorowców azotu, dwuazozwiązków, i t. p., podczas gdy drugi typ stanowi większość przemian, odbywających się zarówno w martwej, jak i w żywej przyrodzie: zacierzy czynią powolniej lub szybciej, zależnie od warunków; wieki upływają całe, zanim jakaś skała zwietrzeje; my sami nareszcie długo czekać musimy, zanim znajdą te wszystkie reakcje chemiczne, które warunkują zamianę pożywnych części pokarmu na substancję mięśni i tkanek.

Rzecz prosta, że każdy z powyżej przytoczonych typów reakcyj w inny i odmienny sposób badać należy. Badanie przemian zachodzą-

*) Uwaga. Przedmiot poruszany w niniejszej pracy wymagał nieodbitnie zastosowania do chemii rachunków wyższych. Ta okoliczność, w połączeniu ze świadomością, iż naturalistom mało jest znaną matematyka, skłoniła mnie do nader drobiazgowego, popularnego niemal wykładu w części matematycznej. Z analogicznych przyczyn i część chemiczną traktowałem drobiazgowo — pragnąc ją uprzystępnąć matematykom. Sądzę, iż przez to pracę tę szerzej rozpowszechnię, — a w obec tego ustąpić może, o ile mi się zdaje, zwyczaj utrzymywania prac naukowych na tem wysokiem stanowisku, na jakim się one dziś utrzymują w rocznikach nauki.

cych momentalnie, ograniczyć się musi na poznawaniu dwóch tylko stanów, a mianowicie bezpośrednio poprzedzającego zjawisko i bezpośrednio po niem następującego, o fazach przejściowych mowy nawet w tym razie być nie może, bo cały proces dokonywa się w czasie nieskończenie małym. Zupełnie inna jest postać rzeczy wówczas, gdy dana reakcja potrzebuje pewnego czasu na dojście do końca. W badaniach tego rodzaju nie dość jest ograniczyć się na poznaniu stanu początkowego i końcowego, lecz należy jeszcze z całą ścisłością zbadać wszystkie fazy oddzielające koniec od początku; — wówczas dopiero zbadamy reakcję, gdy żadna z faz przejściowych nie będzie przedstawiała dla nas najmniejszej wątpliwości.

By się wyrazić zrozumialej, objaśnię rzecz na przykładzie. Wiemy, że przy zanurzaniu cynku w kwas siarkowy wydziela się wodór i powstaje siarkan cynku, znamy dokładnie stosunek ilości rozpuszczonego cynku do ilości wydzielonego wodoru, wiemy że jeśli kwas będzie użytym w nadmiarze, to część jego zostanie niezmieniona, a cynk rozpuści się w całości i na odwrót; gdyby jednak zapytano, jak wiele potrzeba czasu na to, by tyle i tyle gramów cynku rozpuściło się w takiej i takiej ilości kwasu, to na tak postawioną kwestyję nauka nie daje nam dziś odpowiedzi, jak również nie objaśni nas ona o tem, ile cynku się rozpuściło, skoro od chwili jego zanurzenia w kwas upłynęło tyle i tyle czasu. Pod tym względem o wiele szczęśliwsi od chemików są fizycy: wiedzą oni, że ciało swobodnie puszczzone z danej wysokości uderzy o ziemię po upływie takiej a nie innej ilości czasu, wiedzą, jak daleko kamień będzie się znajdował od ziemi po upływie pierwszej, drugiej i t. d. sekundy, prędkość z jaką będzie biegł dla każdej chwili, jednym słowem o zjawisku wiedzą wszystko to, co o niem wiedzieć można, bo z całą dokładnością znają wszystkie fazy, w jakich znajduje się badany kamień od chwili rozpoczęcia biegu, aż do uderzenia o ziemię. Chemicy ograniczają się po dziś dzień na badaniu stanu początkowego i końcowego, i gdybyśmy zapragnęli przeprowadzić porównanie, to musielibyśmy przyznać, że chemik wiedząc, iż niepodparty przedmiot dolatuje do ziemi, uznałby zjawisko za zbadane, że nie zainteresowałoby go wcale pytanie, jaką drogą i w jakim czasie przedmiot ten dolatuje do ziemi, bo wiedząc, że niepodparty — spada, znałby już dokładnie stan początkowy i końcowy, a na badaniu tych dwóch stanów ogranicza się dziś olbrzymia większość badań chemicznych.

Ze względu na przytoczone okoliczności zamierzyłem przeprowadzić w tym przedmiocie szereg poszukiwań, przyczem zadanie zdefiniowałem sobie ściśle w sposób następujący:

Oznaczyć szybkość, z jaką przy reakcjach chemicznych powstają nowe związki (respective: z jaką nikną związki działające na się) i zba-

dać zależności, jakie istnieją (jeśli istnieją) pomiędzy wielkością tej szybkości a warunkami.

Ośmielam się sądzić, że rozwiązanie tego zadania da nam to właśnie, czego nie mamy, t. j. dokładną znajomość całego tego nieskończonego szeregu faz przejściowych, jakie oddzielają stan początkowy od stanu końcowego w badanej reakcji chemicznej.

Że potrzeba tego rodzaju badań czuć się już w chemii dawała, o tem można wnosić z tego faktu, iż w rocznikach chemicznych często napotykaemy zdania: „reakcja idzie bardzo szybko”, „reakcja dochodzi do końca po upływie takiego i takiego czasu”. Zdania jednak tego rodzaju były i są umieszczane jedynie tylko jako praktyczne wskazówki; na samą szybkość, z jaką zachodzą reakcje, tak małą zwracano uwagę, iż mimo skrzętne poszukiwania nie mogłem znaleźć ścisłej i wystarczającej definicji, odpowiadającej pojęciu: *szybkość* (prędkość) *reakcji chemicznej*. By więc nadal uniknąć dwuznaczności, zacznę od tego, co pragnę rozumieć pod powyższymi wyrazami, przyczem dla jasności przytaczać będę przykłady.

§ 2.

Każdej reakcji chemicznej towarzyszy powstawanie jakiegoś nowego ciała, nieistniejącego uprzednio w tem naczyniu, w którym zachodzi reakcja. Ilość tego ciała, powstająca w pewnym określonym przeciągu, czasu, zależy od bardzo wielu warunków, jako to: od wag atomowych działających na się, od ich ilości, od wielkości powierzchni zetknięcia, od temperatury, od obecności obcych ciał niedziałających i t. d., i t. d., zależy ona nareszcie i od wielkości tego przeciągu czasu, w jakim rozpatrujemy zachodzące zmiany. Oznaczmy sobie przez u tę ilość samego ciała, jaka powstaje w czasie t wówczas gdy reakcji towarzyszy cały szereg wyżej przytoczonych warunków, które oznaczmy sobie przez;

$$a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$$

Natura rzeczy jest tego rodzaju, iż po takim oznaczeniu powiedzieć możemy i musimy, że ilość u nowowydzielonego ciała jest funkcją $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, t$, czyli:

$$(1) \quad u = F(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, t)$$

w którym to równaniu ilości $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ i t są zmiennymi, niezależnymi, a u jest ich funkcją. Wziąwszy z równania (1) pierwszą pochodną względem czasu, t , otrzymamy:

$$(2) \quad \frac{du}{dt} = F'(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, t)$$

równanie (2). Wielkość wyrażoną przez to równanie nazywać będziemy szybkością reakcji chemicznej w ogólnem znaczeniu.

Doświadczenia nasze możemy prowadzić w ten sposób, że podczas całego ich trwania warunki $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$, będą stałymi i niezmiennymi. Te ustalone warunki oznaczmy przez:

$$A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$$

wówczas, na zasadzie (1), otrzymamy:

$$u = F'(A_1, A_2, A_3, \dots, A_n, t)$$

z kąd:

$$(3) \quad \frac{du}{dt} = F'(A_1, A_2, A_3, \dots, A_n, t)$$

Równanie (3) wyraża normalną prędkość reakcji przy normalnych warunkach $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ a więc:

$$(4) \quad \frac{du}{dt} = v = F'(A_1, A_2, A_3, \dots, A_n, t)$$

jeśli przez v oznaczmy w mowie będącą prędkość. Z równania (4) widzimy, że jest ona funkcją kilku ilości stałych, lecz dowolnych, które mogą się zmieniać w innem doświadczeniu i jednej zmiennej niezależnej, t. j. czasu t .

Znaleźć kształt funkcji u i $\frac{du}{dt}$, oto zadanie, jakie sobie postawiłem.

§ 3.

Przejdźmy do przykładu. Jeżeli zanurzymy cynk w kwas siarkowy, to ilość wodoru wydzielonego w czasie t zależeć będzie od wielu okoliczności i tak:

- | | |
|--|---------|
| 1. od wielkości powierzchni cynku | (A_1) |
| 2. od ilości kwasu | (A_2) |
| 3. od stężenia tegoż kwasu | (A_3) |
| 4. od temperatury | (A_4) |
| 5. od ilości obecnego w roztworze siarkanu cynku | (A_5) |
| 6. od ciśnienia | (A_6) |
| 7. od przeciągu czasu | $(t)^1$ |

Nie mamy najmniejszego prawa sądzić, że przy wszystkich siedmiu zupełnie jednakowych warunkach wydzielą się rozmaite ilości wodoru, przeciwnie: twierdzić możemy i musimy, że wydzielą się zupełnie jednakowe ilości wodoru, skoro tylko wszystkie warunki pozostaną jednakowymi. Utrzymując inaczej przyjęlibyśmy tem samem przypadkowość w przyrodzie; a więc na zasadzie równania (1) możemy napisać:

¹⁾ Wpływu warunków 5-go i 6-go na szybkość wydzielania się wodoru nie badałem wcale, nie wiem nawet, czy ten wpływ istnieje, chociaż co do 5-go mam już pewne wskazówki. Ostrożność nakazywała mi umieścić obie te wielkości w liczbie czynników wpływających na szybkość reakcji.

$$[H_2] = F(A_1, A_2, A_3, \dots, A_6, t)$$

jeżeli przez $[H_2]$ oznaczmy ilość wodoru wydzielonego w czasie t^2). Natura rzeczy jest tego rodzaju, że funkcja H_2 może mieć tylko jedną, zawsze dodatnią wartość przy danych wartościach na t i A_1, A_2, \dots, A_6 .

