

# O sile elektromotorycznej, powstającej wskutek ruchu cieczy w wysrebrzonej rurce szklanej.

Przez

**K. Zakrzewskiego.**

Wniesiono na posiedz. Wydz. mat.-przyr. z dnia 18. czerwca 1900; ref. czł. Witkowski.

Zjawisko powstawania prądów elektrycznych w rurce włoskowatej w razie płynięcia przez nią cieczy jest dotychczas zbadane dokładnie w tym tylko przypadku, gdy rurka jest z czystego szkła, lub co najwyżej pokryta wewnątrz szlakiem<sup>1)</sup>. Rozszerzenie zakresu dotychczasowych doświadczeń na przypadek inny, gdy rurka jest wewnątrz pokryta srebrem, uskuteczniamy w następujący sposób.

Rurkę szklaną, o promieniu 0.2 mm, długości około 15 cm srebrzymy wewnątrz metodą Böttgera tak długo, żeby pokład srebra był możliwie jednostajny i nigdzie nieprzerwany. Najłatwiej to uczynić przez kilkakrotne przeciąganie rurki roztworem do srebrzenia na zimno. Na końcach rurki osadzamy korki kauczukowe, przez które przeciągamy druty platynowe, zakończone elektrodami platynowymi (a, b), pokrytymi czernią platynową i umieszczamy ją w szyjkach dwóch jednakowych grubościennych naczyń szklanych A, B o pojemności około  $\frac{1}{2}$  litra każde.

<sup>1)</sup> Ważniejsze rozprawy: Quincke: Pog. An. 107. — Helmholtz: Studien über elektrische Grenzschichten w I-ym tomie Wissenschaftliche Abhandlungen. — Dorn: Wied. An. 5, 9, 10.

Naczynia te napełniamy naprzód wodą do połowy i zatykamy u góry korkami kauczukowymi. Przez każdy z nich przechodzi rurka mosiężna ( $\alpha$ ,  $\beta$ ).

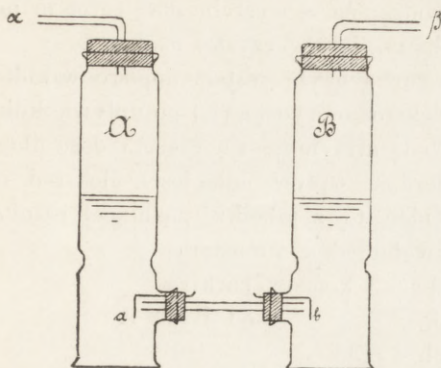


fig. 1.

Jedną z nich łączymy węzłem kauczukowym z regulatorem gazowym, stale przykręconem do butelki żelaznej, nabitej powietrzem do kilkudziesięciu atmosfer. Regulator daje prąd powietrza o stałym ciśnieniu, które można regulować w granicach od 0 do 2 atmosfer. Przez otwarcie kurka regulatora wypełniamy jedno z naczyń powietrzem o nadwyżce ciśnienia 1-dnej np. atmosfery, które przeciska wodę z naczynia A przez rurkę do B lub naodwrot.

Elektrody ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) łączymy wreszcie z bardzo czułym galwanometrem astatycznym Thomsona o oporze wewnętrznym około 12.000 ohmów.

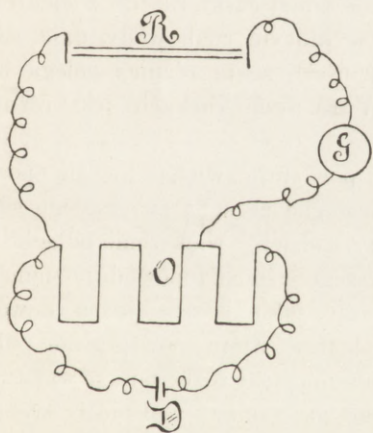


fig. 2.

Jeżeli woda płynie z naczynia A do B, galwanometr wykazuje wychylenie w pewnym kierunku, zmiana kierunku prądu wody powoduje zmianę kierunku wychylenia galwanometru. Wychylenia te są dostatecznie duże, żeby siłę elektromotoryczną prądów mierzyć metodą kompensacji. W tym celu wyłączamy w obwód rurki R i galwanometru G (fig. 2.) część opornicy O, przez którą stale płynie prąd z dużego ogniwa Daniella D o sile elektromotorycznej 1·08 wolta.

Siła elektromotoryczna prądów jest wprost proporcjonalną do różnicy ciśnień na końcach rurki. Tak np. w jednej seryi pomiarów:

Ciśnienie w atmosf. (P)	Siła elektr. w woltach (E)	$\frac{E}{P}$
0·5	0·026	0,0052
0·6	0·031	0,0051
0·8	0·043	0,0054

Oba te fakty, zarówno zmiana kierunku prądu elektrycznego ze zmianą kierunku płynięcia wody w rurze, jak i proporcjonalność siły elektromotorycznej do ciśnienia dowodzą, że w wysrebrzonej rurce mamy do czynienia z tem samym zjawiskiem, jak w czystej szklanej.

