

I. Mościcki i J. Broder.

Nowe badania „sferoidalnego stanu” cieczy wobec ogrzewanych powierzchni metali.

L'étude sur „l'état sphéroïdal” du liquide en présence
de la surface chauffée des métaux.

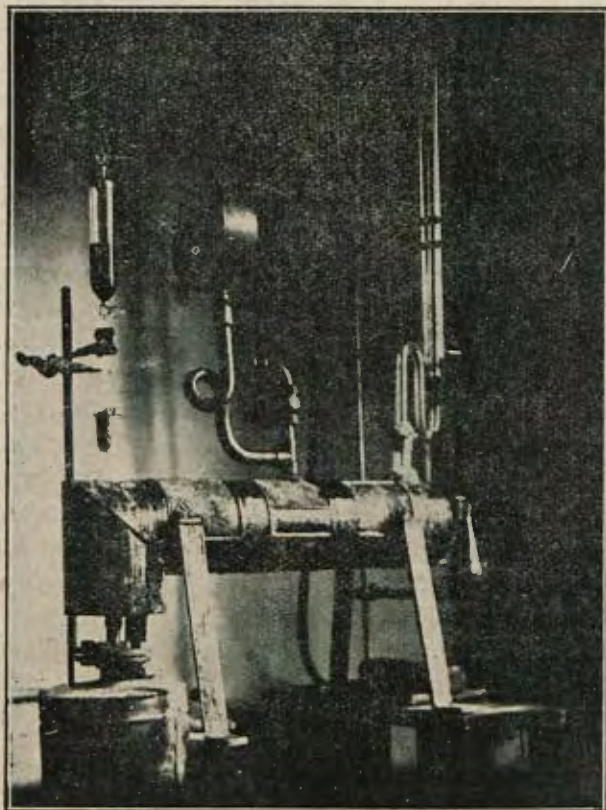
Jeden z autorów, jeszcze w lecie r. 1920, szukając dogodnej technicznej drogi do odparowywania rozcieńczonego kwasu azotowego celem stężenia go na produkt handlowy, powziął myśl przeprowadzenia doświadczeń w kierunku użycia w tym celu aparatury żelaznej, jako najłatwiej w przemyśle dostępnej. Mając w pamięci zjawisko Leidenfrost¹⁾ przypuszczał, że o ile powierzchnię metalową, oddającą ciepło rozcieńczonemu kwasowi azotowemu, będzie się utrzymywało stale w temperaturze wyższej od punktu wrzenia cieczy, to nie powinno wówczas zachodzić zwilżanie metalu, a tem samem nie może on ulegać korozji. W tym celu wykonano kilka doświadczeń orientacyjnych. Do pierwszego użyto blachę żelazną, grubości około 10 mm., ułożoną poziomo i ogrzewaną od dołu na większej przestrzeni silnym palnikiem benzynowym. Na górnej powierzchni blachy ustawiono pionowo przyszlifowaną rurkę szklaną o średnicy około 30 mm. w świetle, tak, że powstało naczynie cylindryczne o poboczniczy szklanej, a dnie metalowem. Gdy po rozgrzaniu blachy wlało do rurki około 25 cm³ rozcieńczonego (40%) kwasu azotowego okazało się, że płyn wrzał zupełnie bez rozkładu, wydzielając obficie białe dymy kwasu, zaś powierzchnia blachy żelaznej nie wykazywała przy późniejszym badaniu żadnych śladów korozji.

Pomyślny wynik próby zachęcił do dalszych doświadczeń, mających na celu określenie w przybliżeniu tej temperatury powierzchni żelaza, jaka wystarcza aby wrzenie kwasu azotowego przebiegało bez rozkładu. Do tego celu zbudowano specjalny kociołek żelazny wytrzymały na wyższe ciśnienia, w kształcie pionowo ustawionego walca o średnicy ze-

¹⁾ J. Leidenfrost, De aquae communis normalis qualitatibus Duisburg, 1796.

wewnętrznej około 100 mm. Górne dno kociołka stanowiła gruba (10 mm) blacha, z gładko polerowaną powierzchnią zewnętrzną. Kociołek był napełniony w części wodą i posiadał manometr. Para wodna pod ciśnieniem, wytwarzająca się przy ogrzewaniu kociołka, skraplała się na wewnętrznej powierzchni górnego dna, oddając mu swe ciepło parowania, a powstający kondensat ściekał z powrotem do kociołka. W tym doświadczeniu użyto również rurki szklanej, o wymiarach tych samych, co poprzednio, ustawiając ją pionowo na wypolerowanej powierzchni górnego dna kociołka. Stwierdzono przytem, że przy ciśnieniu pary wodnej około 16 atmosfer, wrzenie kwasu w rurce szklanej odbywa się bez rozkładu, a żelazo nie ulega nagryzaniu. W ten sposób przekonano się, że dla uniknięcia reakcji między żelazem, a rozcieńczonym kwasem azotowym, wystarczy utrzymywać powierzchnię żelaza w temperaturze niewiele przewyższającej punkt wrzenia kwasu.

W dalszym rozwoju doświadczeń przeprowadzono próby ciągłej destylacji rozcieńczonego kwasu azotowego na powyższej zasadzie, sto-



Rys. 1.

sując aparacik, przedstawiony na rycinie 1. Para wodna, wytwarzana w kociołku, widocznym u dołu po lewej stronie rysunku, przechodziła do płaszczki parowego w kształcie poziomej, izolowanej od zewnątrz, rury żelaznej. Wewnątrz płaszczki była konaksjalnie umocowana, niekomunikująca się z rurą płaszczki, grubościenna druga rura żelazna, lekko w jedną stronę nachylna. Para wodna obmywała ze wszystkich stron rurę wewnętrzną, skraplając się na jej zewnętrznej powierzchni i oddając przez to ciepło jej ścianom, a kondensat pary spływał z powrotem do kociołka.

Do mierzenia ciśnienia pary ogrzewającej służył manometr połączony z płaszczem parowym. W wewnętrznej otwartej rurze żelaznej, której obydwie końce, wygięte ku górze, były samorodnie szczelnie wtopione do otworów wykonanych w górnej części płaszcza parowego, odbywało się odparowywanie rozcieńczonego kwasu azotowego. Do lewego otworu rury wewnętrznej przykitowano pionową rurkę szklaną z dołączonym rozdzielaczem, z którego zapomocą kurka dopuszczano kwas azotowy. Prawy, niżej położony otwór rury wewnętrznej był w podobny sposób połączony ze szklanym wygiętym przewodem, zakończonym chłodnicą zwrotną. Destylat kwasu azotowego skroplony w chłodnicy był odbierany do podstawionego naczynia z zamknięciem hydraulicznym. Doświadczenia wykonane w tym aparacie wykazały możliwość destylowania rozcieńczonego kwasu azotowego bez rozkładu z naczyń żelaznych, przy użyciu pary wodnej pod ciśnieniem, jako ośrodka przenoszącego ciepło. Zarazem stwierdzono, że proces odparowywania kwasu na wewnętrznej powierzchni rury żelaznej odbywa się nadzwyczaj energicznie.

Po pewnem zmodyfikowaniu aparatu tak, by zimny kwas, dopuszczany do naczynia destylacyjnego, nie stykał się ze ścianami rury, zanim nie ogrzeje się przez zmieszanie się z kwasem ogrzanym do wrzenia, przekonano się, że nie tylko można znacznie zwiększyć ilość płynu oddestylowanego na jednostkę czasu, ale zarazem obniżyć ciśnienie pary ogrzewającej o kilka atmosfer, bez szkodliwych następstw.

Na powyższych doświadczeniach oparte są dwa patenty polskie, które przytaczamy poniżej w całości.

Patent Nr. 1647.¹⁾

Metoda, pozwalająca na odparowywanie w aparatach metalowych cieczy, nagryzających metale.

Znane są trudności przy odparowywaniu cieczy, nagryzających metale, jak np. kwasów azotowego, solnego lub t. p. szczególnie wtedy, gdy chodzi o duże powierzchnie ogrzewające, jakie są potrzebne przy produkcji na większą skalę. Niniejszy wynalazek ma na celu umożliwienie technicznego prowadzenia procesu podgrzewania wzgl. odparowywania takich cieczy przy użyciu powierzchni metalowych, jak np. zwyczajnego żelaza, nie dopuszczając do niszczenia materiału przez gryzące działanie cieczy kwaśnych.

Doświadczenie wykazało, że wystarczy powierzchnię, bezpośrednio z cieczą odparowywaną lub z jej mokremi parami się stykającą, utrzymywać stale i we wszystkich jej punktach w tempera-

¹⁾ Zgłoszono 7 stycznia 1921, udzielono 21 lutego 1925.

turze stosunkowo niewiele wyższej od temperatury wrzenia danej cieczy, by metal, np. żelazo, nie ulegał nagryzaniu przez ciecz, np. przez kwas azotowy. Ażeby to stałe utrzymywanie wszystkich punktów powierzchni metalicznej, będącej w zetknięciu z cieczą odparowywaną, w temperaturze wyższej było możliwe, musi pobieranie ciepła z ośrodka ogrzewającego przez powierzchnię ogrzewaną odbywać się tak szybko, by ta ilość ciepła, którą maksymalnie może pobierać ciecz odparowywana przy swem najenergiczniejszym wrzeniu, była dostatecznie uzupełnianą przez ciepło, doprowadzane przez ścianki metalowe aparatu. Przeważnie przy praktycznych przykładach, współczynnik szybkości pobierania ciepła przez metal jest znacznie mniejszy od współczynnika szybkości oddawania ciepła wrzącej cieczy, jak to ma miejsce np. przy ogrzewaniu gazami spalania. Chcąc więc umożliwić dostatecznie szybkie pobieranie ciepła przez ściany metalu, byłoby się zmuszonym utrzymywać ośrodek ogrzewający w bardzo wysokiej temperaturze; taki jednak sposób ogrzewania byłby nadzwyczaj nieekonomiczny. Natomiast przez użycie wielokrotnie większej powierzchni metalu, pobierającej ciepło z ośrodka ogrzewającego, niż powierzchnia bezpośrednio oddająca ciepło cieczy odparowywanej i przy zastosowaniu dostatecznie grubych ścianek aparatu, jest możność, także przy niższej temperaturze ośrodka ogrzewającego, doprowadzać przez ścianki aparatu tyle ciepła do powierzchni, oddającej ciepło cieczy odparowywanej, by temperatura tej powierzchni we wszystkich jej punktach była stale wyższą od temperatury wrzenia danej cieczy.