Wziąwszy pierwszą pochodną względem czasu t , otrzymamy:

$$(5) \quad \frac{d[H_2]}{dt} = F'(A_1, A_2, A_3, \dots, A_6, t) = V_{[H_2]}$$

równanie (5) wyrażające nam szybkość wydzielania się wodoru przy danych stałych warunkach $A_1, A_2, A_3, \dots, A_6$. Rzecz prosta, że szybkość wydzielania się wodoru będzie służyła za miarę szybkości całej reakcji pomiędzy cynkiem i kwasem siarkowym, gdyż danej ilości wydzielonego wodoru odpowiadają dane i równoważne ilości rozpuszczonego cynku, zubożonego kwasu i powstałego siarkanu cynku.

§ 4.

Z tego, cośmy przytoczyli w §§ 2 i 3 łatwo spostrzec można, że zadanie jest bardzo złożone. Z § 3 widzimy, że w wyrażenie na szybkość reakcji wchodzi wielkość powierzchni zetknięcia pomiędzy reagującymi ciałami $[A_1$ w równaniu (5)], gdy tymczasem w wielu bardzo razach o wielkości tej powierzchni nie możemy wyrobić sobie pojęcia. Tak na przykład, gdy powolnie reagują dwa roztwory lub dwa gazy, wówczas o wielkości tej powierzchni nie możemy robić nawet najmniejszych przypuszczeń. Rzecz więc prosta, że przy badaniu szybkości uciec się jedynie należy do działań zachodzących pomiędzy ciałami stałymi z jednej, a płynami z drugiej strony, w tych bowiem reakcjach wielkość powierzchni ciała stałego można zmierzyć i uczynić taką, jaka nam się podoba. Reakcyj tego rodzaju znamy bardzo wiele i większość ich zachodzi tak powolnie i czysto, iż badanie szybkości ich przebiegu jest zupełnie możliwem i łatwem pod względem techniki doświadczeń. Z tego więc względu rozpocząłem swe poszukiwania od badań nad szybkością działania kwasów na metale.

Warunki temperatury i ciśnienia można w pewnym szeregu doświadczeń uczynić stałymi, stężenie jednak kwasów zmienia się nieustannie w ciągu samej reakcji, w miarę tego jak się rozpuszcza metal a kwas

²⁾ W dalszym ciągu tej pracy wypadnie mi bardzo często mówić o ilościach rozmaitych związków chemicznych. Ilości te będę oznaczał przez formuły cząstek tychże związków ujęte w nawiasy. Tak np. H_2 oznacza nieokreślenie wodoru, lub jedną jego cząstkę, zaś $[H_2]$ oznaczać u mnie będzie pewną ściśle określoną ilość wodoru; tak samo:

CO_2 oznacza nieokreślenie dwutlenku węgla,
a $[CO_2]$ oznaczać będzie pewną ilość dwutlenku węgla i t. d.

zobojętnia. Z tego powodu najprzód trzeba się zająć rozwiązaniem pytania o wpływie stężenia kwasów na szybkość reakcji. Dopiero po rozwiązaniu tego pytania możliwem się staje zbadanie wpływu innych warunków na zajmującą nas szybkość. Poważam się sądzić, iż zdołałem rozwiązać to pytanie w całości i ta właśnie okoliczność zniewala mnie do publikowania niniejszej pracy — chociaż poszukiwania swe uważam za tylko co zaczęte — są one jednak już skończone, jeżeli zbadanie wpływu jednego czynnika na szybkość reakcji zechcemy uważać za zakończoną całość.

I.

O wpływie stężenia kwasów na szybkość reakcji chemicznych.

A) Cynk i kwas siarkowy.

§ 5.

Powierzchnia. Ilość wodoru, jaką wydzieli z kwasu metal zanurzony w ten kwas, zależy także między innemi i od wielkości powierzchni tegoż metalu. Jeśli przypuścimy, że blaszka metalowa w naszych doświadczeniach przedstawia na całej swej powierzchni jednorodną budowę cząsteczkową, to zarazem przyjąć musimy, że każda jednostka tej powierzchni przez ciąg całego doświadczenia wydzieliła pewną ilość wodoru, ściśle równą dla każdej z uważanych jednostek powierzchni. Powierzchnia więc dwa razy większa od danej wydzieli wodoru dwa razy więcej, trzy razy większa — trzy razy więcej i t. d., jeżeli tylko pozostałe warunki zostaną zrównane. Nie można więc porównywać ze sobą ilości wodoru wydzielonego przez powierzchnie nieznanej wielkości, lecz przeciwnie: *te tylko doświadczenia uważać możemy za mające znaczenie, w których niema najmniejszej wątpliwości co do wielkości powierzchni wydzielającej.* Z tego przeto względu cały szereg doświadczeń porównawczych należy prowadzić w ten sposób, by w każdym oddzielnem badaniu wielkość powierzchni była jednakową, lub przynajmniej dokładnie nam znaną. Zobaczymy w następstwie, że wypełnienie tego niezbędnego warunku odnośnie do metali jest zupełnie niemożliwem przy dzisiejszych naszych środkach badania.

§ 6.

Stężenie (koncentracja) roztworów kwasowych. Wspomnieliśmy już wyżej, że stężenie roztworu kwasowego zmienia się ustawicznie w ciągu jednego i tegoż samego doświadczenia, w miarę tego, jak kwas zostaje zużytym i że zbadanie zależności pomiędzy stężeniem kwasu a szybkością reakcji stanowi pytanie, które z samego początku rozstrzygnąć

należy. Z tego powodu musimy najprzód zająć się określeniem pojęcia: „stężenia roztworu”, gdyż po dziś dzień, o ile mi wiadomo, ścisłych przekonań w tej kwestyi nikt jeszcze nie zaznaczał.

Stężenie roztworu oznaczamy zwykle jego procentowością. Mówimy: 25% (dwudziestopięcio-procentowy) roztwór kwasu solnego, 15% roztwór chlorku wapnia i t. d. Ten sposób określania stężenia roztworów jest nadzwyczaj wygodny ze względów praktyki, nie ma jednak najmniejszej wartości naukowej, bo nie daje nam żadnego pojęcia o liczbie cząstek ciała rozpuszczonego, znajdujących się w jednostce objętości roztworu. Absolutnej wielkości tej liczby cząstek, które się znajdują w jednostce objętości roztworu, nie możemy wcale otrzymać, bo jest to ilość nieskończenie wielka, z łatwością jednak możemy wyznaczyć całe szeregi liczb odpowiadających danym roztworom i stojących do siebie w takim samym stosunku, w jakim znajdują się do siebie ilości cząstek, znajdujące się w jednostkach objętości tychże roztworów.

W tym celu zważmy, że waga roztworu (P) równa się iloczynowi z objętości (V) przez gęstość (D), t. j.:

$$P = VD$$

z tą

$$V = \frac{P}{D}$$

Jeśli objętość równa się jedności:

$$(1) \quad V = 1$$

to w takim razie:

$$(2) \quad P = D$$

to znaczy, że w jednej objętości danego roztworu znajduje się D wagowych części materii, t. j. rozpuszczalnika łącznie z ciałem rozpuszczonym. Rozbiór chemiczny danego roztworu wykazuje nam jego procentowość: $p\%$ co znaczy, że na 100 w. cz. roztworu znajduje się p w. cz. ciała rozpuszczonego, z tego wnioskujemy, że w jednej wagowej części roztworu znajduje się $\frac{p}{100}$ w. cz. ciała rozpuszczonego, a w D częściach roztworu ciała rozpuszczonego znajduje się:

$$(3) \quad D \frac{p}{100}$$

wagowych części.

Ponieważ D wagowych części roztworu zajmuje jednostkę objętości [na zasadzie równań (1) i (2)], więc wyrażenie (3) oznacza ilość ciała rozpuszczonego znajdującą się w jednostce objętości. Oznaczywszy przez

M wagę cząstki ciała rozpuszczonego i podzieliwszy przez to M wyrażenie (3) otrzymamy:

$$(4) \quad \frac{Dp}{100 M}$$

Wyrażenie (4) jest dla rozmaitych roztworów wielkością proporcjonalną do liczby cząstek znajdujących się w jednostce objętości tychże roztworów, wielkość więc daną przez równanie (4) nazywać będziemy stężeniem względnem danego roztworu.

§ 7.

Przytoczymy tu przykłady na stężenia roztworów, w celu wykazania, że roztwory jednakowej odsetkowości mogą mieć najzupełniej różne stężenia. Tak na przykład dwudziestopięcioprocentowy roztwór kwasu siarkowego przy temperaturze $15^{\circ}5$ C., ma gęstość 1,1792, waga cząstki $SO_4 H_2 = 98$, przeto na zasadzie wyrażenia (4) otrzymamy, że stężenie względne tego roztworu jest:

$$\frac{Dp}{100M} = \frac{1,1792 \times 0,25}{98} = 0,003008....$$

Dla dwudziestopięcioprocentowego roztworu kwasu solnego mamy:

$$\frac{Dp}{100 M} = \frac{1,1792 \times 0,2528}{36,5} = 0,0031011....$$

t. j. liczbę zupełnie odmienną

Dowiodę w następstwie, że przy badaniu szybkości, z jaką działają roztwory na ciała stałe nie ma potrzeby uciekać się do liczb danych przez formułę (4) i otrzymywanych przez dość żmudne liczenie, lecz że dosyć jest brać pod uwagę tę ilość wagową ciała rozpuszczonego, jaka znajduje się w tej objętości płynu, którą zamierzamy przyjąć za jednostkę. Jeśli za taką jednostkę przyjmimy objętość V , to w niej będzie się znajdowało (na zasadzie równania (3) z § 6) ciała rozpuszczonego y :

$$(1) \quad y = V \cdot D \frac{p}{100}$$

Wielkość daną przez równanie (1) nazywać będę *stężeniem bezwzględnem* i w dalszym ciągu oznaczać przez y .