W doświadczeniu, w którym rurka użytą została dopiero w kilkanaście dni po wysrebrzeniu, siła elektromotoryczna (E) po upływie kilku godzin od napełnienia przyrządu wodą utrzymuje się czasem dość długo bez zmiany. Wtedy można stwierdzić wpływ odległości elektrod od końców rurki na jej wielkość. Widać to z tabelki, podającej rezultat pomiarów, gdy różnica ciśnień wywoła jedną atmosferę.

1. Obie elektrody możliwie blisko końców rurki:

prąd wody od A do B,	od B do A
E w dowol. jednostkach = 33	42

2. Elektroda b odsunięta na odległość 3 mm.

E = 25	50
--------	----

3. Elektroda b odsunięta na odległość 10 mm.

E = 20	58
--------	----

Różnica wielkości siły elektromotorycznej zależna od kierunku płynięcia wody nie pochodzi ani z wpływu elektrod ani naczyń, bo zamiana ich na nią nie wpływa. Przystawienie zaś samej rurki razem z elektrodami powoduje zmianę tego kierunku, w którym ruch wody daje siłę elektromotoryczną większą. Należy przypuścić, że ta różnica polega na niejednostajnem wysrebrzeniu rurki. W różnych rurkach jest różna, czasem bardzo mała.

Zwiększenie zaś odległości elektrod powoduje zwiększenie się oporu elektrycznego całej rurki, co powinno pociągać ze sobą zwiększenie siły elektromotorycznej. Tymczasem, jakśmy widzieli, zwiększenie odległości elektrody od końca rurki w miejscu niższego ciśnienia powoduje zmniejszenie się jej. Fakt ten możemy uważać jako jeszcze jeden dowód prawdziwości hipotezy Quinchego-Helmholtza, która powstawanie siły elektromotorycznej w naszym doświadczeniu tłumaczy rozerwaniem warstwy elektrycznej podwójnej, mającej siedlisko na granicy zetknięcia srebra z wodą. Cząstki wody, leżące jeszcze w obrębie tej warstwy, wychodzą z końca rurki z ładunkami elektrycznymi i oddają je elektrodzie, jeżeli na nią trafią. Ponieważ zaś linie prądu wody rozchodzą się w różnych kierunkach od ujścia rurki, przeto odsuwanie elektrody sprawi, że coraz mniejsza ilość naelektryzowanych cząstek ją trafi; to zaś sprawić musi zmniejszenie siły elektromotorycznej, ale tylko wtedy, skoro ta elektroda znajduje się w miejscu niższego ciśnienia. Powiedzieliśmy już, że niektóre cząstki wody w rurce opatrzone są ładunkiem jednego znaku elektryczności; co się tyczy drugiego ładunku, to znajduje się on prawdo-

podobnie w samym srebrze. Możemy bowiem wyłączyć zupełnie elektrodę platynową w miejscu większego ciśnienia, połączyć natomiast galwanometr wprost z warstwą srebra (rurka użyta w takim doświadczeniu ma jeden koniec wysrebrzony na zewnątrz tak, żeby warstwa srebra wewnętrzna i zewnętrzna stanowiły nieprzerwaną całość). Wtedy ruch wody w kierunku do elektrody platynowej daje zupełnie wyraźny prąd elektryczny i jego siła elektromotoryczna znowu się zmniejsza w miarę oddalania elektrody. Prąd zaś wody w kierunku przeciwnym, czyli od elektrody platynowej daje wprawdzie prąd elektryczny, ale jego siła elektromotoryczna jest znacznie mniejszą niż poprzednio. Teraz bowiem wszystkie prawie cząstki naelektryzowane idą w głąb wody, a tylko bardzo niewielka ich ilość oddaje swe ładunki warstwie srebra. W jednym z doświadczeń z taką rurką otrzymano:

Odległość elektrody platynowej możliwie blisko końca rurki	Kierunek ruchu wody do elektrody platynowej	Kierunek przeciwny
3 mm	E = 12	} E = bardzo mała
6 "	10	
15 "	9	
	6	

W doświadczeniach powyższych, używaliśmy rurki w kilkanaście dni po jej wysrebrzeniu. Rurka wysrebrzona świeżo ma bowiem tę właściwość, że siła elektromotoryczna prądu ulega często nagłym zmianom: z kilkutyśnecznych wolta podnosi się do kilku dziesiątych lub naodwrot. Z biegiem czasu zmiany te stają się rzadsze i w końcu, zdaje się, zupełnie ustają. Przyczyna ich leży w zmienności oporu elektrycznego rurki wraz z wodą. Zwiększenie się oporu sprowadza za sobą zwiększenie siły elektromotorycznej i naodwrot. Te zmiany oporu naprowadzają na myśl, że rurka wraz z cieczą zachowuje się jak rurka Branley'a (coherer) względem fal elektrycznych. Rzeczywiście okazuje się, że jeżeli opór rurki podniósł się znacznie, prawie zawsze można go sprowadzić do poprzedniej mniejszej wartości przepuszczeniem w odległości około  $\frac{1}{2}$  metra iskier elektrycznych z maszyny Whimshursta lub cewki Rhumkorffa. Można zmianę oporu rurki pod wpływem fal okazać jeszcze w inny sposób. Zamknięciu galwanometru nawet wtedy, gdy woda jest w spoczynku, towarzyszy zawsze wychylenie igiełki spowodowane nieuniknioną różnicą obu elektrod platynowych; stanowią one z wodą pewnego rodzaju ogniwo elektryczne. Otóż to wychylenie zwiększa się pod działaniem iskier elektrycznych czasem kilkakrotnie, wracając po ustaniu iskier do pierwotnej wielkości.