Następujący przykład wyjaśni istotę nowej metody: Jeżeli do odparowywania cieczy użyje się poziomą lub nieco nachyloną rurę żelazną o wewnętrznej średnicy 100 mm, czyli o obwodzie wewnętrznym około 300 mm, a grubości ścianek 15 mm, do której, na jednym jej końcu, doprowadza się ze stosowną szybkością rozcieńczony kwas, np. azotowy tak, aby ciecz płynęła wzdłuż rury wąskim strumieniem, zajmującym maksymalnie np. 30 mm. jej obwodu wewnętrznego, przyczem cała zewnętrzna powierzchnia rury będzie ogrzewana gazami spalania, to wówczas, dzięki metalicznemu przewodnictwu ciepła całego obwodu rury, można doprowadzić do cieczy w jednostce czasu dziesięć razy więcej ciepła, niż wtedy gdyby tym samym ośrodkiem, o takiej samej temperaturze ogrzewano tylko tę część ścianek rury, która bezpośrednio styka się z cieczą. Wymieniona grubość ścianek 15 mm. okazała się wystarczająca dla podanego przykładu. Przy użyciu innych metali, o lepszym przewodnictwie cieplnym od żelaza, grubość ścianek może być odpowiednio mniejsza.

Przy odparowywaniu kwasów takich, jak azotowy, solny, których temperatury wrzenia nie leżą wysoko, korzystnem jest używać, jako ośrodka ogrzewającego, pary wodnej pod ciśnieniem. Wobec tego, że współczynnik oddawania ciepła ściankom aparatu zapomocą skraplającej się pary jest wysoki, stosunek powierzchni pobierającej ciepło do powierzchni bezpośrednio oddającej ciepło cieczy odparowywanej, może być mniejszy, niż w przypadku zastosowania gazów spalania. O ile więc opisaną wyżej rurę żelazną otoczy się całkowicie płaszczem do ogrzewania parą pod ciśnieniem, to przy tych samych jej wymiarach tak co do średnicy, jak i długości, sprawność aparatu będzie większa, aniżeli w przypadku poprzednim, przy ogrzewaniu gazami spalania.

Spółczynnik przechodzenia ciepła od ścianki metalicznej do cieczy wrzącej jest bardzo wysoki. W literaturze technicznej bywa podawana liczba 6.000 kaloryj na godzinę, na 1 m² powierzchni zetknięcia i 1° C różnicy temperatur, a przy bardzo energicznem wrzeniu liczba ta zapewne jest jeszcze wyższa. W opisywanej metodzie, przy której różnica temperatur powierzchni metalicznej i cieczy odparowywanej wynosić może we wszystkich jej punktach 10° C, a nawet więcej, a to celem uniknięcia szkodliwego nagryzania ścianek aparatu, 1 m² powierzchni stykającej się z cieczą może oddawać tej cieczy około 60.000 kaloryj na godzinę. Takie ilości ciepła wywołują wrzenie wysoce energiczne. Gdy zależy na trochę spokojniejszym wrzeniu, wystarczy, jak to wykazało doświadczenie, pokryć powierzchnię, oddającą ciepło cieczy odparowywanej, cienką warstwą osadu nierozpuszczalnego, lub mało w danej cieczy rozpuszczalnego. Wtedy, pomimo dużej porowatości tego osadu i niejednolitego jego rozmieszczenia, współczynnik przechodzenia ciepła może być znacznie zmniejszony, a tem samem i samo wrzenie może odbywać się spokojniej. Skutkiem tego jest możność czy to zmniejszenia stosunku wielkości powierzchni nagrzewanej do powierzchni oddającej ciepło, czy to obniżenia temperatury ośrodka ogrzewającego. Osad, nadający się do tego celu, powinien mieć w pewnej, chociażby małej mierze zdolność adhezji do metalicznej powierzchni aparatu, gdyż w przeciwnym razie proces wrzenia będzie go ustawicznie odrywać od ścian metalu. Dla odparowywania rozcieńczonego kwasu azotowego taką cienką warstwę osadu mogą tworzyć, np. tlenki żelaza, dla kwasu solnego, np. związki krzemowe, dla kwasu siarkowego — siarczany ziem alkalicznych lub t. p.

Opisana metoda nie tylko umożliwia odparowywanie cieczy nagryzających metale, w aparatach metalowych, lecz ma prócz tego

jeszcze inne zalety. Pozwala ona na ciągłość procesu parowania, co jest koniecznym przy koncentrowaniu takich cieczy zapomocą kolumn deflegmacyjnych, zasilanych parami danych cieczy. Metoda wymaga aparatów o stosunkowo niewielkich wymiarach. W końcu sposób ten pozwala otrzymywać parę suchą, pomimo gwałtownego wrzenia cieczy, zwłaszcza przy użyciu aparatu w formie długiej rury, której wewnętrzne ścianki, nieprzykryte cieczą, osuszają parę z porwanych cząstek płynu. Ta forma aparatu umożliwia też bardzo proste jego oczyszczanie z niełatwych zanieczyszczeń.

Zastrzeżenia patentowe:

1. Metoda, pozwalająca na odparowywanie w aparatach metalowych cieczy, nagryzających metale, znamienna tem, że powierzchnia, do której doprowadza się ciepło, jest wielokrotnie większa, aniżeli powierzchnia, bezpośrednio oddająca ciepło cieczy odparowywanej i to w takim stosunku, by ta ilość ciepła, którą maksymalnie może pobierać ciecz odparowywana, była dostatecznie uzupełniana przez ciepło, doprowadzane przez ścianki metalowe aparatu, a to wszystko w tym celu, aby powierzchnia, stykająca się bezpośrednio z cieczą lub z jej mokrą parą, miała we wszystkich swych punktach stale temperaturę wyższą od temperatury wrzenia danej cieczy.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, znamienna tem, że powierzchnię oddającą ciepło cieczy odparowywanej pokrywa się częściowo cienką warstwą osadu nierozpuszczalnego lub mało rozpuszczalnego w danej cieczy, a to celem zmniejszenia szybkości oddawania ciepła cieczy parującej i związanego z tem obniżenia gwałtowności wrzenia, a tem samem czy to zmniejszenia stosunku wielkości powierzchni nagrzewanej do powierzchni oddającej ciepło, czy to obniżenia temperatury ośrodka ogrzewającego.

Patent Nr. 1918¹⁾

Metoda odparowywania cieczy nagryzających metale w urządzeniach metalowych.

Odparowywanie lub podgęszczanie w urządzeniach metalowych cieczy nagryzających te metale jest możliwe wówczas, gdy powierzchnia metaliczna, stykająca się z cieczą, będzie miała w swych wszystkich punktach stale temperaturę wyższą od temperatury wrzenia danej cieczy. Na tej podstawie opiera się, np. metoda I. Mościckiego według patentu Nr. 1647. W metodzie owej przez

¹⁾ Zgłoszono 15 stycznia 1924, udzielono 20 kwietnia 1925.

zastosowanie wielokrotnie większej powierzchni pobierającej ciepło, niż powierzchnia bezpośrednio oddająca ciepło do odparowywanej cieczy, i przez użycie dostatecznie grubych ścian aparatu uzyskano warunki umożliwiające odparowywanie, np. kwasów mineralnych w naczyniach żelaznych ogrzewanych gazami spalania. Wówczas bowiem ciepło pobierane przez grube ścianki na dużych powierzchniach, przechodzi do cieczy na powierzchniach znacznie mniejszych tak, że powierzchnie, oddające ciepło, można utrzymać stosunkowo łatwo w każdym miejscu w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia cieczy. Okazało się jednak, że przy użyciu, jako ośrodka ogrzewającego, pary wodnej pod ciśnieniem, stosowanie tego sposobu natrafia na trudności, gdyż w temperaturach odpowiadających technicznie łatwo dostępnemu ciśnieniu pary wodnej, t. j. ciśnieniu 15—18 atmosfer trudno uniknąć nagryzania metalu przez ciecz żrącą, np. przez kwas azotowy. Przy doprowadzaniu bowiem świeżych ilości zimnego kwasu na metaliczne powierzchnie ogrzewane parą wodną, ta zimna ciecz ochładza owe powierzchnie zbyt szybko tak, że nie można nadążyć z doprowadzeniem ciepła, celem utrzymania w każdym miejscu powierzchni oddającej ciepło w temperaturze wyższej od punktu wrzenia odparowywanej cieczy. Aby uniknąć wówczas nagryzania metalu, można wprowadzać do aparatu kwas azotowy już podgrzany, sposób ten jednak nie jest praktyczny, gdyż i samo podgrzewanie dużych ilości kwasu atakującego metale jest równie trudne do przeprowadzenia w technice, jak i odparowywanie takiego kwasu.

Niniejszy wynalazek umożliwia, w sposób nadający się do wykonania na skalę techniczną, odparowywanie kwasów i tym podobnych cieczy nagryzających metale w aparatach metalowych, ogrzewanych parą wodną, której ciśnienie nie przewyższa nawet 15 atmosfer. Polega on na tem, że w tem miejscu, w którym doprowadza się do aparatu strumień cieczy odparowywanej, utrzymuje się taką ilość cieczy w stanie wrzenia, by świeżo doprowadzona ciecz, zanim jeszcze zetknie się ze ścianami ogrzewającymi, ogrzała się dostatecznie przez mieszanie się z cieczą wrzącą.