Zanim przystąpię do szczegółowego opisu tej metody badań, która dała mi pierwsze zadawalniające wyniki na polu moich poszukiwań muszę przedstawić te wstępne doświadczenia, które aczkolwiek nie doprowadziły mnie do żadnych przekonań w poruszanem pytaniu, jednak wskazały drogę, jaką postępować należy. Sądzę, że przedstawwszy całą kwestyję w tym porządku, w jakim ona się rozwijała, uczynię wykład jaśniejszym, a o to właśnie bardzo mi chodzi, gdyż sam przedmiot jest dosyć zawiłym.

§ 8.

Cynk i kwas siarkowy. W celu urzeczywistnienia głównego warunku, wpływającego na pomyślność rezultatów, t. j. w celu posiadania w całym szeregu doświadczeń blaszki cynku, mającej jednakową powierzchnię, wstępne swe badania prowadziłem w sposób następujący, w pracowni chemii technicznej uniwersytetu Warszawskiego.

Blaszka cynku gruba około $1\frac{1}{2}$ milimetra, opilowana była starannie w prostokąt, a następnie wypolerowana szmirgłem Nr. 000, tak, by przedstawiała zwierciadlaną powierzchnię, na którejby śladów pilnika zauważyć nie można. Z drugiej strony przygotowano trzy roztwory kwasu siarkowego, stężenie których oznaczono dwoma sposobami, a mianowicie za pomocą mianowanego (kwasem szczawiowym) roztworu sody gryzącej i za pomocą tablicy Uhre'go, przez oznaczenie ciężaru gatunkowego, już to w piknometrze, już też na wagach Westphal'a.

Kwasy, zbadane obu temi sposobami co do swego stężenia do każdego badania brane były w stałej ilości, równej 150 CC. Rzeczona ilość kwasu wlewana była w krystalizator odpowiedniej wielkości, doprowadzaną do żądanej temperatury i w kwas tak umieszczony zanurzona była na czas pięciu minut wyżej opisana blaszka cynku zważona uprzednio (wagi fabryki Imme wyczuwały z łatwością $\frac{1}{10}$ miligramma).



W tej chwili po zanurzeniu blaszki, umieszczonej na szklanej pałeczce zgłętej odpowiednio, krystalizator przykrywano denkiem szklanem, w środku którego znajdował się otwór dla przepuszczenia pręcika. Przez czas całego doświadczenia blaszka była nieustannie obracana, w celu starannego mieszania płynu, dla otrzymania

jego jednorodności w całej masie. Czas obserwowany był na zegarku z igłą sekundową i co do jego oceniania mogę śmiało twierdzić, że omyłka nie przenosiła nigdy 3", co przy pięćminutowych doświadczeniach stanowiłoby $\frac{3}{60 \times 5} = 0,01$ mierzonej wielkości. Sądzę jednak,

że w rzeczywistości błąd ten był o wiele mniejszym.

Przed zanurzeniem cynku w kwas, obok krystalizatora, ustawiała się wielka parownica nastawiona wodą, w którą po dojściu zamierzonego czasu przenosiło się z całą możliwą prędkością blaszkę cynku, w celu

jaknajszybszego obmycia z przystającego do niej kwasu siarkowego. Blaszke tę przemywałem następnie wodą, suszyłem i ważyłem. Strata na wadze, oznaczała ilość rozpuszczonego cynku, z niej obliczałem ilość wydzielonego wodoru, w tem przypuszczeniu, że cynk jest chemicznie czysty, co jak wiadomo, miejsca nie ma, zamierzałem jednakże w razie otrzymania zadawalniających rezultatów analizować użyty cynk i wprowadzić do liczb odpowiednią poprawkę.

§ 9.

Szereg danych (siedmnaście) otrzymanych tą drogą, doprowadził mnie do następujących wniosków:

1. W szybkości wydzielania się wodoru przy działaniu kwasu siarkowego na blachę cynkową nie ma żadnej prawidłowości.

2. Ilość wodoru wydzielana przez każde następujące pięć minut jest większą od ilości wydzielanej przez poprzednie pięć minut to znaczy, że blaszka cynku w kwasie siarkowym wydzielą wodoru z początku mniej, a potem więcej.

Wniosek pierwszy uczyniłem na tej zasadzie, że jedna i ta sama blaszka przy najzupełniej jednakowych warunkach będąc przed każdym doświadczeniem z równą starannością polerowaną wydzielą rozmaite ilości wodoru w jednakowych czasach i w jednakowych kwasach.

Tak np doświadczenia 5, 6 i 7 dały:

Nr. do świadczania	Ciężar gatunkowy kwasu przy 10 R.	Ilość użytego kwasu w C. C.	Kwas zawierał SO ₄ H ₂	Czas trwania reakcji	Ilość rozpuszczonego cynku	Temperatura
5	1,1134	140	16,17%	5'	0,8161	17°—17°,5
6	1,1134	140	16,17%	5'	0,6532	16°,5—18°
7	1 1134	140	16,17%	5'	0,4730	17°,2—19°,2

Do każdego z trzech powyższych doświadczeń dokładałem równej staranności, liczby zaś otrzymane są tak różne, iż różnic tych w żaden sposób nie można przypisać błędom obserwacji. W naturze więc rzeczy spoczywać musi przyczyna tego rodzaju niezgodności. Rzeczywiście, prosty rzut oka na blaszkę wyjętą z kwasu po każdym doświadczeniu objaśnia całe zjawisko. Blaszka wyjęta jest nagryzioną przez kwas, nierówną, a co więcej, po każdym doświadczeniu przedstawia się inaczej, rozmaite nawet części powierzchni inne przedstawiają własności. I tak, jedna strona była jakby zadziorowatą, co się ujawniało tą okolicznością, iż w jednym kierunku można ją było z łatwością gładzić jedwabiem, podczas gdy w drugim jedwab zaczepiał się i szedł z pewnym oporem. Gdy tak się przedstawiała jedna strona blaszki, drugą można

było gładzić z łatwością we wszystkich kierunkach, lecz za to widniały na niej ciemne plamy na nieco jaśniejszem tle.

Powyższe okoliczności, łącznie z otrzymanym szeregiem liczb doprowadziły mnie do przekonania, że blacha cynkowa nie przedstawia w całej masie jednolitego utkania, że powierzchnia jej w ciągu doświadczenia zmienia się w skutek powstawania zagłębień i wypukłości, że nareszcie to powiększanie się powierzchni postępuje nieprawidłowo, zależnie od własności utkania samej blachy. To zjawisko, że jedna powierzchnia blachy przedstawiała prawie zawsze inne własności w dotknięciu i na oko niż druga, łatwem jest do pojęcia skoro przyjmiemy pod uwagę tę okoliczność, że blachę cynkową przygotowują przez przepuszczanie między dwoma walcami, z których jeden tylko bywa ogrzewanym. Ta różnica warunków temperatury, w jakich się znajduje każda powierzchnia w chwili walcowania, wywołuje prawdopodobnie i te różnice we własnościach powierzchni, jakie zdołałem zauważyć.

§ 10.

Tego rodzaju rezultaty skłoniły mnie do zaniechania dalszych poszukiwań nad cynkiem i kwasem siarkowym. Uciekanie się do innych kwasów można było już *à priori* osądzić za niewłaściwe. Mimo to, dla ostatecznego przekonania się czy cynk może posłużyć do jakiegokolwiek rozjaśnienia kwestyi zrobiłem jeszcze z nim i z kwasem solnym kilka doświadczeń. Rezultaty w tym razie były nie lepsze. Taki stan rzeczy nakazywał szukać ciała, któreby nie zmieniało własności fizycznych swej powierzchni pod wpływem działania roztworów chemicznych, a któreby mimo to wchodziły z nim w reakcyę. Ciałem takim jest płynna rtęć metaliczna, lecz badania nad nią przedstawiają tyle technicznych trudności, leżących w charakterze reakcyi, jakim ona ulega, iż na użycie jej do doświadczeń nie mogłem się zdecydować. Pozostawało mi więc jedynie szukanie takiego ciała, któreby posiadało żądane własności powierzchni. Przy braku odnośnych danych w literaturze trzeba było robić próby samemu. Przeprowadziłem je nad glinem i kadmem.

Glin kupiony w składzie IMci Pana Mrozowskiego był wprawdzie metalicznym na powierzchni, wewnątrz jednak zawierał rozmaite nieczystości, podobne do płasku, gliny, lub czegoś podobnego. Mimo to, zanurzałem go w kwas solny, i obserwowałem, że powierzchnia jego zmienia się jeszcze więcej i nieprawidłowiej niż u cynku. Porzuciłem glin — przeszedłem do kadmu. Tu znów sprawa przedstawiała się zupełnie inaczej, niż przy glinie. Kadm był chemicznie czysty, kwasy nań nie działały wcale. Zresztą kadm, którego miałem około pięciu funtów, znajdował się w laskach, z których blachy sam bym nie był w stanie zrobić, i zrobienie której nie wiedziałem komu polecić. Przychodził mi na myśl

sód metaliczny. Pamiętałem dobrze tę okoliczność, iż nie tracił on wcale połysku metalicznego, gdy m zeń przygotowywałem amylan sodu. Byłem już blizki rozpoczęcia badań nad tą reakcją, przyczem miałem zamiar rozpuszczać alkohol amyłowy w suchym benzolu. Okazało się jednak, że istnieje ciało, odpowiadające wszystkim moim wymaganiom co do własności powierzchni. Ciałem tem jest marmur karraryjski.