Doświadczenia opisane wyżej odnoszą się do tej samej rurki. Używając różnych rurek, przekonamy się, że siła elektromotoryczna każdej z nich jest inna i zależy od grubości warstwy srebra. Im grubsza warstwa, tem mniejsza siła elektromotoryczna jest i naodwrot. Pomiaru ilościowe, które później wykonać zamierzam, mogą nas przekonać, czy te zmiany pochodzą tylko ze zmian oporu wraz z wzrostem grubości srebra, czy też może i warstwa elektryczna podwójna jest inna w pokładach srebra różnej grubości.

W myśl hipotezy Quincego i Helmholtza można z kierunku siły elektromotorycznej w rurce określić znak naelektryzowania substancji rurki w zetknięciu z cieczą. W naszych doświadczeniach z wodą, elektrodą dodatnią jest zawsze ta, która się znajduje w miejscu niższego ciśnienia. Dowodzi to, że woda wypływająca z rurki posiada ładunek dodatni, czyli woda w zetknięciu ze srebrem elektryzuje się dodatnio srebro zaś ujemnie.

Napełnijmy teraz nasz przyrząd zamiast wodą  $\frac{1}{100}$  normalnym roztworem azotanu srebra. Znowu dostaniemy prąd elektryczny, którego kierunek zależy od kierunku ruchu roztworu w rurce: jego zaś siła elektromotoryczna jest wprost proporcjonalną do różnicy ciśnień. Ale w porównaniu do wody mamy teraz tę różnicę, że elektroda w miejscu wyższego ciśnienia jest dodatnia, w miejscu zaś niższego ujemna. Jeżeli będziemy robić doświadczenia z coraz więcej rozcieńczonymi roztworami azotanu, wychylenia galwanometru zmniejszają się, aż wreszcie dojdziemy do takiego rozcieńczenia, że kierunek prądu elektrycznego zmieni się i stanie się takim samym, jak wody destylowanej. Taka koncentracja graniczna, powyżej której kierunek prądów jest przeciwny niż w wodzie, poniżej zaś — taki sam jak w wodzie, wynosi mniej więcej  $\frac{1}{3000}$  normalnej.

Należy więc powiedzieć, że roztwór azotanu srebra koncentracji wyższej aniżeli  $\frac{1}{3000}$  normalnej elektryzuje się w zetknięciu ze srebrem ujemnie, srebro zaś dodatnio; w koncentracjach zaś niższych przeciwnie: roztwór dodatnio, srebro zaś ujemnie. W koncentracji zaś granicznej prawdopodobnie niema naelektryzowania weale.

Napełnijmy wreszcie przyrząd roztworami soli srebra trudno rozpuszczalnych w wodzie: siarkanu i azotanu. Kierunek prądów jest w obu razach taki sam jak w wodzie. Tutaj więc roztwór w zetknięciu ze srebrem elektryzuje się zawsze dodatnio, srebro-ujemnie.

Wielkość i kierunek naelektryzowania metalu w zetknięciu z roztworem własnej soli określa teoria osmotyczna Nernsta (Nernst, Theoretische Chemie, 659) równaniem

$$\pi = \text{Const} \times \log \frac{P}{p}$$

gdzie  $\pi$  oznacza różnicę potencjału warstwy elektrycznej podwójnej,  $P$  — dążność metalu do przyjścia w stan jonów (elektrolitische Lösungstension),  $p$  — ciśnienie osmotyczne jonów metalu w roztworze. Kierunek różnicy potencjałów zależy od stosunku  $\frac{P}{p}$ ; jeżeli równa się on jedności, mamy  $\pi = 0$ ; jeżeli  $P > p$ ,  $\pi > 0$ , gdy zaś  $P < p$ ,  $\pi < 0$ . Teorya ta więc przewiduje zmianę znaku w zależności od koncentracji, któreśmy stwierdzili doświadczeniem. Jednakowoż według pomiarów z ogniwami voltaicznymi  $P$  srebra ma być wielkości nieporównanie mniejszą  $p = 2.3 \times 10^{-17}$  atmosfer aniżeli by to wynikało z powyższego rezultatu.

Pracę tę, której projekt podał mi profesor Witkowski, rozwinę tak pod względem jakościowym jak i ilościowym.

*Kraków, Zakład fizyczny Uniwersytetu.*