Jako przykład zastosowania tej metody może służyć poniższy opis. Odnosny aparat składa się, np. z grubościennej rury żelaznej bardzo lekko nachylonej do poziomu, ogrzewanej zewnętrznie parą wodną i w tym celu otoczonej płaszczem, do którego doprowadza się stale parę wodną pod ciśnieniem. U wyżej położonego końca rury, w miejscu, w którym doprowadza się do aparatu strumień rozcieńczonego kwasu azotowego, znajduje się silniejsze wklęsnięcie cylindryczne, w formie małego zbiornika, którego część ścian jest wyłożona od strony

wewnętrznej materiałem kwasotrwałym, źle ciepło przewodzącym tak, że głównie tylko części odkryte stykają się z cieczą i szybko oddają jej ciepło. Kwasotrwała wyściółka nie potrzebuje szczególnie przylegać do ścian zbiornika, gdyż szczeliny między wyściółką a ścianami są wypełnione parami kwasu azotowego, które nie dopuszczają tam płynnego kwasu; zatem przechodzenie ciepła od ścian aparatu do cieczy odbywa się głównie na powierzchni nieprzykrytej kwasotrwałą wyściółką. Strumień stale doprowadzanego kwasu azotowego dopływa do cieczy wrzącej w zbiorniku i zanim zetknie się ze ścianami naczynia ogrzewa się do temperatury wrzenia, wskutek czego nie może zachodzić miejscowe zetknięcie się ścian metalowych z zimnym kwasem, tak, że w tych warunkach kwas nie powoduje korozji ścian naczynia. Pary kwasu wraz z porwanami ewentualnie kroplami cieczy uchodzą rurą do dalszej przeróbki. Ponieważ również rura w każdym swym miejscu posiada temperaturę wyższą od punktu wrzenia kwasu, przeto i tam nie może nastąpić korozja żelaza. Ogrzewanie aparatu odbywa się zapomocą pary wodnej pod ciśnieniem. Aby uzyskać możliwie największą szybkość oddawania ciepła przez parę wodną ścianom aparatu, należy od strony bezpośredniego zetknięcia się ścian z parą wodną nadać powierzchni tych ścian taki kształt, aby skraplająca się na nich woda mogła jak najszybciej ociekać. Te szybko ociekające skropliny mogą bezpośrednio zasilać rezerwoar, w którym wytwarza się parę wodną pod ciśnieniem, służącą do ogrzewania aparatu.

Zalety tej metody polegają na umożliwieniu stosowania, jako środka ogrzewającego, pary wodnej. Sposób ten pozwala zatem na doprowadzanie dużych ilości ciepła do powierzchni, stykających się z odparowywaną cieczą, i to w sposób zupełnie równomierny. Dzięki temu, metoda ta posiada wyższość nad sposobami, stosującymi ogrzewanie, np. zapomocą gazów spalania.

Zastrzeżenia patentowe:

1. Metoda odparowywania w urządzeniach metalowych cieczy nagrzających te metale zapomocą utrzymania powierzchni, stykających się z cieczą odparowywaną w temperaturze przewyższającej temperaturę wrzenia danej cieczy, znamienna tem, że ogrzewanie odbywa się zapomocą pary wodnej pod ciśnieniem, przyczem w tem miejscu, w którym doprowadza się do aparatu strumień cieczy odparowywanej, utrzymuje się taką ilość cieczy w stanie wrzenia, by świeżo doprowadzana ciecz, zanim zetknie się ze ścianami ogrzewającymi, ogrzała się dostatecznie przez zmieszanie się z cieczą wrzącą.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, znamienna tem, że w tem miejscu, gdzie utrzymuje się większą ilość cieczy w stanie wrzenia, powierzchnie oddające ciepło są częściowo wyłożone materiałem kwasotrwałym, źle ciepło przewodzącym.

* * *

Opisane wyżej doświadczenia z kwasem azotowym miały na celu rozwiązanie ważnego problemu technicznego. Prócz tego jednak dały one jeszcze, w pięć lat później, impuls do badań o charakterze bardziej teoretycznym.

Niezwykłe zachowanie się cieczy w zetknięciu z silnie ogrzanymi powierzchniami metalowemi, nazywane zjawiskiem Leidenfrosta, jest znane od szeregu pokoleń. Bliższem zbadaniem i wytłumaczeniem tego fenomenu, przypisywanemu t. zw. „sferoidalnemu” stanowi cieczy, zajmowali się liczni uczeni, jak Eller (1746), Rumford, Doebereiner¹⁾, Pouillet, Perkins²⁾, Munke, Buff, Baudrimont, Person, Armstrong, Butigny³⁾, Marignac, Poggendorff, Tyndall, Sudre. Dokładniejsze badania podejmuje w r. 1876 Hesehus. W nowszych czasach interesowali się omawianą sprawą Kristensen (1889), Grossart (1895) i Stark (1898). Badania dotychczasowe usiłowały stwierdzić jaką jest temperatura kropli wody w stanie „sferoidalnym” i czy ciecz styka się bezpośrednio t. j. czy zwilża powierzchnię ogrzanego metalu. Zwłaszcza na pierwsze pytanie nie było zgodnej odpowiedzi; gdy jedni oceniali temperaturę wody w stanie „sferoidalnym” na 100°, to inni znajdowali ją znacznie niższą, np. 50° a nawet 36° C. W kwestji zwilżania zabrał głos Buff (1832) utrzymując, że ciecz w zjawisku Leidenfrosta nie zmacza zupełnie powierzchni nagrzewającej, ale zachowuje się podobnie jak rtęć na szkle lub porcelanie. Dokładne pomiary przewodnictwa elektrycznego, wykonane przez Hesehusa udowodniły, że ciecz „sferoidalna”, pozostająca w spokoju na bardzo gładkiej powierzchni ogrzewającej, nie styka się z nią wcale; odległość między temi dwoma ciałami rośnie wraz z temperaturą, a tę można w pewnych granicach dowolnie zmieniać. Kristensen zauważył, że transport ciepła do cieczy odbywa się nietylko przez promieniowanie, ale również przez przewodnictwo cieplne warstwy pary, oddzielającej ciecz od metalu. Stark stwierdza krążenie cieczy wewnątrz kropli, znajdującej się w stanie sferoidalnym. Tak przedstawiają się w skróceniu dawniejsze wyniki badań zjawiska Leidenfrosta.

¹⁾ Gilberts Annalen, 72, 211; 87, 447.

²⁾ Pogg. Ann. 12, 316. Ann. chem. phys. 36, 435.

³⁾ Ann. chem. phys. 9, 350 (1845). „Sur les phénomènes que présentent les corps projetés sur les surfaces chaudes”.

Niniejsza praca zmierzała przede wszystkim do określenia tej najniższej temperatury powierzchni metalicznej, kiedy ciecz przestaje ją zwilżać. W porównaniu z dawniejszymi badaniami zjawiska Leidenfrost różni się ona metodą doświadczeń. Dla obserwacji zjawisk zachodzących na granicy zetknięcia metalu i cieczy zastosowano tutaj elektrycznie grzany drucik metalowy, zanurzony w badanym płynie. Temperaturę drucika w krytycznym momencie, czyli „graniczną temperaturę zwilżania”, postanowiono określać przez pomiar oporu elektrycznego drucika. W tym celu musiano na wstępie dokonać pomiarów oporu drucika użytego w doświadczeniach, dla całej skali temperatur, czyli przeprowadzić jego cechowanie. Drugą czynnością wstępną było znalezienie najdogodniejszego wskaźnika, sygnalizującego moment nastania stanu „sferoidalnego” cieczy, otaczającej drucik oporowy. Należało oczekiwać, że w chwili, w której ciecz przestanie zwilżać metal, następuje przerwanie kontaktu między temi ciałami, a więc izolowanie drucika od cieczy. To ustanie kontaktu między metalem a cieczą powinno dać się stwierdzić gwałtownym wzrostem oporu przejściowego z metalu do cieczy, oraz zmianą przewodnictwa ciepła również od metalu do cieczy. Tych więc dwóch wskaźników usiłowano użyć przy pomiarach.

Próby, oparte na obserwacji zmian przewodnictwa elektrycznego od metalu do cieczy, wykazały jednak niedokładność tego kryterjum. Powód leży w tem, że jako cieczy do badań musiano wówczas użyć elektrolitu, a wtedy prąd grzejący przepływał nie tylko przez drut oporowy, ale częściowo także przez płyn wzdłuż drucika; uniemożliwiało to ściśle określenie oporu drucika, a ten samem obliczenie jego temperatury. Wogóle musiano zaniechać pomysłu użycia tego kryterjum, albowiem w momencie krytycznym następowało, wskutek gwałtownego rozgrzania przepalenie się drucika, zanim dał się wykonać pomiar jego oporu. Fakt ten jednak poddał myśl zastosowania drugiego, odpowiedniejszego wskaźnika. W czasie gdy ciecz zwilża drut oporowy, ciepło Joule'a, powstające w przewodniku może przenosić się z pewną szybkością do płynu, a wskutek tego temperatura drucika podnosi się powoli. Z chwilą jednak, gdy ustanie zwilżanie drucika przez ciecz, zmniejsza się gwałtownie przewodnictwo cieplne od drucika do cieczy, a zatem temperatura drucika wzrasta raptownie, zwykle aż do jego stopienia się. Najwyższy opór wewnętrzny drutu, zmierzony bezpośrednio przed jego stopieniem się wzgl. rozżarzeniem może służyć do ocenienia temperatury, w której ustało zwilżanie. Ponieważ do tego krytycznego momentu można zbliżyć się z dowolną powolnością, przeto opór drucika tuż przed rozżarzeniem da się zmierzyć z dowolnie daleko posuniętą dokładnością.

Na tych zasadach zostały przeprowadzone doświadczenia z rozmaitemi płynami, wyłączając oczywiście ciecze przewodzące, a więc ele-

ktrolity. W dalszym ciągu, przez użycie drucików oporowych, sporządzonych z rozmaitych metali, udało się znacznie rozszerzyć zakres badań.

Opis aparatury.

Druty platynowe, używane w doświadczeniach, miały średnicę 0.1 mm, a długość 7 do 9 cm. Końce ich wtopiono do małych, cienkościennych próbek ze szkła jenajskiego, zwracając uwagę, by w miejscu wtopienia szkło było możliwie najcieńsze. Probówki te, napelnione rtęcią, w której zanurzone grubsze druty miedziane służyły do doprowadzenia prądu, pomieszczono w badanej cieczy (rys. 2).



