

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

1898.

JULI.



KRAKAU.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1898.

DIE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN KRAKAU

wurde von Seiner Kais. u. Kön. Ap. Majestät

FRANZ JOSEF I.

im J. 1872 gestiftet.

Protector der Akademie:

Seine kais. und kön. Hoheit

ERZHERZOG FRANZ FERDINAND VON OESTERREICH-ESTE.

Viceprotector:

SEINE EXCELLENZ JULIAN Ritter v. DUNAJEWSKI.

Präsident: GRAF STANISLAUS TARNOWSKI.

Generalsecretär: Dr. STANISLAUS SMOLKA.

Auszug aus den Statuten der Akademie.

(§. 2). Die Akademie steht unter dem Allerhöchsten Schutze Seiner Majestät des Kaisers, welcher den Protector und den Viceprotector der Akademie ernennt.

(§. 4). Die Akademie zerfällt in drei Classen:

- 1) die philologische Classe,
- 2) die historisch-philosophische Classe,
- 3) die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe.

(§. 12). Die Publicationen der Akademie erscheinen in polnischer Sprache, welche zugleich die Geschäftssprache der Akademie ist.

Der Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, welcher für den Verkehr mit den auswärtigen gelehrten Gesellschaften bestimmt ist, erscheint monatlich, mit Ausnahme der Ferienmonate (August, September) und besteht aus zwei Theilen, von denen der eine die Sitzungsberichte, der zweite den Inhalt der in den Sitzungen vorgelegten Arbeiten enthält. Die Sitzungsberichte werden in deutscher Sprache redigiert, bei der Inhaltsangabe hängt die Wahl der Sprache (Deutsch oder französisch) von dem Verfasser der betreffenden Arbeit ab.

Subscriptionspreis 3 fl. ö. W. = 6 Mk. jährlich.

Einzelne Hefte werden, so weit der Vorrath reicht, zu 40 Kr. = 80 Pf. abgegeben.

Nakładem Akademii Umiejętności

pod redakcją Sekretarza generalnego Dr. Stanisława Smolki.

Kraków, 1898. — Drukarnia Uniw. Jagiell. pod zarządem J. Filipowskiego.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

No 7.

Juli

1898.

Inhalt: Sitzungen vom 4 und 11 Juli 1898. — Résumés: 40. L. LERSZY. Gian Jacopo del Caraglio und seine Werke. — 41. A. W. WIRKOWSKI. Ueber die Abkühlung der atmosphärischen Luft durch irreversible Ausdehnung. — 42. L. NATANSON. Ueber die thermokinetischen Eigenschaften der Lösungen. — 43. E. STRUMPF. Zur Histologie der Kiefer. — 44. B. ZNATOWICZ. Ueber die Einwirkung des Silbernitrits auf die aromatischen Chlorkohlen-Wasserstoffe. — 45. L. SATKE. Häufigkeit und Stärke der Winde in Krakau.

Sitzungsberichte.

—◆—
Philologische Classe.
—•—

Sitzung vom 11. Juli 1898.
—

Vorsitzender: Prof. Dr. K. Morawski.

Der Secretär berichtet über die neuerschienene Publication der Classe:

Sprawozdania Komisji do badania historyi sztuki w Polsce. Tom VI, zeszyt II i III (*Sitzungsberichte und Abhandlungen der kunsthistorischen Commission. Band VI, Heft II und III*), 83–221 und XCII S.

Prof. Dr. C. MORAWSKI liest: „*Ein Kapitel aus der Geschichte der Jagellonischen Universität im XV. Jahrhunderte.*“

Der Secretär berichtet über die Sitzungen der kunsthistorischen Commission vom 25. Juni und 14. Juli 1898.



Historisch-philosophische Classe.

Sitzung vom 11. Juli 1898.

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Zoll.

Dr. ST. WRÓBLEWSKI liest seine Abhandlung: „*Der Besitz auf Grund des römischen Rechtes*“.

Prof. Dr. L. ABRAHAM macht eine Mittheilung: „*Ueber die Materialien zur Geschichte des Mittelalters aus den vatikanischen Archiven*“.

Der Secretär berichtet über die Sitzung der historischen Commission vom 5. Juli 1898.

Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe.

Sitzung vom 4. Juli 1898.

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Kreutz.

Der Secretär berichtet über die neuerschienenen Publicationen der Classe:

Rozprawy Akademii Umiejętności. Wydział matematyczno-przyrodniczy. Serya II, tom XIII, ogólnego zbioru tom XXXIII (*Abhandlungen der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe, Band XXXIII*), 8-o, 410 S. und XIII Tafeln.

L. ŚWITAŁSKI. O pozostałościach ciała i przewodzie pranercza u płodów i dzieci płci żeńskiej (*Ueber das Verhalten der Urnierrenreste bei weiblichen Embryonen und Kindern*), 8-o, 45 S.