§ 11.

Ponieważ wszystkie wnioski z moich doświadczeń opierają się na tym zasadniczym fakcie, iż powierzchnia marmuru karraryjskiego raz dostatecznie zgryziona przez kwas, nie ulega już przy dalszem działaniu kwasu żadnej zmianie, przeto muszę na tę właśnie okoliczność najbaczniejszą zwrócić uwagę, by o prawdzie tego podstawowego faktu zupełnie czytelnika przekonać.

Z marmuru karraryjskiego wypilowałem cztery blaszki: N-ra 1, 2, 3 i 4. Blaszke Nr. 1, po starannem opilowaniu w równoległością prostokątną, zanurzałem na parę minut w średnio stężony kwas solny, aby powierzchni jej nadać przed rozpoczęciem ilościowych badań te własności, jakie posiadać będzie w samej chwili badań. Po wyjęciu z kwasu blaszkę tę mierzyłem. Powierzchnia jej równała się 68,6566 centymetrom kwadratowym. Po zważeniu zanurzyłem ją na 5' w 568,8 centymetrów sześciennych kwasu solnego¹⁾, którego stężenie bezwzględne (t. j. wielkość oznaczona przez y , patrz § 7) było równem 6,828271. Przez czas 5' przy temperaturze 21°,05 do 21°,38 rozpuściło się marmuru 2,1086 gr. (Dośw. 1).

Po tej obserwacji blaszka znowu została zanurzona w mocny kwas na parę minut, wyjęta, osuszona, zważona i poddana nowej obserwacji (Dośw. 2). Położenie blaszki w mocny kwas przed drugą obserwacją miało na celu wywołanie jak największego zgryzienia jej powierzchni, a więc jej powiększania, gdyby takowe zachodziło.

Obserwacja druga (Dośw. 2) przy temp. 20°,90—21°,13 i przy tej samej ilości kwasu (568,8 CC) o tem samem stężeniu (7,828271) dała rezultat zadawalniający: rozpuściło się marmuru 2,0462 grm. t. j. mniej niż w doświadczeniu pierwszym. Gdyby przez ciąg doświadczenia pierwszego i przez ciąg zanurzenia w mocny kwas blaszka zwiększyła swą powierzchnię, to doświadczenie drugie dałoby nam większą ilość rozpuszczonego marmuru aniżeli pierwsze. Tymczasem rezultat jest wprost przeciwny, marmuru rozpuściło się nieco mniej, niż w doświadczeniu pierwszym, —

¹⁾ Objętość kwasu w tem doświadczeniu użyta, t. j. 568,8 CC jest to objętość, która gdyby była sześcianną, miałaby za bok kwadrat równy co do powierzchni 68,6566 C. kwadratowym, t. j. blaszce marmuru. Przy takim zastosowaniu ilości użytego kwasu do wielkości powierzchni blaszki twierdzić możemy, że jednostka powierzchni została zanurzona w jednostkę objętości. Zresztą patrz niżej.

tak też i być powinno, bo dośw. 2 odbywało się przy nieco niższej temperaturze, a i blaszka musiała cokolwiek zmniejszyć swą powierzchnię, gdyż jej wymiary, w skutek rozpuszczenia się marmuru musiały się zmniejszyć.

W całym szeregu doświadczeń nie mogę znaleźć dwóch takich któreby dowodziły, że powierzchnia się zwiększa, przeciwnie — wszystkie przemawiają za jej zmniejszaniem się, a zmniejszanie to wówczas tylko może być objaśnionem, gdy stanowczo przyjmiemy, że stopień zgryzienia powierzchni pozostaje niezmiennym.

Oprócz przytoczonych dowodów na potwierdzenie powyższych wniosków przytoczę jeszcze inny, mniej co prawda ścisły, lecz mimo to przekonujący. Oto powierzchni blaszki Nr. 1 nie można było na oko odróżnić od powierzchni blaszki Nr. 2, chociaż Nr. 1 straciła już 21,82 grm. ze swej pierwotnej wagi, a Nr. 2 tylko 1,85. Takie samo zjawisko obserwowałem i pomiędzy pozostałymi blaszkami.

Dziwnym się może zdawać cały ten fakt, dziwnem się może wydawać, że marmur karraryjski z krystaliczną budową jest więcej jednolitym w swej massie niż cynk i glin. Na tem większą zasługuje to uwagę, że względu na to, iż zupełnie czysty szpat islandzki zmienia swą powierzchnię w czasie działania nań kwasów w bardzo wysokim stopniu (moje obserwacje). Mimo to, na zasadzie przytoczonych dowodów, równie jak i na zasadzie tych, które w dalszym ciągu dać zamierzam, ośmielałem się twierdzić stanowczo, iż marmur karraryjski, w tych przynajmniej okazach, które ja posiadam, nie zwiększa swej powierzchni przy działaniu nań kwasów i że w przebiegu reakcyi nie jest przezeń maskowaną w tak wysokim stopniu, jak przez cynk ta prawidłowość, o istnieniu której nie podobna jest wątpić.

Zanim przystąpię do opisu poszukiwań przeprowadzonych nad marmurem karraryjskim i kwasem solnym, muszę przytoczyć te poglądy teoretyczne, które skłoniły mnie do zajęcia się poruszoną kwestyją i dla sprawdzenia których przedsiębrałem doświadczenia.

§ 12.

Pierwsze przypuszczenie. Wyobraźmy sobie jedną objętość roztworu kwasu solnego i przypuśćmy że w niej znajduje się y wagowych części gazowego chlorowodoru. Jeśli w ten roztwór zanurzymy blaszkę marmuru, to rzecz prosta, że będzie się wydzieliał kwas węglowy i to tem szybciej, im y będzie większe — tak nas przynajmniej uczy codzienne doświadczenie. Chodzi o znalezienie zależności pomiędzy wielkością y a ilością kwasu węglowego $[CO_2]$ wydzielonego w pewnym określonym czasie t .

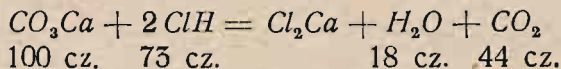
Gdyby y mogło pozostać niezmiennem przez ciąg jednego doświadczenia, to w takim razie należałoby tylko zrobić kilka obserwacji, by się przekonać, w jakiej zależności od y stoi $[CO_2]$ ¹⁾. Lecz y nieustannie się zmienia i to w taki sposób, że gdy się wydzieli 44 cz. kwasu węglowego, to w tejże chwili obojętnieje 73 cz. kwasu solnego. Mimo to śmiało przypuścić możemy, że przez nieskończenie mały przeciąg czasu, który oznaczmy przez dt , — y pozostaje niezmiennem. W tym nieskończenie małym czasie dt wydzieliła się nieskończenie mała ilość kwasu węglowego, którą oznaczmy sobie przez $d[CO_2]$; ona to właśnie zależy od y .

Najprostsze przypuszczenie, jakie w tej kwestji można zrobić, jest to, że $d[CO_2]$ jest proporcjonalnem do y . Tego rodzaju przypuszczenie skłania nas do napisania równania:

$$(1) \quad d[CO_2] = kydt$$

w którym k jest właśnie współczynnikiem proporcjonalności, mającym się wyznaczyć. Równanie (1) jest równaniem różniczkowem, daje nam ono zależność istniejącą między nieskończenie małą ilością wydzielonego kwasu węglowego i stężeniem kwasu solnego, lecz ztąd nie możemy jeszcze wcale wnioskować o zależności między oznaczoną, skończoną ilością CO_2 , a stężeniem ClH . By tę zależność otrzymać, należy równanie (1) zcałkować, gdyż całkowanie jest to takie działanie matematyczne, za pomocą którego z zależności danych pomiędzy nieskończenie małymi ilościami, można przejść do zależności między temi ilościami, gdy one wzrosną do wielkości skończonych, które mierzyć można.

Aby równanie (1) zcałkować, zważmy, że wedle wzoru:



44 em częściom wytworzonego kwasu węglowego, odpowiada 73 części zniszczonego kwasu solnego, co z uwagą na znaki można napisać

$$\begin{array}{l} 73[CO_2] = - 44[ClH] \\ \text{albo:} \quad 73[CO_2] = - 44 y \\ \text{czyli:} \quad [CO_2] = - \frac{44}{73} y \end{array}$$

różniczkując:

$$(2) \quad d[CO_2] = - \frac{44}{73} dy$$

Podstawivszy w równanie (1) zamiast $d[CO_2]$ jego wartość z równania (2) otrzymamy:

$$\begin{array}{l} - \frac{44}{73} dy = kydt \\ \text{albo:} \quad dy = - \frac{73}{44} kydt \\ \text{czyli:} \quad (3) \quad \frac{dy}{y} = - \frac{73}{44} kdt \end{array}$$

¹⁾ Patrz przypisek na str. 532.