RYS. 2

Prócz najczęściej używanych drutów platynowych, były stosowane także masywne druty z innych metali, oraz druciki platynowe powleczone cienką warstwą odnośnego metalu. Przy próbach z masywnymi drucikami innych metali musiano odstąpić od wtapiania ich koń-

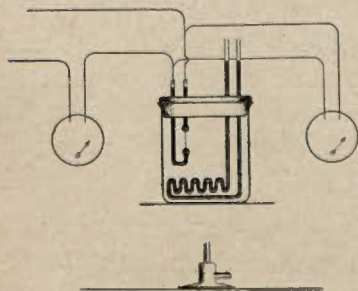
ców do próbek z rtęcią, lecz dolutowywano je do grubszych pałeczek miedzianych i tak wprowadzano do cieczy.

Pierwsze doświadczenia były wykonywane z drutem rozpiętym poziomo w badanym płynie. Po stwierdzeniu, że drucik w tych warunkach nie oddaje ciepła równomiernie, prowadzono szereg prób dalszych z pionowo rozpiętym drucikiem (rys. 3), a mieszkadło utrzymujące jednolitą temperaturę cieczy w naczyniu, umieszczono obok drucika, w połowie jego długości. Ta modyfikacja okazała się jedynie celową, ze względu na możliwość utrzymania równomiernej temperatury płynu, zwłaszcza wówczas, gdy pracowano w temperaturach niższych od temperatury wrzenia kąpieli.



RYS. 3

Jako zbiorniki dla wody były używane dwulitrowe, szerokie zlewki szklane, na których dnie w razie potrzeby umieszczano chłodnicę, sporządzoną z wielokrotnie wygiętej rurki szklanej, zasilanej zimną wodą. Dla pomiarów w temperaturach wyższych ogrzewano zlewkę w sposób zwyczajny na palniku (rys. 4).



RYS. 4

To proste urządzenie okazało się w niniejszych badaniach bardziej celowe, aniżeli termostat; pozwalało na utrzymywanie stałej temperatury przy 20°C w granicach $\pm 0.1^{\circ}$, a wyższych w granicach $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$. Przy badaniach roztworów wodnych używano jako zbiorników dla cieczy naczyń mniejszych (ok. 750 cm^3). Druty, których opór jednostkowy był mały, czy to z racji dobrego przewodnictwa (jak przy srebrze), czy też z konieczności użycia grubszych przekrojów (jak

przy żelazie i ołowiu), musiano stosować znacznie dłuższe i umieszczano je wówczas w blaszanej wanience długości 50 cm. Przy badaniu cieczy niewodnych używano jako zbiornika kolbki, objętości 300 cm³, z bardzo szeroką szyjką, zamkniętą korkiem drewnianym, w którym tkwiły obie rurki z elektrodami rtęciowymi, chłodnica zwrotna oraz termometr.

Pomiar wewnętrznego oporu drucika, potrzebny dla określenia jego temperatury, był dokonywany przy pomocy precyzyjnych instrumentów Westona, według schematu na rys. 4.; odczytywano przytem nie tylko natężenie prądu, ale zarazem spadek napięcia na druciku, używając do tego woltmetru o wielkim oporze wewnętrznym (500 Ω). Opór w świeżo sporządzonym aparacie z początku jest zmienny, ale po pewnym czasie spada do wartości stałej. Tłumaczy się to niedostatecznym na początku kontaktem między końcami wtopionego drucika platynowego a rtęcią. Aby uniknąć błędów z tego powodu, przeprowadzano przez świeżo sporządzony aparat najpierw w ciągu 5 minut prąd o natężeniu 4 do 5 A, albo dodawano do rtęci małych ilości sodu metalicznego, poczem aparat wykazywał już jednostajny opór w danej temperaturze.

Prądu dostarczała bateria akumulatorów o napięciu 18 V. Dla pomiarów dokonanych przy użyciu kilku innych metali stosowano prąd zmienny, trójfazowy o napięciu 110 V.

Cechowanie drucików oporowych.

Cechowanie drucików, używanych do doświadczeń, miało na celu zmierzenie ich oporu przy różnych temperaturach, aby w późniejszych eksperymentach mieć możność określenia temperatury drucika na podstawie pomiaru jego oporu elektrycznego. W tym celu umieszczano drucik w kąpeli o rozmaitych znanych temperaturach i mierzono jego opór. Jako kąpeli używano do 100° wody, dla wyższych temperatur służył olej wysokowrzący. Przy cechowaniu należało wyeliminować błąd spowodowany rozgrzewaniem się drucika, wskutek przepływającego przez niego prądu, niezbędnego do wykonania pomiaru oporu. Można to było osiągnąć drogą ekstrapolacji przez rachunkowe uwzględnienie nagrzewania się drucika pod działaniem prądu, albo też przez stosowanie możliwie niskich natężeń prądu cechowniczego i przez zapewnienie szybkiego odprowadzania ciepła z drutu oporowego, a to zapomocą energicznego mieszania kąpeli i pionowego umieszczenia w niej drucika. Ta druga droga dawała zupełnie dobre wyniki tak, że zrezygnowano z metody ekstrapolacji.

Cechowanie drucików rozpoczynano od stwierdzenia najwyższego dopuszczalnego natężenia prądu, przy którym drucik nie ogrzewał się jeszcze ponad temperaturę kąpeli.

Ustaliwszy maksymalne natężenie prądu cechowniczego przystępowano do oznaczenia oporu drutu przy rozmaitych temperaturach kąpeli, biorąc do pomiarów kilka drucików różnej długości i używając przytem zwykle prądów o rozmaitem natężeniu, zawsze jednak nieprzekraczającym ustalonego natężenia maksymalnego.

Z zestawień odnośnych pomiarów wynika, że we wszystkich przypadkach, w zastosowanych granicach temperatur, opór użytych drucików był liniową funkcją temperatury, odpowiadającą wzorowi:

$$\Omega_c = \Omega_0 (1 + \alpha \cdot t_c)$$

Z przeprowadzonych pomiarów wyliczano dla danego metalu wartość temperaturowego współczynnika oporu α .

Znając opór Ω_c w znanej temperaturze t_c , oraz opór Ω_n w szukanej temperaturze t_n , można obliczyć t_n na podstawie poniższych równości, w których symbol Ω_0 oznacza opór danego drucika w temperaturze 0°C :

$$\Omega_c = \Omega_0 (1 + \alpha \cdot t_c)$$

$$\Omega_n = \Omega_0 (1 + \alpha \cdot t_n)$$

Stąd

$$t_n = \frac{\Omega_n - \frac{\Omega_c}{1 + \alpha \cdot t_c}}{\frac{\Omega_c}{1 + \alpha \cdot t_c}} : \alpha$$

Zamiast tych symbolów można wprowadzić następujące skróty:

$$\text{Przyrost oporu } \Delta \Omega = \Omega_n - \Omega_0 = \Omega_n - \frac{\Omega_c}{1 + \alpha \cdot t_c}$$

Przyrost oporu przeliczony na taki drut, który w 0°C wykazuje opór

$$\text{jednego Ohma, czyli } \Delta \Omega^{\Omega_0} = \frac{\Delta \Omega}{\Omega_0} = \frac{\Omega_n - \Omega_0}{\Omega_0} = \frac{\Omega_n - \frac{\Omega_c}{1 + \alpha \cdot t_c}}{\frac{\Omega_c}{1 + \alpha \cdot t_c}}$$

Skrócony wzór na temperaturę przedstawia się zatem:

$$t_n = \frac{\Delta \Omega}{\alpha \cdot \Omega_0} = \frac{\Delta \Omega^{\Omega_0}}{\alpha}$$

Pomiary granicznej temperatury zwilżania platyny przez wodę o różnych temperaturach.

Użyto drucika platynowego średnicy 0.1 mm.

Maksymalne natężenie prądu cechowniczego ustalono na podstawie poniższych pomiarów:

Tablica I.

T	A	V	Ω
0°	0.22	0.242	1.100
	0.34	0.3745	1.101
	0.5	0.55	1.100
	1.0	1.115	1.115
20°	0.22	0.257	1.168
	0.34	0.396	1.165
	0.5	0.584	1.168
	1.0	1.182	1.182
100°	0.22	0.312	1.418
	0.34	0.483	1.420
	0.5	0.710	1.420
	1.0	1.447	1.447

Tablica II.

T	Ω	T	Ω
0°	1,000	110°	1,318
10°	1,029	120°	1,346
20°	1,059	130°	1,375
30°	1,087	140°	1,405
40°	1,115	150°	1,433
50°	1,144	160°	1,462
60°	1,173	170°	1,491
70°	1,202	180°	1,520
80°	1,231	190°	1,548
90°	1,260	200°	1,577
100°	1,288		

Temperaturowy współczynnik oporu platyny wynosi zatem $\alpha = 0,002884$.

Opory mierzone prądem o natężeniu 0.22, 0.34 i 0.5 A dają zatem wyniki stałe dla poszczególnych temperatur, natomiast przy prądzie silniejszym opory rosną, co wskazuje, że temperatura drucika pod wpływem prądów silniejszych od 0.5 A podnosi się ponad temperaturę kąpieli. W tym wypadku musiano zatem ograniczyć się przy cechowaniu drucika do prądów nieprzekraczających 0.5 A, a nawet dla temperatur ponad 100° okazał się i ten prąd za silny, więc tam stosowano tylko prąd 0.22 i 0.34 A. Dany uzyskane przy cechowaniu, po przeliczeniu na drucik mający w 0° C opór 1 ohma podaje powyższa tablica II.

Pomiary granicznej temperatury zwilżania prowadzono w wodzie ogrzanej do 20°, 40°, 60° i 100° C. Uzyskano przytem następujące wyniki *):

*) Przy drugim doświadczeniu tablicy III-ej, jak i w następnych, już prąd 0.5 A powoduje „grzanie się” drucika, co przy cechowaniu nie miało miejsca. Przyczyna tego leży w umiślnem, znacznie powolniejszym krążeniu cieczy podczas pomiarów granicznej temperatury zwilżania.

Tablica III.

T = 20° C

Drut tu użyty miał w 0° opór $\Omega^0 = 1.192$

A	V	Ω	$\Delta \Omega$	$\frac{\Delta \Omega}{\Omega_0}$	T drucika
0.34	0.428	1.26	0.068	0.0571	20
0.5	0.655	1.27	0.078	0.0655	22.6
1.0	1.28	1.28	0.088	0.074	25.6
2.0	2.65	1.325	0.133	0.1115	38.5
3.0	4.08	1.360	0.168	0.141	48.9
4.0	5.65	1.412	0.22	0.185	63.0
5.0	7.35	1.470	0.278	0.233	81
6.0	9.06	1.51	0.318	0.266	92
6.5	10.00	1.54	0.348	0.292	101.6
7.0	11.11	1.587	0.395	0.331	115
8.0	12.95	1.62	0.428	0.36	125
8.3	13.62	1.641	0.449	0.376	130.5

Powyżej podanego najwyższego natężenia prądu następuje przepalenie drucika.

Tablica IV.

T = 40° C.

Drut tu użyty wykazywał w 20° C opór $\Omega_{20} = 1.058$

A	V	Ω	T
0.34	0.379	1.115	40
0.50	0.56	1.20	41.5
1.0	1.138	1.138	48
2.0	2.322	1.161	56
6.0	7.87	1.312	108
7.5	10.27	1.370	128
7.7	10.60	1.377	130.7

Cokolwiek wyższe natężenie powoduje przepalenie drucika.

Tablica V.

T = 60° C.

Drut użyty wykazał $\Omega_{20} = 0.529$, a $\Omega_0 = 0.500$

A	V	Ω	T
0.35	0.205	0.586	60
0.50	0.295	0.59	62
1	0.614	0.614	79
2	1.24	0.62	83
3	1.90	0.633	92
4	2.59	0.648	103
5	3.351	0.670	118
6	4.10	0.683	127
6.6	4.541	0.688	130

Po zwiększeniu natężenia prądu następuje przepalenie drucika.

Tablica VI.

T = 100° C (ściśle 99.5° C.)

Drut użyty wykazywał $\Omega_{20} = 1.050$ a $\Omega_0 = 0.995$

A	V	Ω	T
0.34	0.435	1 279	100
0.5	0.642	1.284	101.5
1	1.295	1.295	105.7
2	2.62	1.31	111
3	4.02	1.34	120.5
3.21	4.372	1.365	130.2

Przy cokolwiek wyższem natężeniu następuje przepalenie drucika.

Z powyższych doświadczeń wynika, że ustanie zwilżania, powodujące gwałtowny wzrost temperatury drucika a w następstwie jego przepalenie, zachodziło zawsze wówczas, gdy temperatura drucika dochodziła 130° C. Można zatem powiedzieć, że graniczna temperatura zwilżania dla danej cieczy i metalu, przy stałym ciśnieniu atmosferycznem, jest stała i nie zależy od temperatury, panującej w masie cieczy. Graniczna temperatura zwilżania jest wyższa od temperatury wrzenia płynu w warunkach doświadczenia.

Pomiary granicznej temperatury zwilżania platyny przez wodne roztwory niektórych substancyj.

Na podstawie wyników poprzedniego doświadczenia, t. j. wobec stwierdzenia niezależności granicznej temperatury zwilżania od temperatury cieczy, wykonywano dalsze pomiary tylko w cieczach wrzących, dzięki czemu odpadła potrzeba mieszania mechanicznego. Wykonywując doświadczenia w cieczy wrzącej, w której panuje zatem jednolita temperatura, można było używać także drucika poziomego. Pierwsze próby w ten sposób wykonane z czystą wodą i drucikiem platynowym wykazały, że o ile natężenie prądu stopniowano bardzo łagodnie, to mimo przekroczenia temperatury granicznej 130° C, drut nie ulegał stopieniu, ale tylko żarzył się pod wodą. Także drucik rozżarzony na powietrzu do jasnej czerwieni, a następnie wprowadzony pod powierzchnię wrzącej wody, przy stosownem podwyższeniu natężenia prądu, nie przestawał żarzyć się dalej; próba ta ilustruje wybornie ustanie zwilżania metalu ogrzanego ponad graniczną temperaturę.

Obserwacja powyższa pozwoliła uprościć dalsze doświadczenia, gdyż jednym drucikiem można było wykonać szereg różnych pomiarów, bez konstruowania za każdym razem nowego aparatu, cechowania go i t. p.

W tym samym pomiarze można było dokonywać odczyty szybko jeden po drugim, bez zmiany warunków doświadczenia.

Ilość substancyj, których roztwory nadawały się do tej serii badań, jest dość szczupła. Wszystkie elektrolity musiały być wykluczone, ze względu na zakłócenie obserwowanych zjawisk przez procesy elektrolizy, odbywające się wzdłuż drucika oporowego i wobec niemożności dokładnego pomiaru oporu samego drucika, gdyż w przewodzeniu prądu brałby wówczas udział także otaczający elektrolit. Badania przeprowadzono zatem na roztworach cukru, gliceryny, kwasu borowego i kwasu winowego, przyczem ten ostatni okazał się już zbyt silnym elektrolitem, by mógł służyć do celów pomiarowych.

a) Cukier trzcinowy.

Zastosowano tu sacharozę, wolną od popiołu i niereagującą z azotanem srebra. Doświadczenie prowadzono w naczyniu mniejszem, objętości 750 cm³, zaopatrzonem w markę przy 500 cm³. Objętość cieczy utrzymywano stale na 500 cm³. Substancję stałą dodawano stopniowo, dochodząc przy końcu do 70% roztworu (350 gr. cukru). Dalszy dodatek cukru nie był wskazany z powodu karmelizacji.

Tablica VII.

T wrzenia	% cukru	A	Ω	T drucika
99.0	—	3.37	1.39	130
99.0	0.2	3.35	1.39	130
99.2	1	3.35	1.395	132
99.5	2.5	3.35	1.40	137.5
99.6	5	3.5	1.41	
99.75	10	3.65	1.421	140.6
99.9	20	3.6	1.43	144
100.0	30	3.7	1.45	151
101.0	50	3.78	1.491	165
102.2	70	3.8	1.50	168
103.2		3.7	1.52	175
104.3		3.7	1.541	182
106.3		3.8	1.565	191
108.7		3.7	1.59	199
110.5		3.8	1.62	209
112.0		3.9	1.66	223
113.0		4.0	1.675	225
116.0		4.2	1.71	240
117.0		4.2	1.715	242
119.0		4.25	1.72	244

Miarą koncentracji roztworu powyżej 70% był jego punkt wrzenia.

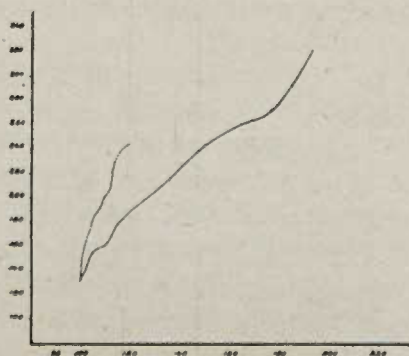
Stwierdzono zatem, że w miarę wzrostu koncentracji roztworu podnosi się graniczna temperatura zwilżania, a zarazem rośnie natężenie prądu potrzebne do wywołania zjawiska ustania zwilżania. Doświadczenie to powtórzono „wstecz” t. zn. od roztworów stężonych do coraz bardziej rozcieńczonych i otrzymano identyczne daty na temperaturę prucika w momencie przerwania zwilżania.

b) Gliceryna.

Do próby użyto gliceryny z firmy „C. F. Kahlbaum”, marki „chem. rein.” Wagową koncentrację roztworu obliczono na podstawie znanych objętości gliceryny dodawanej do roztworu, przyjmując ciężar właściwy

Tablica VIII.

T wrzenia	% gli ceryny	A	Ω	T drucika
98.9	—	3.15	1.38	131
99.0	1.2	3.35	1.38	131
99.2	3.6	3.35	1.38	131
99.3	6.0	3.35	1.38	131
99.7	12	3.35	1.384	133
100.0	20	3.35	1.39	135
101	30	3.4	1.40	139
102		3.4	1.41	142
103	47	3.35	1.43	149
104	53	3.45	1.445	154
109	69	3.55	1.46	160
113	82	3.6	1.50	173
114		3.6	1.51	177
126		3.75	1.58	200
151		4.00	1.70	243
176		4.00	1.77	267
196		3.9	1.93	323



rys. 5

czystej gliceryny równy 1.24. Ciśnienie barometryczne podczas doświadczenia wynosiło 730 mm słupa rtęci.

Zależność granicznej temperatury zwilżania od temperatury wrzenia roztworu dla dwóch powyższych substancji podaje wykres na rys. 5.

c) Kwas borowy.

Tablica IX.

T wrzenia	% H_3BO_3	A	Ω	T drucika
99.0	—	3.18	1.367	130
99.0	1	3.17	1.38	135.7
99.2	5	3.18	1.41	146
100.4	10	3.22	1.434	154
101.2	20	3.30	1.445	158
102.4	30	3.35	1.450	160

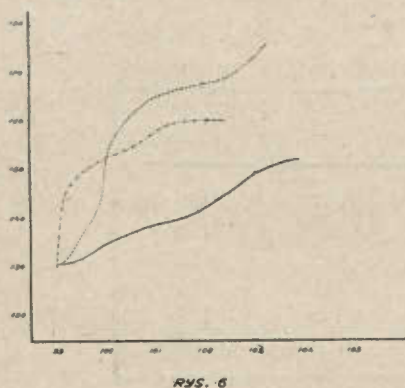
Przy próbach pomiarów „wstecz” (przez rozcieńczenie rozroztworu 30%-owego) uzyskiwano stale wyższe graniczne temperatury zwilżenia, a drucik użyty w tych doświadczeniach włożony później do czystej wody wykazywał również wyższą od 130° graniczną temperaturę zwilżenia. Tłumaczy się to tem, że powierzchnia drucika pod działaniem kwasu borowego ulega zmianom, w rodzaju korozji, albo pokrywa się warstewką o innym składzie. W każdym razie przeprowadzone doświadczenia wykazały, że nawet bardzo małe ilości kwasu borowego wpływają już bardzo znacznie na podwyższenie granicznej temperatury zwilżenia.

d) Kwas winowy.