Równanie (3) już można z łatwością całkować. Załóżmy sobie, że w początku reakcji (w chwili zanurzania marmuru) y było równem jakiejś szczególnej wartości y_0 i że po upływie czasu t zamieniło się ono na y_t . Weźmy z równania (3) tak zwaną całkę, oznaczoną w granicach od y_0 do y_t :

$$\int_{y_0}^{y_t} \frac{dy}{y} = - \frac{73}{44} k \int_0^t dt$$

całkując otrzymamy:

$$\begin{aligned} (4) \quad & \log. \text{ nat} \quad \frac{y_t}{y_0} = - \frac{73}{44} kt \\ & \text{czyli:} \quad \frac{y_t}{y_0} = e^{- \frac{73}{44} kt} \\ & \text{ztąd:} \quad - \frac{73}{44} kt \\ (5) \quad & y_t = y_0 e^{- \frac{73}{44} kt} \end{aligned}$$

W równaniu (1) zamiast y podstawmy wartość na y_t z równania (5) należy to uczynić, bo właśnie y_t jest wartością ogólną na y w funkcji czasu i początkowego stężenia y_0 ; — w takim razie otrzymamy:

$$d[CO_2] = ky_0 e^{- \frac{73}{44} kt}$$

całkując w odpowiednich granicach:

$$\int_0^{[CO_2]} d[CO_2] = \frac{44}{73} ky_0 \int_0^t e^{- \frac{73}{44} kt} dt$$

i wypełniając działanie, otrzymujemy:

$$(6) \quad [CO_2] = \frac{73}{44} (y_0 - y_0 e^{- \frac{73}{44} kt})$$

Równanie (6) daje nam wartość na ilość wydzielonego kwasu węglowego przez czas t , wówczas gdy początkowa koncentracja jest równą y_0 . Można więc równanie to sprawdzić, przeprowadzając szereg doświadczeń, w którychby i y i t zmieniały się rozmaicie. Jeżeli dla całego szeregu doświadczeń równanie (6) da nam liczby równe tym, jakie znajdujemy w rzeczy samej przy badaniach, to w takim razie zasadnicze nasze przypuszczenie, wyrażone w równaniu (1) jest słusznem. Zważmy przytem, że w wyrażeniu (6) znajduje się ilość stała k . Nazwijmy ją współczynnikiem szybkości reakcji. Współczynnik ten dla wszelkich czasów i dla wszelkich stężeń powinien być ilością stałą, je-

żeli tylko przypuszczenie (1) jest słusznem. Możemy więc oznaczać wartość współczynnika k z każdego oddzielnego doświadczenia, bo na zasadzie równania (4) mamy:

$$\log. \text{ nat } y_t - \log. \text{ nat } y_0 = -\frac{73}{44} kt$$

Zmieniając znaki:

$$\frac{73}{44} kt = \log. \text{ nat. } y_0 - \log. \text{ nat } y_t$$

czyli: $k = \frac{44}{73} \times \frac{1}{t} (\log \text{ nat } y_0 - \log. \text{ nat } y_t)$

albo inaczej:

$$(7) \quad k = \frac{44}{73} \times \frac{1}{M} \times \frac{1}{t} (\log. \text{ vulg. } y_0 - \log. \text{ vulg. } y_t)$$

Rozpatrując prawą stronę równania (7), widzimy, że weń oprócz ilości stałych: $\frac{44}{73}$ i $\frac{1}{M}$, wchodzi trzy ilości zmienne, a mianowicie y_0 , y_t i t . Z nich

y_0 — oznacza stężenie bezwzględne kwasu w chwili zanurzania weń marmuru

y_t — oznacza stężenie bezwzględne kwasu w chwili wyjmowania zeń marmuru

t — oznacza przeciąg czasu jaki upłynął od chwili zanurzenia do chwili wyjęcia marmuru.

Wszystkie te trzy wielkości możemy zmierzyć w czasie doświadczenia, a więc i znaleźć wartość na k . Jeżeli k otrzymane z różnych doświadczeń okaże się rzeczywiście ilością stałą, to rzecz prosta, że przypuszczenie, które nas skłoniło do napisania równania (1) jest słusznem.

Mimo to, że do doświadczeń z cynkiem żadnej nie można przywiązywać wagi (na zasadzie tego, cośmy przytoczyli w §. 9) została obliczoną wartość na k dla cynku i kwasu siarkowego z doświadczeń 2-go, 3-go i 4-go. Rezultat otrzymany jest taki: ¹⁾

Rezultat ten przekonywa, że przypuszczenie nasze nie sprawdza się dla reakcy pomiędzy cynkiem i kwasem siarkowym. Ilość 49 Mtk.

Nr. dośw.	Użyto płynu	Płyn zawierał	Gęstość płynu	Czas trwania	Temperatura	Rozpuściło się cynku	49 Mtk ²⁾
2	130—	8,9%	1,0625	—5'—	17°—18°	0,1529	0,0057977
3	130—	12,8%	1,0885	—5'—	16° 17' 7"	0,4265	0,0096552
4	130—	16,17%	1,1134	—5'—	—17°—	0,8161	0,0195637

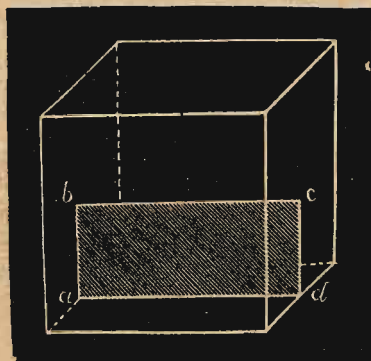
¹⁾ Z obliczeń W-go Pana A. Zdziarskiego, Magistra Astronomji Inżyniera.

²⁾ Liczba 49 dla cynku i kwasu siarkowego, zastępuje liczbę $\frac{73}{44}$ dla marmuru i kwasu solnego.

która przy jednakowym czasie t , zgodnie z naszym przypuszczeniem, powinna być ilością stałą, — okazuje się ilością zmienną. Było to do przewidzenia. Przytoczyliśmy już wyżej fakta, dowodzące, że przy działaniu kwasów na cynk, wielkość powierzchni, wydzielającej zmienia się bardzo znacznie i zupełnie nieprawidłowo — żadnej więc zgodności z jakąkolwiek bądź teorią po tej reakcyi spodziewać się nie można.

§ 13.

Drugie przypuszczenie. W czasie gdy rozpoczynał swoje poszukiwania pierwsze przypuszczenie miało dla mnie wartość tylko ze względu na tę wielką prostotę, jaką przedstawia. W rzeczy samej nie spodziewałem się wcale, by ono kiedykolwiek sprawdzić się mogło, a to z następujących powodów:



Wyobraźmy sobie sześcienną jednostkę objętości kwasu, którego stężenie bezwzględne jest y . Przypuśćmy, że w kwas ten zanurzona jest jednostka wydzielającej powierzchni, a więc prostokąt $abcd$ (fig. 2), którego jeden bok równa się krawędzi sześciannu, a drugi połowie tejże krawędzi. Suma powierzchni z obu stron tego prostokąta, będzie oczywiście równa jedności.

Przypuszczenie pierwsze głosi, że ilość gazu wydzielonego w nieskończenie małym czasie, jest proporcjonalną do stężenia bezwzględnego, jakie *czas* w tymże czasie posiada, a więc jest proporcjonalną do ilości wszystkich cząstek, znajdujących się w uważanej jednostce objętości. Tego rodzaju przypuszczenie pociąga za sobą wniosek, że cząstki kwasu, znajdujące się na pewnej znacznej odległości od powierzchni wydzielającej, okazują wpływ na ilość gazu wydzielonego w nieskończenie małym czasie, gdyż od ilości *wszystkich* cząstek, a więc bliskich i dalekich od powierzchni wydzielającej, zależy ilość wydzielonego gazu. Sprzeciwia się to zasadniczemu pojęciu, że działanie chemiczne zachodzić może tylko między cząstkami ciał, stykającymi się bezpośrednio i nie znajduje usprawiedliwienia w mechanice płynów, cząstkom których dzisiejsze teoryje nie przypisują, tak jak gazom, szybkiego ruchu postępowego. Powodowany temi uwagami, małą z początku zwracałem uwagę na przypuszczenie I-e, a natomiast przywiązałem się szczerze do przypuszczenia drugiego, które jak to zobaczymy, nie doprowadza nas do podobnych sprzeczności.

Powiedzieliśmy, że w naszej jednostce znajduje się y cząstek wodoru kwasowego, na jednostce więc liniowej cząstek tych będzie:

$$\sqrt[3]{y} = y^{1/3}$$

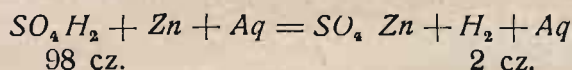
a na jednostce powierzchni znajdować się ich będzie

$$\left(\sqrt[3]{y}\right)^2 = y^{2/3}$$

Przypuśćmy, że ilość gazu (wodoru) wydzielona przez jednostkę powierzchni w nieskończenie małym czasie dt , jest proporcjonalną właśnie do tej ilości cząstek, która pada na jednostkę powierzchni. To nam daje równanie różniczkowe:

$$(1) \quad d[H_2] = ky^{2/3} dt$$

Uważne rozpatrywanie formuły chemicznej:



doprowadza nas do równania:

$$-2 [SO_4 H_2] = 98 [H_2]$$

które różniczkując otrzymujemy:

$$-2 d[SO_4 H_2] = 98 d[H_2]$$

czyli inaczej:

$$-2dy = 98 d[H_2]$$

albo:

$$(2) \quad -dy = 49 d[H_2] = 49 d(y^{1/3})$$

Kombinując równania (2) i (1) otrzymujemy:

$$dy = -49ky^{2/3} dt$$

Całka oznaczona od y_0 do y_t , przyczem t zmienia się od 0 do t , będzie:

$$\int_{y_0}^{y_t} y^{-2/3} dy = -49k \int_0^t dt$$

wykonawszy działanie i zmieniawszy znaki otrzymamy:

$$(3) \quad 3y_0^{1/3} - 3y_t^{1/3} = 49kt$$

$$\text{Ztąd} \quad y_t^{1/3}$$

$$(4) \quad y_t = (y_0 - 49/3 kt)^3$$

Podstawivszy w równanie (1) zamiast y wartość na y_t z równania (4) otrzymamy:

$$d[H_2] = k [(y_0^{1/3} - \frac{49}{3} kt)^3]^{2/3} dt$$

albo:

$$d[H_2] = k (y_0^{1/3} - \frac{49}{3} kt)^2 dt$$

czyli, całkując w odpowiednich granicach:

$$\int_0^{[H_2]} d[H_2] = k \int_0^t (y_0^{1/3} - \frac{49}{3} kt)^2 dt$$

otrzymujemy:

$$(5) \quad [H_2] = y_0 - \frac{(y_0^{1/3} - \frac{49}{3} kt)^3}{49}$$

Z równania (3) wyznaczamy k

$$k = \frac{3(y_0^{1/3} - y_t^{1/3})}{49t}$$

Sposób przekonania się, czy to drugie przypuszczenie jest słusznem, jest taki sam, jak i dla pierwszego przypuszczenia. Jeżeli wartość na k , oznaczona dla rozmaitych doświadczeń, okaże się ilością stałą, sprawdzającą we wszystkich razach równanie (5), to w takim razie będziemy mieli zupełne prawo twierdzić, że przypuszczenie nasze jest słusznem.