Pomiary wykonane z tą substancją trzeba uważać za zupełnie błędne gdyż zjawisko było zakłócone przez elektrolizę przebiegającą przy obu końcach drucika; tylko w samym środku przewodnika nie odbywała się elektroliza i tam można było obserwować ustawianie zwilżania metalu przez ciecz. Przewodnictwo elektrolityczne roztworu było bardzo znaczne, jak tego dowodzi fakt, że po umyślnem przerwaniu drucika roztwór przeprowadzał nadal prąd o natężeniu 0.2 A. Kwas winowy jest zatem zbyt silnym elektrolitem i wskutek tego nie nadaje się do pomiarów niniejszą metodą.

Z tej serii doświadczeń można wyciągnąć następujące wnioski: graniczna temperatura zwilżania platyny w wodnych roztworach nieelektrolitów jest inna, niż w czystej wodzie; różni się ona także od temperatury wrzenia danego roztworu w warunkach doświadczenia.

Zauważono, że w poszczególnych wypadkach nawet małe ilości rozpuszczonych substancji mogą powodować bardzo znaczne zmiany granicznej temperatury zwilżania w stosunku do czystej wody. Widoczne to jest z załączonego wykresu na rys. 6., w którym na osi odciętych podane są temperatury wrzenia roztworów, a na osi rzędnych wykreślono graniczne temperatury zwilżania. Mogłoby to, w pewnym stopniu,



zetknięcia ciała stałego i cieczy. Na powierzchni ciała stałego, stykającego się z cieczą, znajduje się warstewka cieczy zaadsorbowanej. Siła adsorpcji wywiera na tę warstewkę ciśnienie, które można nazwać ciśnieniem adsorbcyjnym¹⁾.

Tablica X.

T	Ω
0	1.133
20	1.200
100	1.450
110	1.495
120	1.525
125	1.543
126	1.547
127	1.550
128	1.553
129	1.555
130	1.559
131	1.562
132	1.565

Należało przypuszczać, że siła adsorbowania danej cieczy przez rozmaite metale będzie zależna od natury metalu i jego powierzchni. Te rozważania dały impuls do podjęcia pomiarów granicznej temperatury zwilżania drucików sporządzonych z rozmaitych metali wobec wrzącej wody. W tym celu wykonano doświadczenia z platynowaną platyną, następnie z drucikami masywnymi z rozmaitych innych metali oraz z drutem platynowym, którego powierzchnia została pokryta cienką warstewką odnośnego metalu.

a) Platyna platynowana (czerniona).

Cechowanie drucika platynowego poczernionego na powierzchni dało wyniki, które podaje tabl. X.

W tym przypadku oznaczono graniczną temperaturę zwilżania przy napięciu 7.35 V, a natężeniu 4.72 A, czyli przy oporze 1.557 Ω. Wylicza się stąd temperatura

upoważnić do przypuszczenia, że te raptowne zmiany są spowodowane różnicą koncentracji roztworu w warstewce zaadsorbowanej na powierzchni metalu, wobec koncentracji w pozostałej masie cieczy.

Pomiary granicznej temperatury zwilżania rozmaitych metali przez wodę.

Rozpatrując zjawisko Leidenfrost'a pod kątem dokonanych pomiarów można wyrobić sobie następujący pogląd na stosunki panujące na granicy

¹⁾ Powodu obserwowanych zjawisk, jak nam zwrócił uwagę prof. W. Świątosławski, możnaby dopatrywać się nie w „ciśnieniu adsorbcyjnym”, ale wprost w przegrzaniu cieczy na powierzchni metalu. Koncepcja ta wydaje się nam jednak mało prawdopodobna. Przeciw niej przemawia ostrość zjawiska i zgodność wyników pomiaru granicznych temperatur zwilżania dla danego układu. Taka stałość granicznej temperatury zwilżania jest mniej prawdopodobna przy przegrzewaniu się cieczy.

129.5° C. Zauważono, że w krytycznym momencie następowało stale przepalenie drucika, podczas gdy w poprzednio opisanych doświadczeniach z nieczernionym drucikiem platynowym udawało się doprowadzić drucik tylko do żarzenia się. Tę różnicę w zachowaniu obydwu drucików można tłumaczyć tem, że dla wywołania zjawiska ustania zwilżania przy druciku czernionym trzeba było zawsze użyć silniejszego natężenia prądu, niż przy druciku gładkim.

b) Żelazo.

Do doświadczeń używano cienkiego drucika, t. zw. „kwiatowego”, o średnicy 0.24 mm. Dla oczyszczenia jego powierzchni przeciągano go szybko przez rozc. kwas solny. Stosowano drucik znaczniejszej długości, a ogrzewano go miejskim prądem trójfazowym o napięciu 110 V.

Na wstępie określono maksymalnie dopuszczalne natężenie prądu cechowniczego, jak to wykazuje następująca

Tablica XI.

T	A	V	Ω	kąpiel
20	0.34	0.367	1.079	woda
20	0.50	0.539	1.078	„
20	1.00	1.081	1.081	„
20	2.00	2.180	1.09*)	„
100	0.50	0.696	1.392	„
100	0.34	0.474	1.394	olej
100	0.50	0.696	1.392	„
100	1.00	1.405	1.405*)	„
110	0.34	0.487	1.432	„
120	0.34	0.500	1.471	„
130	0.34	0.514	1.512	„
130	0.50	0.755	1.510	„
130	1.00	1.520	1.520*)	„
130	2.00	3.120	1.560*)	„

Powyższe pomiary stwierdzają, że opór żelaza wzrasta wraz z temperaturą według równania:

$$\Omega_c = \Omega_0 \cdot (1 + 0.00392 \cdot t_c)$$

Cechowanie drugiego drucika wykazało tą samą zależność oporu od temperatury.

*) Dany oznaczone gwiazdkami wskazują wyniki błędne, wskutek zbyt silnego prądu, powodującego już „grzanie się” drucika.

Tablica XII.

T	Ω
0	0.246
20	0.265
100	0.342
110	0.3515
120	0.361
130	0.370
131	0.372
135	0.376
137	0.378

Graniczną temperaturę zwilżania określono przy napięciu 11.75 V a natężeniu 31.5 A, czyli przy oporze równym 0.373 Ω , co odpowiada temperaturze 132° C. Należy zaznaczyć, że obok gładkiej platyny tylko drucik żelazny dał się utrzymać pod wodą w stanie żarzenia się, bez stopienia.

Pomiary z drucikiem platynowym pokrytym warstewką żelaza nie mogły być przeprowadzone, gdyż przez galwaniczne pokrywanie platyny powłoką żelaza nie udało się uzyskać warstewki trwale przylegającej.

c) Srebro.

Pomiary wykonano z drucikiem o średnicy 0.2 mm i dość znacznej długości. Stosowano prąd zmienny 110 V. Określenie maksymalnego natężenia prądu cechowniczego dało w rezultacie:

Tablica XIII.

T	A	V	Ω
20	0.34	0.050	0.147
20	0.50	0.074	0.148
20	1.50	0.222	0.148
100	0.34	0.063	0.185
100	0.50	0.093	0.186
100	1.00	0.185	0.185
100	2.00	0.378	0.1865
120	0.50	0.098	0.196
120	1.00	0.195	0.195
120	2.00	0.391	0.1955
130	0.50	0.100	0.200
130	1.00	0.199	0.199
130	2.00	0.399	0.1995

Z rezultatów tych wynika, że w danych granicach temperatur współczynnik α wynosi 0.0034. Do cechowania nadaje się prąd o natężeniu 1 A,

co umożliwia dokładniejsze odczyty spadku napięcia na tak dobrym przewodniku, jakim jest srebro.

Zależność oporu od temperatury podaje:

Tablica XIV.

T	Ω
0	0.138
20	0.1475
100	0.185
110	0.190
120	0.1945
130	0.199
132	0.200
136	0.202
138	0.203
140	0.2045
142	0.205
145	0.206
150	0.2075

Przepalenie drucika nastąpiło przy 4.65 V i 22.8 A, co odpowiada oporowi 0.2039 Ω . Stąd wylicza się graniczną temperaturę zwilżania 139° C.

Prócz wyżej wymienionych wykonano pomiary z drucikiem platynowym cienko posrebrzonym w roztworze cyjanku srebra. Opor drucika platynowego z $\Omega_{20} = 1.11$ spadł po posrebrzeniu na $\Omega_{20} = 1.10$. O ile chodzi natomiast o wzrost oporu z temperaturą, to drucik posrebrzany zachowywał się zupełnie tak, jakby był sporządzony z masywnej platyny.

Daty pomiarowe przytacza:

Tablica XV.

T	A	V	Ω
Drucik nieposrebrzony			
20	0.25	0.277	1.11
Drucik posrebrzony			
20	0.24	0.264	1.10
100	0.25	0.335	1.34
0	0.25	0.260	1.04
100	6.54	9.50	1.453

Z dat $\Omega_0 = 1.040$ i $\Omega_n = 1.453$, przy którym następuje przepalenie drucika, wylicza się graniczną temperaturę zwilżania na 138° C, co zgadza się dostatecznie z wynikami uzyskanymi zapomocą masywnego drucika srebrnego.

d) Nikel.

Do doświadczeń użyto wyłącznie drucika platynowego o średnicy 0.1 mm, poniklowanego galwanicznie w kąpeli kwaśnej. Rezultaty cechowania prądem o natężeniu 0.25 A podaje

Tablica XVI.

T	Ω
0	1,133
20	1,200
50	1,300
100	1,450
110	1,495
120	1,525
130	1,560
140	1,595
145	1,610
150	1,625
155	1,640

Przepalenie drucika nastąpiło przy 9.90 V i 6.15 A, z czego wylicza się opór graniczny $\Omega_n = 1.61 \Omega$, a graniczna temperatura zwilżania 145°C .

e) Miedź.

Doświadczenia z masywnym drucikiem miedzianym nie dały wyraźnych rezultatów. Wskutek bowiem bardzo dobrego przewodnictwa spadek napięcia był nieznaczny, a temperaturowy współczynnik oporu wynosił zaledwie 0,000725. Z tych powodów trzeba było zastosować drucik platynowy pomiedziowany, przyczem otrzymano następujące dane:

Tablica XVII.

T	A	V	Ω
Drucik niemiedziowany			
20	0,22	0,261	1,186
0	0,21	0,235	1,120
Drucik pomiedziowany			
20	0,22	0,258	1,173
0	0,24	0,266	1,110
100	0,22	0,315	1,430
100	5,32	8,42	1,583

Przepalenie nastąpiło przy oporze $\Omega_n = 1.583 \Omega$, co odpowiada (uwzględniając wyniki cechowania drutu platynowego) granicznej temperaturze zwilżania 147.5°C .

f) Ołów.

Pomiary wykonano tylko przy pomocy masywnego drutu ołowianego, gdyż ołowianie platyny w roztworze ołowinu dało niezbitą, gąbczastą warstewkę metalu, który łatwo odrywał się i szybko ulegał utlenieniu. Użyty drut miał średnicę 0,35 mm, a długość około 35 cm. Sporządzenie cieńszych drucików okazało się niemożliwe. Badania prowadzono zapomocą prądu zmiennego o 110 V.

Na wstępie wykonano pomiar maksymalnego natężenia prądu cechowniczego, jak to wskazuje

Tablica XVIII.

T	A	V	Ω	Kapiec
20	0,5	0,135	0,270	woda
20	1,0	0,270	0,270	"
20	2,0	0,540	0,270	"
20	3,0	0,815	0,2715	"
100	0,5	0,175	0,350	"
100	1,0	0,350	0,350	"
100	2,0	0,710	0,355	"
100	0,5	0,175	0,350	olej
100	1,0	0,350	0,350	"
100	2,0	0,722	0,361	"
110	1,0	0,361	0,361	"
130	1,0	0,382	0,382	"
160	0,5	0,207	0,414	"
160	1,0	0,414	0,414	"
160	2,0	0,840	0,420	"

Wyniki cechowania drucika przedstawia

Tablica XIX.

T	Ω	T	Ω
0	0,249	150	0,402
20	0,270	153	0,407
99	0,350	155	0,409
110	0,361	157	0,411
120	0,372	160	0,414
130	0,382	165	0,419
140	0,392	170	0,422
145	0,398	180	0,433

Przepalenie nastąpiło przy 19,8 V i 48,1 A t. j. przy oporze 0,411 Ω . Wylicza się stąd graniczna temperatura zwilżania 157° C.

Wyniki tej serii pomiarów przedstawiają się następująco:

Metal:	Pt czern.	Pt	Fe	Ag	Ni	Cu	Pb
Graniczna temp. zwilżania:	129,5	131	133	139	145	147.5°	157

Widoczne jest zatem, że graniczna temperatura zwilżania rozmaitych metali przez wodę zależy od natury metalu. Temperatury te rosną w następującym szeregu metali:

Pt, Fe, Ag, Ni, Cu, Pb.

Jest uderzające, że w tym samym porządku następują po sobie przepięcia wodorowe na odnośnych metalach. Być może, że równoległość tych zjawisk jest zupełnie przypadkowa, w każdym jednak razie zasługuje ona na podkreślenie.

Pomiary granicznej temperatury zwilżania platyny przez rozmaite ciecze oraz pomiary ciśnień adsorbcyjnych.

Celem bliższego poznania natury zjawiska Leidenfrosta przystąpiono do pomiaru granicznych temperatur zwilżania dla całego szeregu rozmaitych cieczy. Obrano do tego celu, jako metal porównawczy, platynę.

Zakładając, że w omawianych zjawiskach odgrywa główną rolę adsorbcja cieczy na powierzchni metalu, trzeba przyjąć, iż w porównaniu z resztą cieczy warstwa zaadsorbowana znajduje się pod ciśnieniem wyższym, na które składa się ciśnienie atmosferyczne, działające na cały płyn i ponadto ciśnienie adsorbcyjne, wywołane przyciąganiem cząsteczek cieczy przez metal. Temperatura wrzenia cieczy w warstwie przylegającej do metalu jest zatem wyższa, niż temperatura wrzenia swobodnej masy cieczy. Ustanie zwilżania metalu musi być spowodowane tem, że przylegająca doń warstewka płynu przechodzi w stan pary, a wówczas temperatura powierzchni zetknięcia jest równą temperaturze wrzenia danej cieczy pod ciśnieniem, równem sumie ciśnienia atmosferycznego i adsorbcyjnego. Mierzac zatem graniczną temperaturę zwilżania metalu przez badaną ciecz pod znanem ciśnieniem atmosferycznym, mamy możliwość obliczyć wielkość ciśnienia, spowodowanego adsorbcją tej cieczy przez powierzchnię metalu.

W pomiarach poniższych oznaczono obok granicznych temperatur zwilżania także wysokość ciśnienia adsorbcyjnego dla poszczególnych cieczy, przy odnośnej temperaturze granicznej. W tym celu znajdowano prężność pary nasyconej badanej cieczy w granicznej temperaturze zwilżania, a odejmując od niej panujące ciśnienie atmosferyczne, otrzymywano ciśnienie adsorbcyjne, wyrażone w mm słupa rtęci. Do tych

obliczeń brano dane prężności par z tablic Landolta, a w wypadkach gdy prężność dla określonej temperatury nie była znana, stosowano ekstrapolację graficzną, lub rzadziej rachunkową.

Pomiary dokonano na płynach chemicznie czystych, znanego pochodzenia, w temperaturze wrzenia. Do prób używano tego samego drucika platynowego, o średnicy 0.1 mm, którego opór w 0°C wynosił 0.972 Ω .

Tablica XX.

T	Ω	T	Ω
0	0,972	120	1,510
20	1,030	130	1,538
50	1,115	140	1,566
60	1,140	150	1,595
70	1,170	160	1,422
80	1,197	170	1,450
90	1,225	180	1,478
100	1,253	190	1,505
110	1,282	200	1,533

a) Alkohol metylowy.

Preparat firmy de Haen „chem. rein“, odwodniono przez 3-godzinne ogrzewanie z wapnem przy użyciu chłodnicy zwrotnej i oddestylowano po 24 godzinach. Temperatura wrzenia 64.7° C przy 730 mm Hg.

Wyniki pomiarów przedstawia:

Tablica XXI.

A	V
3,05	3,77
3,02	3,75
2,97	3,67
3,00	3,71

Opór w krytycznym momencie wynosił zatem na podstawie powyższych pomiarów 1.236 Ω , co odpowiada temperaturze 94° C. Do wyliczenia ciśnienia adsorbcyjnego przyjęto prężność pary w temperaturze 94° C na podstawie graficznej interpolacji równą 2180 mm Hg, od której odjęto ciśnienie atmosferyczne w czasie doświadczenia 730 mm Hg. Ciśnienie adsorbcyjne wynosi zatem 1350 mm słupa rtęci.

b) Alkohol etylowy.

Alkohol odwodniono, podobnie jak metylowy. Temperatura wrzenia 78.1° C przy 729 mm Hg.

Tablica XXII.

A	V
2,60	3,27
2,65	3,34
2,80	3,53
2,77	3,49

Średni opór w momencie ustania zwilżania wynosił 1.260 Ω z czego wylicza się graniczną temperaturę zwilżania 103° C.

Prężność par alkoholu w 103° C

(przez interpolację graficzną) 1860 mm Hg

Ciśnienie barometryczne 729 mm Hg

Zatem ciśnienie adsorbcyjne wynosi 1131 mm Hg

c) Alkohol izo-amyłowy.

Preparat firmy C. F. Kahlbaum, o temperaturze wrzenia 131° C przy ciśnieniu 738 mm Hg.

Tablica XXIII.

A	V
2,35	3,33
2,30	3,26
2,40	3,41

Średni opór 1.418 Ω . Graniczna temp. zwilżania 153° C.

Prężność par w 159° C (na podstawie ekstrakcji graficznej)

1800 mm Hg

Ciśnienie atmosferyczne 738 mm Hg

Stąd ciśnienie adsorbcyjne 1062 mm Hg

d) Eter etylowy.

Preparat firmy Merck „chem. rein“ o temperaturze wrzenia 34,5° C przy ciśnieniu 735 mm Hg.

Tablica XXIV.

A	V
2,42	2,815
2,45	2,850
2,38	2,770

Średni opór 1.163 Ω . Graniczna temp. zwilżania 68° C.

Prężność par w 68° C (z interpolacji graficznej) 2180 mm Hg

Ciśnienie atmosferyczne	735 mm Hg
Stąd ciśnienie adsorbcyjne	1445 mm Hg

e) Benzol.

Preparat firmy C. F. Kahlbaum „Für Molekulargewichtsbestimmungen“.

Tablica XXV.

A	V
2,00	2,68
2,05	2,73
2,40	3,20
2,44	3,25
2,50	3,06

Trzy ostatnie pomiary wykonano z cieczą lekko ochłodzoną poniżej punktu wrzenia.

Średni opór w momencie krytycznym 1.332 Ω .

Graniczna temp. zwilżania 128° C.

Prężność par w 128° (z interpolacji graficznej). 2720 mm Hg

Ciśnienie atmosferyczne 744 mm Hg

Stąd ciśnienie adsorbcyjne 1976 mm Hg

f) Toluol.

Preparat firmy C. F. Kahlbaum „chem. rein“, o temperaturze wrzenia 111° C przy 742 mm Hg

Tablica XXVI.

A	V
2,70	3,843
2,75	3,910
2,60	3,700

Średni opór w momencie krytycznym 1.423 Ω

Graniczna temperatura zwilżania 160° C

Prężność par¹⁾ w 160° 2642 mm Hg

Ciśnienie atmosferyczne 742 mm Hg

Stąd ciśnienie adsorbcyjne 1900 mm Hg

g) Ksylol.