2-ie, 3-ie i 4-te doświadczenie z cynkiem i $SO_4 H_2$ dają na k wartości następujące¹⁾

Nr. doświad.	Wartość $\frac{49}{3} kt$	t.
2-e	0,012	5'
3-e	0,026	5'
4-e	0,046	5'

Widzimy więc, że dane, zebrane na reakcyi pomiędzy cynkiem i kwasem siarkowym nie stwierdzają ani pierwszego ani drugiego przypuszczenia.

¹⁾ Z obliczeń A. Zdziarskiego.

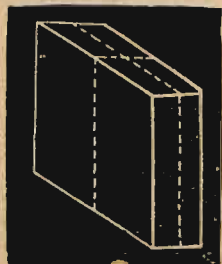
Ponieważ wszystkie dane, zebrane w znacznej liczbie na reakcyi pomiędzy marmurem i kwasem solnym odpowiadają w zupełności jednemu z powyżej przytoczonych przypuszczeń, przeto uważam za niezbędną dać szczegółowy opis całej metody badań, przeprowadzonych nad tą reakcyą w pracowni chemii ogólnej Uniwersytetu Petersburgskiego. Tutaj także winienem złożyć podziękowanie tym z kolegów, którzy chętnym udzieleniem mi potrzebnych materyjałów i przyrządów, jako też osobistą pomocą wiele mi w tej pracy pomogli. Najwięcej zawdzięczam tu Panu A. Zdziarskiemu, magistrowi astronomji, który łaskawie przejrzeć raczył matematyczną część tej rozprawy, co dla mnie, jako nie zajmującego się [specjalnie matematyką, było nader ważnem i pożądanem.

B) Marmur i kwas solny.

§ 14.

Przygotowanie i wybór blaszek. Wspomnieliśmy już niejednokrotnie, że te tylko doświadczenia możemy uważać za stanowcze w których niema wątpliwości tak co do tego, że powierzchnia wydzielająca nie zwiększa się wskutek zgryzienia przez kwas, jak i co do tego, że przedstawia ona na wszystkich punktach zupełnie jednakowe własności. W § 11 dowiedliśmy, że własności takie posiada powierzchnia marmuru karraryjskiego, zgryziona już do pewnego stopnia przez kwas. Aby jednak doświadczenia dały nam rezultaty takie, jak te, które przytoczyliśmy w § 11 trzeba wypełnić cały szereg warunków, które ja starałem się urzeczywistnić w sposób następujący:

Okazy marmuru karraryjskiego (sprowadzone do Instytutu Botanicznego Uniwersytetu Petersburgskiego w celu badania nagryzającego działania korzeni), jakie ja miałem do rozporządzenia, przedstawiały postać blaszek kwadratowych (78 milimetrów kwadrat), grubych na 18 milimetrów i wypolerowanych tylko na jednej powierzchni wielkiego kwadratu. Blaszkę tę przed użyciem rozpatrywane były starannie gołem okiem i zapomocą lupy; te z nich brane były do doświadczeń które zdawały się być najjednorodniejszymi. Przy tej okoliczności nadmienić muszę, że rozpatrywanie gołem okiem z pewnej dość znacznej odległości (dla zdolności akomodacyjnych mego oka 45 — 48 centymetrów) blaszek, zmoczonych uprzednio wodą destylowaną, było o wiele więcej pouczajacem niż rozpatrywanie za pomocą lupy, przy którym spostrzedz można te tylko nieznaczne nierówności powierzchni, które nie sięgają głęboko, podczas



gdy gołem okiem najlżejsze różnice w zabarwieniu blaszki zmoczonej łatwo spostrzedz można na wspomnianej odległości. Różnice te w zabarwieniu wskazują już poniekąd na niejednorodność blaszki, wszystkie więc okazy, na których widniały najlżejsze żyłki lub plamy, wykluczone były z badań. Blaszki przedstawiające najzupełniejszą jednorodność rozpiłowywane były cienką piłką stalową na cztery części, w kierunkach wskazanych linjami kropkowanymi na figurze. Powierzchnie w ten sposób odpilowanych blaszek są zwykle nierówne, noszą ślady pochodzenia piłki i nigdy prawie nie mają kątów prostych. Z całą starannością doprowadza się je pilnikiem do prawidłowej prostokątnej formy, przyczem należy używać pilnika z nacięciami o ile można najdrobniejszymi. Nader ważny wpływ na pomyślność rezultatów okazuje dokładność w otrzymaniu kątów prostych, należy więc opilowania dopóty nie uważać za skończone, dopóki wszystkie kąty nie będą proste. Ja mierzyłem je za pomocą zwykłego stalowego winkla. Ponieważ marmur odpryskuje na krawędziach blaszki przy pilowaniu wielkich jej powierzchni, przeto powierzchnie boczne należy pod koniec delikatnie wyrównać, za pomocą małego płaskiego zegarmistrzowskiego pilnika, tak, aby w końcu krawędzie blaszki były ostre.

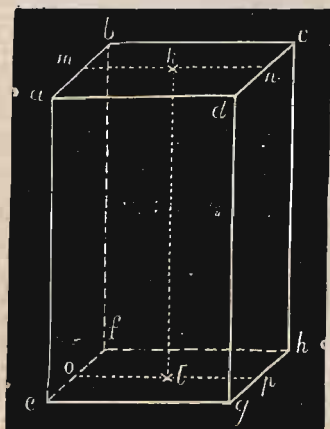
W ten sposób przygotowana blaszka, do doświadczeń jeszcze służyć nie może. Należy powierzchni jej nadać to zgryzienie, jakie posiadać będzie w czasie doświadczeń. W tym celu blaszkę taką zanurza się w kwas solny średniego stężenia na taki przeciąg czasu, aby z jej powierzchni rozpuściła się dość znaczna ilość marmuru, wynosząca przy wielkości blaszek przezemnie używanych 3 do 4-ch grm.

Kiedy już zebrałem kilkanaście zadawalniających rezultatów na marmurze karraryjskim, sądziłem, że jeszcze więcej dokładne liczby zdolam otrzymać dla marmuru z wyspy Paros, jako sławnego ze względu na swe zalety jednorodności; te jednak okazy paryjskie, które dostałem z gabinetu mineralogicznego Petersburgskiego Uniwersytetu, posiadały budowę grubo-krystaliczną i nie były tak białymi i jednorodnemi, jak marmur karraryjski, z tego względu do ilościowych badań wcale ich nie użyłem.

§ 15.

Mierzenie i obliczanie powierzchni blaszek. Ponieważ w badaniu szybkości wydzielania się CO_2 chodzi nam głównie o ilość gazu wydzielanego przez jednostkę powierzchni marmuru, przeto należy znać dokładnie wielkość powierzchni blaszki, użytej do każdego doświadczenia. Absolutnej jej wielkości obliczyć nie możemy, z powodu iż powierzchnia ta nie jest matematyczną płaszczyzną, lecz ma pewnego rodzaju wgłębienia i wypukłości, zależące od zgryzienia przez kwas. Pod tym względem

nawet doskonale zwierciadła nie są uważane za matematycznie płaskie, tembardziej więc i marmuru za taki uważać nie możemy. Przypuściwszy jednak, że każda jednostka powierzchni jest w równym stopniu zwiększoną wskutek zgryzienia przez kwas¹⁾ możemy otrzymać stosunkowe wielkości powierzchni dwóch blaszek, obliczając je tak, jak gdyby były one doskonałymi płaszczyznami. Tego rodzaju pojmowanie powierzchni, aczkolwiek nie absolutne, na dokładność rezultatów wpłynąć nie może i rzeczywiście



nie wpływa; powierzchnię więc blaszki obliczałem tak, jak gdyby ją stanowiły matematyczne płaszczyzny.

Samo mierzenie przedstawia nader liczne trudności, które tylko w małej części zdołałem usunąć. Trudności te wypływają w znacznej części i z tego, iż nie sposób jest przy ręcznem opiłowaniu blaszki otrzymać doskonałą formę równoległościanu prostokątnego. W takim, jeżeli sąsiednie krawędzie są X, Y i Z , powierzchnia, jak wiadomo wyraża się wzorem:

$$P = 2(xy + xz + zy)$$

lecz do blaszek posładanych przezemnie wzoru tego stosować nie mogłem, a natomiast obliczałem powierzchnię każdego z prostokątów (właściwiej trapezów) oddzielnie.

Dla przykładu przytoczę obliczenie powierzchni blaszki Nr. 3 przed doświadczeniem Nr. 33. W blaszce tej wymiary w milimetrach były następujące:

$$\begin{aligned} ab &= 7,00 \\ cd &= 7,20 \\ ef &= 7,45 \\ gh &= 7,68 \\ kl &= 73,60 \\ mn &= 34,31 \\ op &= 34,39 \end{aligned}$$

Powierzchnię zaś obliczałem tak:

$$P = + mn \left(\frac{ab + cd}{2} \right) = 243,60$$

$$+ kl \left(\frac{mn + op}{2} \right) = 5056,32$$

$$+ op \left(\frac{ef + gh}{2} \right) = 259,98$$

$$+ kl \left(\frac{dc + gh}{2} \right) = 547,58$$

$$+ kl \left(\frac{ab + ef}{2} \right) = 535,80$$

$$P = 6643,28 \text{ mil. kwadr.}$$

¹⁾ Przypuszczenie to możemy zrobić, na zasadzie uwag, przytoczonych w § 11 i na tej zasadzie, że starannie wybieramy jednorodny marmur.