Preparat firmy C. F. Kahlbaum „chem. rein“, o temperaturze wrzenia 139° C przy 735 mm. Hg.

¹⁾ Obliczono wzorem ekstrapolacyjnym Bertranda $p = G \left(\frac{T - \lambda}{T} \right)^{50}$, gdzie $\log G = 7.20292$, $T = 433^\circ$, $\lambda = 692$.

Tablica XXVII.

A	V
2.50	3.75
2.55	3.831
2.51	3.77

Średni opór w momencie krytycznym 1.50 Ω

Graniczna temperatura zwilżania 188°C

Prężność par¹⁾ w 188° 2453 mm. Hg

Ciśnienie atmosferyczne 735 mm. Hg

Stąd ciśnienie adsorbcyjne 1718 mm. Hg

h) Aceton.

Preparat firmy de Haen, o temperaturze wrzenia 56°C przy 739 mm Hg.

Tablica XXVIII.

A	V
2.40	2.89
2.50	3.01
2.48	2.99

Średni opór w momencie krytycznym 1.205 Ω

Graniczna temperatura zwilżania 83°C

Prężność par w 83° (z interpolacji graficznej) . 1780 mm. Hg

Ciśnienie atmosferyczne 739 mm. Hg

Stąd ciśnienie adsorbcyjne 1041 mm. Hg

i) Octan etylowy.

Preparat firmy Merck „chem. rein” o temperaturze wrzenia 77° C przy 738 mm. Hg.

Tablica XXIX.

A	V
2.30	2.92
2.31	2.93
2.32	2.95

Średni opór w momencie krytycznym 1.27 Ω

Graniczna temperatura zwilżania 106° C

¹⁾ Obliczono jak wyżej, przyczem $\log G = 7.26115$, $T = 461^\circ$, $\lambda = 75.3$

Prężność par¹⁾ w 106° (z interpolacji graficznej) 1780 mm. Hg
 Ciśnienie atmosferyczne 738 mm Hg
 Stąd ciśnienie adsorbcyjne 1042 mm. Hg

k) Czterochlorek węgla.

Preparat firmy de Haen „chem. rein”, o temperaturze wrzenia 77°C przy 732 mm Hg.

Tablica XXX.

A	V
2.10	2.785
2.14	2.830
2.08	2.750

Średni opór w momencie krytycznym 1.322 Ω
 Graniczna temperatura zwilżania 124.5° C
 Prężność par w 124.5° (z interpolacji graficznej) . 2700 mm. Hg
 Ciśnienie atmosferyczne 732 mm. Hg
 Stąd ciśnienie adsorbcyjne 1968 mm. Hg

l) Dwusiarczek węgla.

Preparat firmy C. F. Kahlbaum, o punkcie wrzenia 47° C przy 734 mm Hg.

Tablica XXXI.

A	V
2.30	2.81
2.28	2.79
2.25	2.77

Średni opór w momencie krytycznym 1.225 Ω
 Graniczna temperatura zwilżania 90° C
 Prężność par²⁾ w 90° C 2662 mm. Hg
 Ciśnienie atmosferyczne 734 mm. Hg
 Stąd ciśnienie adsorbcyjne 1928 mm. Hg

¹⁾ Naccari-Pagliani, Nuov. Chim. 9, 27 (1881) podają wzór na obliczenie prężności par octanu etylowego: $\log P = a + b \cdot \alpha^t$, na podstawie którego wylicza się $P = 1757$ mm Hg.

²⁾ Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, 381, Berlin (1912)

Zestawienie ogólne tej serii pomiarów podaje następująca

Tablica XXXII.

Substancja	T wrzenia	Graniczna Temp. zwilżania	ΔT	Prężność par na- syconych	Ciśnienie atm.	Ciśnienie adsorb- cyjne
Woda	99	130°	31	2030	726	1304
Alkohol metylowy . .	647	94	29.5	2180	730	1350
Alkohol etylowy . .	78	103	25	1860	729	1131
Alkohol izo-amylowy .	131	159	27	1800	738	1062
Eter etylowy	34.5	68	33.5	2180	735	1445
Benzol	81	128	47	2720	744	1976
Toluol	111	160	49	2642	742	1900
Ksylol	139	188	41	2453	735	1718
Aceton	56	83	27	1780	739	1041
Octan etylowy . . .	77	106	29	1780	738	1042
Czterochlorek węgla .	77	124.5	47.5	2700	732	1968
Dwusiarczek węgla .	47	90	43	2663	734	1929

Szereg tych pomiarów wykazuje, że graniczna temperatura zwilżania jest własnością charakterystyczną, zależną od natury badanej cieczy. Zastosowana tu metoda umożliwia eksperymentalne mierzenie ciśnień adsorbcyjnych, panujących w warstewce cieczy przylegającej do metalu i otwiera zarazem nowe drogi dla prób zmierzających do wyjaśnienia wielu zjawisk z dziedziny adsorpcji.

Ponieważ pomiary ciśnień adsorbcyjnych wykonano tylko pod zwykłym ciśnieniem atmosferycznym, przeto dla każdej badanej cieczy użytkano zaledwie jedną wartość tego ciśnienia, a mianowicie w stosunku do jednej tylko temperatury. Da się jednak przewidzieć, że analogiczne doświadczenia, prowadzone w zamkniętych naczyniach, pozwalając na zmianę ciśnienia wywieranego na ciecz, umożliwiłyby, dzięki całej skali rozmaitych ciśnień, znaleźć krzywe zmian ciśnienia adsorbcyjnego w zależności od temperatury. Wówczas uzyskaloby się daty porównywalne, na podstawie których możnaby wyprowadzić ogólne wnioski o zależności ciśnień adsorbcyjnych od budowy i od rozmaitych fizycznych własności badanych cieczy.

Streszczenie.

Na wstępie opisano doświadczenia, które opierając się na zjawisku Leidenfrost'a, stały się podstawą technicznej metody odparowywania w urządzeniach metalowych cieczy nagryzających metale. W związku z tem wykonano szereg doświadczeń nad zachowaniem się drucików metalowych, ogrzewanych prądem elektrycznym, a zanurzonych w rozma-

tych cieczach. Stopniując natężenie prądu grzejącego dochodzono do momentu, w którym drucik zaczynał żarzyć się pod cieczą albo nawet ulegał stopieniu. Przez pomiar oporu elektrycznego drucika, tuż przed gwałtownym wzrostem jego temperatury, oznaczano „graniczną temperaturę zwilżania”, od której począwszy ciecz przestaje stykać się bezpośrednio z powierzchnią drucika.

Na podstawie obserwowanych zjawisk wyprowadzono pojęcie ciśnienia adsorbcyjnego, przez które rozumie się ciśnienie wywołwane przez powierzchnię metalu na cząsteczki cieczy bezpośrednio do metalu przylegające. W warstewce przylegającej do metalu ciecz znajduje się pod owym ciśnieniem adsorbcyjnym, powiększonym o ciśnienie atmosferyczne, działające na całą masę cieczy. Wskutek tych ciśnień temperatura wrzenia cieczy w warstewce zaadsorbowanej jest wyższa od temperatury wrzenia całej masy płynu. Graniczna temperatura zwilżania jest właśnie identyczna z temperaturą wrzenia cieczy w warstewce przylegającej do metalu; gdy powierzchnia metalu osiągnie ową graniczną temperaturę powstaje na niej warstewka pary danej cieczy i ona izoluje metal od zwilżania przez ciecz.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów stwierdzono następujące fakty:

1. Dla danej cieczy i metalu graniczna temperatura zwilżania jest stała i nie zależy od temperatury panującej w cieczy. Temperatura graniczna jest zawsze wyższa od temperatury wrzenia cieczy w warunkach doświadczenia.

2. Graniczna temperatura zwilżania platyny w wodnych roztworach nieelektrolitów jest inna niż dla czystej wody, a zarazem różni się od temperatury wrzenia danego roztworu w warunkach doświadczenia. W poszczególnych wypadkach stwierdzono, że nawet małe ilości rozpuszczonych substancji mogą powodować bardzo znaczne zmiany granicznej temperatury zwilżania w stosunku do czystej wody. Zdaje się to wskazywać na większą koncentrację danej substancji w warstewce zaadsorbowanej, w stosunku do koncentracji całego roztworu.

3. Graniczna temperatura zwilżania rozmaitych metali wobec wody zależy od natury metalu. Temperatury te rosną w następującym szeregu metali: Pt, Fe, Ag, Ni, Cu, Pb, a więc podobnie, jak wzrasta napięcie wodorowe na tych metalach.

4. Metoda użyta w niniejszej pracy daje możliwość eksperymentalnego mierzenia ciśnień adsorbcyjnych, występujących na powierzchniach metali zanurzonych w cieczach. Otwiera ona nowe drogi dla doświadczeń, zmierzających do wyjaśnienia wielu zjawisk z dziedziny adsorpcji.

Lwów — Politechnika
Instytut Nieorganicznej Technologji Chem.
i Elektrochemji Tech.

Résumé

Le travail contient la description d'une série d'expériences faites avec des fils métalliques chauffés au moyen d'un courant électrique dans un milieu liquide. En examinant la résistance électrique du fil chauffé, on a déterminé la *température limite*, audessus de laquelle on n'observe plus la propriété du liquide d'humecter la surface du fil.

D'après ces expériences on a introduit et expliqué l'idée de la *tension d'absorption*, c'est à dire de la tension exercée par la surface du métal sur les molécules voisines du liquide.

On a constaté:

1. La dite température limite d'un metal dans un liquide est constante; elle est toujours plus élevée que la temp. d'ébullition du liquide dans les conditions d'expérience.

2. La température limite du platine dans solutions aqueuses des substances nonélectrolytes est différente de celle dans l'eau pure ainsi que de la temp. d'ébullition de la solution.

3. La température limite de divers métaux dans l'eau augmente dans la série: Pt, Fe, Ag, Ni, Cu, Pb.

4 La méthode, qu'on a employé dans ce travail, permet de mesurer les tensions d'absorption et élargit notre pouvoir expérimentale sur ce domaine de la science.

Ecole Polytechnique de Lwów.