Oczywiście, że ten rezultat jest dokładniejszym od tego, jakibyśmy otrzymali, uważając blaszkę za doskonały równoległoscian prostokątny, i biorąc za x średnią z at , cd , fg i gt , a za y średnią z mn i op , nie jest on jednak w zupełności ścisłym.

Co się tyczy samego oznaczania wymiarów blaszki, to pod tym względem posiadane przezemnie przyrządy same przez się metodę wskazały. Mniejsze wymiary (ab i mn) dokonywałem za pomocą szruby mikrometrycznej, krok której równał się jednemu milimetrowi i główka której podzielona była na 100 części. Miałem wprawdzie doskonały sferometr Pereaux, z krokiem równym 0,25 mm. z główką podzieloną na 500 części i z igłą dokładności — przyrządu jednak tego nie użyłem, ze względu na to, iż nie może on dać prawdziwej grubości blaszki w danym punkcie, a tylko odległość pomiędzy jednym punktem na górnej powierzchni, a trzema punktami wyznaczającemi dolną płaszczyznę oporu. Co się tyczy głównego wymiaru (kl), to ten z powodu, iż szruba mikrometryczna była za krótką, mierzyłem na metrze zwierciadlanym, usuwającym jak wiadomo paralaksę, dokładność więc tutaj rozciągała się tylko do 0,1 milimetra, błąd zatem był tu największy — na wielkość jednak obliczanej powierzchni wpływał on najmniej, bo był mnożonym przez ilości stosunkowo mniejsze (wymiary at i mn). Największe staranie dokładać należy do oznaczenia wymiaru najmniejszego, bo błąd popełniony tutaj tworzy w iloczynie przez kl znaczną różnicę. Parę razy (blaszka Nr. 3 przed doświad. Nr. 52) mierzenie kl dokonywałem za pomocą katetometru p. Brauer'a. Dodawać nie potrzebuję, iż wszystkie przyrządy mierzące, w innych jeszcze celach były komparowane ze sobą i z prototypem, znajdującym się w konserwatorjum Sztuk i Rzemiosł w Paryżu, i że każdy wymiar brany był jako średni rezultat z kilku (2-ch lub 3-ch) oddzielnych oznaczeń.

§ 16.

Mierzenie czasu. Wszystkie doświadczenia nad cynkiem uskuteczniałem z zegarkiem kieszonkowym z igłą sekundową. Dokładność przy tym sposobie rozciągała się tylko do 3'', jak to już wyżej wspomniałem. Do badań z marmurem karraryjskim używałem chronometru londyńskiej fabryki A. Johansen et Comp. Nr. 1139 sprawdzanego w czerwcu r. przeszłego w Greenwich i wyprzedzającego czas obywatelski o 3'',5 na dobę. Chronometr ten równie jak i inne bije półsekundy. Do badań swych stosowałem go w sposób następujący:

Gdy już wszystko było do doświadczenia przygotowanem, wówczas z góry zakładałem sobie, iż marmur ma być zanurzonym w kwasie od takiej do takiej chwili, przy czem brałem zawsze okrągłą liczbę minut i wybierałem takie sekundy, które nie były zasłonięte ani przez godzi-

nową, ani przez minutową wskazówkę. Chwilę zanurzenia i wyjęcia zapisywałem przed doświadczeniem w dzienniku, leżącym tuż obok zlewki, w której odbywać się miała reakcja. Tak np. dla dośw. 26-go mamy:

Czas zanurzenia	9 ^h 0' 0"
Czes wyjęcia	9 ^h 2' 0"
Czas trwania	0 ^h 2' 0"

Zapisawszy powyższe dane brałem marmur umieszczony na odpowiednio zgiętej szklanej pałeczce do ręki i trzymałem go w zlewce tuż ponad powierzchnią kwasu, oczekując spokojnie, póki nie nadejdzie chwila 8^h 59' 30". W chwili gdy wskazówka sekundowa wpadała na podziałkę 30" wymawiałem: zero, następnie zaś, zgodnie z biciem chronometru, liczyłem: jeden, dwa, trzy... dziesięć. Gdym wymawiał: dziesięć wskazówka sekundowa wpadała na podziałkę 35", tu znów poczynalem liczyć od jednego, obserwując starannie, czy się zgadzam z chronometrem, co gdy miało miejsce — mogłem być pewnym, iż w chwili, w której po raz szósty wymówię: dziesięć — chronometr będzie pokazywał: 9^h 0' 0". W tej więc też chwili szybko zanurzałem marmur w kwas. Toż samo liczenie powtarzałem i przy wyjmowaniu marmuru, przenosząc go szybko z naczynia z kwasem do olbrzymiej obok stojącej parownicy, napelnionej wodą destylowaną. Ponieważ w interwale ostatnich pięciu sekund, oddzielających nas od chwili wyjęcia, korzystnie jest nie patrzeć na chronometr, przeto zwykle upraszałem kogoś z obecnych w laboratorium, by obserwował, czy liczę zgodnie z chronometrem, lub też przeciągałem liczenie po za chwilę wyjęcia i później sam tę okoliczność sprawdzałem. Po nabyciu pewnej wprawy, sposób ten staje się bardzo łatwym i dokładnym, trzeba tylko zachować cały możliwy spokój i swobodę, bo najłżejsza myśl o czem innem lub najmniejszy pośpiech wywołuje omyłkę.

Niepodobna przypuszczać, by przy tym sposobie błąd popełniony mógł przewyższać 0, 5" licząc w to summe obu błędów: przy zanurzaniu i przy wyjmowaniu. Przy jedninutowem więc doświadczeniu, błąd ten będzie $\frac{0,5}{60} = \frac{5}{600} = \frac{1}{120}$ mierzonej wielkości.

§ 17.

Przygotowanie kwasu i jego ilość. Kwas używany przezemnie do doświadczeń był chemicznie czysty, o czem przekonywałem się przedwstępniemi poszukiwaniami; posiadał on ciężar gatunkowy przy temperaturze 15 R. odpowiadający 25% procentowemu chlorowodorowi. Z niego to przez mieszanie z wodą destylowaną otrzymywałem mieszaniny przedstawiające rozmaite stężenia (*v*).

Oznaczenia stężeń (*v*) dokonywałem sposobem acidimetrycznym, używając roztworu sody gryzącej, zawierającego 0,20104 metalicznego

sodu w 10 CC roztworu. Roztwór ten był przygotowany przez rozpuszczenie sodu metalicznego w wodzie destylowanej i przechowywany przez ciąg badań według wszystkich prawideł ostrożności, zalecanych przez Mohr'a, przyczem *miano* (titr) jego było sprawdzonem po ukończeniu poszukiwań. Uważam także za stosowne dodać, iż wszystkich starań dołożyłem do tego, żeby wyciąg lakmusu, używany na indykator, przedstawiał zupełnie obojętną reakcję, co, o ile sądzić mogę, w zupełności zdołałem osiągnąć.

Kwas brany do doświadczeń był mianowany za pomocą opisanego roztworu sody. Ilość (wagowa) gazowego chlorowodoru, znajdująca się w 10 CC. badanego kwasu, obliczoną była według wzoru:

$$J = \frac{N \times 0,020104 \times 23}{36,5}$$

w którym N oznacza liczbę centymetrów sześciennych roztworu sody, potrzebnych do zobojętnienia 10 CC. kwasu badanego.

Ta to ilość służyła zarazem do obliczenia *stężenia bezwzględnego* (patrz § 7), t. j. wagowej ilości chlorowodoru, znajdującej się w tej objętości kwasu, którą postanowiliśmy przyjąć za jednostkę. Jeśli za jednostkę objętości przyjmujemy V , to w takim razie

$$(1) \quad VJ = V \frac{N \times 0,020104 \times 23}{36,5} = Y$$

wzór (1) da nam stężenie bezwzględne, t. j. y .

Wszystkie doświadczenia swoje prowadziłem w ten sposób, aby w każdym jednostka powierzchni zanurzona była w jednostkę objętości. Warunek ten łatwo jest wypełnić. Zważmy w tym celu, że powierzchnia blaszki równa się (Blaszka Nr. 3. przed doświadczeniem Nr. 25), 70,1469 centymetrów kwadratowych, jest więc ona kwadratem, którego bok równa się $\sqrt{70,1469}$ centymetrom liniowym; sześcian zaś wybudowany na tym boku, jako na krawędzi będzie miał:

$$(\sqrt{70,1469})^3 = (70,1469)^{3/2}$$

centymetrów sześciennych, i będzie swą objętością stanowił jednostkę dla blaszki, której powierzchnia równa się 70,1469 centymetrów kwadratowych i jest przyjętą za jednostkę. Logarytm więc jednostki objętości dla każdego doświadczenia danym jest przez równanie:

$$\log. \text{ jednost. objęt.} = \frac{2}{3} \log. (P)$$

jeśli przez P oznaczmy powierzchnię blaszki. W uważanym więc przykładzie otrzymamy:

$$\log. \text{ jedn. obję.} = \frac{2}{3} \log. 70,1469 = \frac{2}{3} \times 1,8460074 = 2,7690111 = \log. 587,5$$

A zatem wówczas gdy jednostką powierzchni było 70,1469 centymetrów kwadratowych, jednostką objętości było 587,5 centymetrów sześciennych i ta to ilość kwasu użyta była do doświadczenia.

Przez podobne prowadzenie badań upraszcza się o wiele obliczenia i zyskuje jedno więcej potwierdzenie przypuszczeń, skoro wielkość, która powinna być stałą dla jednostki powierzchni w jednostce objętości, jest rzeczywiście stałą według doświadczeń, chociaż absolutna wielkość jednostek zmienia się najrozmaiciej.

§ 18.

Oznaczenie ilości CO_2 . Ilość wydzielonego kwasu węglowego i równoważne z nią ilości rozpuszczonego marmuru i zobojętnionego kwasu solnego są najważniejszymi wielkościami, na których opiera się cały niemal rachunek, — przeto więc na ich oznaczenie trzeba zwracać pilną uwagę. Z rozmaitych metod, jakie tutaj stosować można, najpraktyczniejszą zdawało mi się być ważenie marmuru przed i po doświadczeniu. Strata na wadze odpowiada ilości wydzielonego CO_2 , a pomnożona przez 0,73 daje ilość zobojętnionego kwasu solnego. Ponieważ marmur w chwili doświadczeń nasiąkał roztworem chlorku wapniowego, który przyciąga wilgoć — przeto dla otrzymania rzeczywistej ilości rozpuszczonego marmuru trzeba było nieodbicie stawiać blaszkę w zupełnie jednakowe warunki przed i po doświadczeniu, wskutek czego popełniany przy ważeniu błąd X eliminował się w odejmowaniu. Po tej uwadze łatwo już będzie pojąć konieczność następującego postępowania, powtarzającego się z zupełną *identycznością* przed każdym i po każdym doświadczeniu.

Blaszka wyjęta z kwasu i przeniesiona do parownicy z wodą destylowaną, ujmowaną była w rękę i przenoszona pod strumień wody, idący z kranu. W strumieniu tym trzymano ją przez czas potrzebny na zliczenie od jednego do stu. Następnie obcierano ją bibułą i kładziono na jedną godzinę do suszarki o temperaturze 120° . Z suszarki przenoszono do heksykatora z SO_4H_2 , i po ochłodzeniu ważono

Czyniąc zupełnie identycznymi warunki obmywania z Cl_2Ca i suszenia możemy z pewną słuszością twierdzić, żeśmy w blasze zostawiali również identyczne ilości Cl_2Ca i H_2O , co gdyby rzeczywiście miało miejsce, pociągałoby za sobą zupełnie dokładne oznaczenie ilości wydzielonego CO_2 i rozpuszczonego CaCl_2 . Suszyć dłużej nad jedną godzinę nie ma potrzeby, gdyż blaszki przezemnie używane, po trzechkwadransowem przebyciu w suszarce nie traciły już na wadze wskutek dalszego suszenia.

Wspomnę w tem jeszcze miejscu, że do oznaczenia temperatury używałem termometru Geissler'a podzielonego na 10 części stopnia i że starałem się o ile możności prowadzić wszystkie doświadczenia przy je-

z których wzór (1) jest najistotniejszym, gdyż maluje rzeczywistą zależność szybkości wydzielania się CO_2 od stężenia kwasu solnego. Liczby z całego szeregu doświadczeń, zestawione w obok przytoczonej tablicy, stwierdzają w granicach błędu obserwacyjnego równanie (3) i dają na k ilość stałą (w granicach błędu). Na tych więc liczbach opierając się twierdzić możemy że:

1. Szybkość wydzielania się CO_2 z marmuru jest proporcjonalną do stężenia bezwzględnego, jakie kwas w uważanej chwili posiada. Jest więc ona ilością zmienną, zmienność zaś jej wyraża się wzorem:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = V = ky_0 e^{-73/44 kt}$$

2. Ilość CO_2 , wydzielonego z marmuru w nieskończenie małym czasie jest proporcjonalną do stężenia, jakie kwas solny w tymże czasie posiada.

3. Jeśli początkowe stężenie kwasu było Y_0 , to stężenie po upływie czasu t , gdy w kwas ten była zanurzona jednostka powierzchni marmuru, wyraża się wzorem:

$$y_t = y_0 e^{-73/44 kt}$$

Trzy te prawa określają w zupełności zależność pomiędzy szybkością reakcji, a stężeniem kwasu, pozostaje nam tylko zrobić parę jeszcze uwag nad znaczeniem współczynnika k i nad zagadnieniami, jakie się wysnuwają z dalszego rozpatrywania tej kwestyi.

§ 21.

Przytaczam tutaj tablicę, w której zestawione są zebrane przeze mnie dane. Znaczenie kolumn w tej tablicy jest zupełnie jasne — bliższych więc objaśnień pod tym względem nie podaję. Z ogólnej liczby badań przytaczam tylko kilkanaście, w żadnym jednak z przemilczanych doświadczeń wartość na $73/44$ k M nie wychodzi po za te granice, w jakich zmienia się w poniżej przytoczonej tablicy.

Stosunkowo dość znaczne różnice, jakie przedstawia wartość na $73/44$ kM w pojedynczych doświadczeniach pochodzą głównie ztąd, że dokładne zmierzenie powierzchni blaszki marmurowej przedstawia nader liczne trudności, których, jak to już zauważyłem, niepodobna jest przezwyciężyć przy użyciu tej metody pomiarów, jakiej ja się trzymałem. Mam nadzieję, że zastąpienie blaszek równoległościennych przez cylindry marmurowe pozwoli mi otrzymać więcej stałe rezultaty.

Nr. doświadc.	Temperatura początkowa	Temperatura końcowa	Koncentracja początkowa p_0	Koncentracja końcowa p_t	Czas trwania reakcji	Wydzieliło się kwasu węglowego w grm. $[OC_2]$	$^{73}_{/44}$ kM ¹⁾
1	21°,05	21°,38	7,8282	6,2233	5'	0,9673	0,0199
2	20°,90	21°,13	7,8282	6,3345	5'	0,9003	0,0183
3	20°,48	20°,65	7,8282	6,4327	5'	0,8411	0,0170
4	20°,43	20°,55	6,4527	5,1558	5'	0,7696	0,0192
7	20°		7,8282	5,1558	10'	1,6064	0,0181
8	21°,31	21°,50	17,2279	15,9117	2'	0,7983	0,0172
9	21°,62	21°,81	17,2279	15,8764	2'	0,8146	0,0177
10	21°,28	21°,43	15,9117	14,6466	2'	0,7625	0,0179
11	21°,40	21°,54	15,8764	14,6493	2'	0,7396	0,0174
12	21°,29	21°,46	17,2279	14,6466	4'	1,5558	0,0176
13	21°,52	21°,71	17,2279	14,6493	4'	1,5542	0,0176
14	21°,53	21°,70	14,6466	13,6463	2'	0,6029	0,0153
15	21°,47	21°,60	14,6493	13,4821	2'	0,6775	0,0180
18	21°,36	21°,58	17,2279	13,6463	6'	2,1587	0,0180
19	21°,22	21°,47	17,2279	13,4821	6'	2,2317	0,0168
20	22°,10	22°,20	21,5349	20,4945	1'	0,6331	0,0177
21	22°,75	23°,30	21,5349	19,7068	2'	1,1489	0,0178
22	21°,05	21°,37	20,4945	18,5444	2'	1,1693	0,0185
24	21°,40	21°,60	18,5444	17,4247	2'	0,6743	0,0176
25	22°,85	23°,20	24,9796	23,0056	2'	1,1904	0,0178
26	22°,75	23°,15	24,9796	22,9158	2'	1,2439	0,0183
27	21°,20	21°,45	23,0056	21,1662	2'	1,1086	0,0180
28	21°,20	21°,45	22,9158	21,1499	2'	1,0643	0,0174
5	20°,48	20°,85	66,6873	64,5926	1'	1,2625	0,0138
6	21°,68	22°,05	66,6873	64,4975	1'	1,3215	0,0145

Z powyższych danych wynika, że wartość $^{73}_{/44}$ kM, a więc i współczynnik k są ilościami stałymi. Średnio (z 53 doświadczeń) $^{73}_{/44}$ kM = 0,01765, a więc:

$$k = 0,0444$$

Ponieważ u mnie jednostką czasu była minuta, więc wielkość $k = 0,0444$ oznacza, że gdyby kwas solny mógł w ciągu jednej minuty zachować niezmiennie swą koncentrację — to w takim razie jednostka powierzchni blaszki marmurowej wydzielaby przez jedną minutę kwasu węglowego około czterdziestu czterech tysięcznych tej ilości kwasu solnego, jaka się znajduje w jednostce objętości.

Zupełnie analogiczne poszukiwania nad reakcją pomiędzy innemi kwasami i marmurem stanowić będą przedmiot mych zajęć w czasie zi-

¹⁾ M oznacza Modul.

my, przyczem najwięcej interesu zdają mi się przedstawiać kwasy tłuszczowe, dla których należy oczekiwać, że ze zmianą wagi cząstki zmieni się także odpowiednio i wielkość współczynnika k .

Na zakończenie dodać mi wypada, że sześć lat temu F. Hurter¹⁾ rozbierał teoretycznie szybkość działania kwasu siarkowego na cynk. Dał on w swej pracy formułę, w której znajduje się współczynnik stały α charakteryzujący według niego energię powinowactwa chemicznego; z całą jednak łatwością można dowieść, że Hurterowski współczynnik α nie może być ilością stałą dla jednej i tej samej reakcji, a więc: że nie może on służyć za miarę siły powinowactwa chemicznego.

W jakim związku z tą siłą stoi mój współczynnik k , o tem nie możemy nic jeszcze nawet przypuszczać, chociażby z tego jedynie powodu, iż nie mamy dokładnego pojęcia o tem, czy w roztworach cząstki ciała rozpuszczonego odbywają ruch postępowy i z jaką prędkością, dopóki zaś to pytanie nie zostanie rozwiązane, dopóty wszelkie usiłowania mierzenia siły powinowactwa chemicznego za powocą szybkości reakcji są co najmniej przedwczesnymi.



¹⁾ Chemical News Vol. 22 p. 193.