Prof. Dr. A. W. WITKOWSKI liest seine Abhandlung: „*Ueber die Abkühlung der atmosphärischen Luft durch irreversible Ausdehnung*“¹⁾.

1) Siehe unten Résumés, S. 282.

Prof. Dr. L. NATANSON trägt vor: „*Ueber die thermokinetischen Eigenschaften der Lösungen*“¹⁾.

Der Secretär überreicht die Abhandlung des Herrn E. STRUMPF: „*Zur Histologie der Kiefer*“²⁾.

Prof. Dr. E. Bandrowski berichtet über die Abhandlung von B. ZNATOWICZ: „*Ueber die Einwirkung des Silbernitrits auf die aromatischen Chlorkohlen-Wasserstoffe*“³⁾.

Der Secretär berichtet über die Sitzung der physiographischen Commission vom 2. Juli 1898.

1) Siehe unten Résumés S. 295. — 2) ib. S. 312. — 3) ib. S. 317.



Résumés

40. — L. LEPSZY. Jan Jakób Caraglio i jego dzieła. (*Gian Jacopo del Caraglio et ses oeuvres*).

Dans la séance de la Commission de l'histoire de l'art du 8 juillet 1897, M. Lepszy rendit compte de ses recherches sur le séjour de Jacopo del Caraglio en Pologne. Gian Jacopo del Caraglio, graveur sur métaux et pierres fines, orfèvre, médailier et architecte fut introduit par Arétin, en 1539, à la cour de Sigismond I.

Des documents, faisant partie des collections de feu Żegota Pauli, nous révèlent les relations qui s'établirent bientôt entre Caraglio et le fils et successeur de Sigismond I, Sigismond-Auguste. Celui-ci, en 1552, donne à l'artiste le titre de „*equus aureatus*“, lui accorde l'indigénat polonais et l'autorise à ajouter à son blason un emblème dont il pourra marquer les constructions et les monuments qu'il élèvera. La même année, Caraglio devient citoyen de Cracovie et achète au faubourg de „*Czarna Wieś*“, près de l'église des Carmes, une maison à un étage, avec le jardin attenant. En 1557, nous le trouvons à Keszmark, en Hongrie, en relations avec Olbracht Łaski, fils du palatin de Sieradz. Cependant son entourage le plus proche est composé d'Italiens. Sa femme, Catherine, est une Cracovienne; il a un fils, Louis. Il avait des propriétés à Cracovie, à Vérone et à Santi Busseti, près de

Parme. Il mourut à Cracovie, à la fin d'août 1565, et fut enseveli dans les caveaux de l'église des Carmes, au „Piasek“.

M. Lepszy étudie ensuite l'oeuvre de Caraglio, comme graveur, médailier et orfèvre. M. Sokołowski fait remarquer à ce propos que la célèbre médaille d'or de Sigismond I, acquise en 1889, par la Bibliothèque nationale, à Paris, et dont la copie en plâtre est à Cracovie, est l'oeuvre de Caraglio. D'ailleurs Armand, dans son ouvrage „Les médailleurs italiens“, la cite parmi les pièces attribuées à Caraglio. Sur cette médaille, le roi est déjà vieux; mais on reconnaît sans peine dans cette oeuvre le travail d'un artiste habitué à triompher de toutes les difficultés de la gravure, de l'orfèvrerie, de la taille des camées

Dans la séance du 25 juin 1898, M. Lepszy rendit compte de ses recherches à l'étranger, au sujet des oeuvres de Jacopo del Caraglio. On trouve une grande quantité de gravures de cet artiste dans les musées européens. Il faut citer en première ligne Vienne, puis le cabinet des estampes, à Dresde, le musée Corsini, à Rome, qui possède sans contredit les exemplaires les plus rares, le cabinet des estampes au nouveau musée de Berlin, les collections de Munich, Budapest, Breslau, Vérone, Bologne, Venise. Le cabinet de Berlin possède une médaille représentant Alexandre Pessenti, musicien et courtisan de la reine Bona Sforza, due au ciseau de Caraglio. On en voit des exemplaires encore plus beaux à Padoue et à Venise. La découverte de cette médaille et la comparaison qu'on en a faite avec celle de Sigismond I, du musée de Paris, permet d'affirmer, conformément aux conclusions de M. Sokołowski, que ce sont bien là des oeuvres de Caraglio.

M. Lepszy soumet ensuite à la Commission des photographies, communiquées par M. J. Heise, de Dantzig, d'un travail sur argent au repoussé, représentant la „Descente du St. Esprit“ et attribué à Caraglio.

A Padoue, au „Museo Civico“ se trouve un grand et magnifique „Arras“ (tapisserie), provenant de Pologne. D'après les relations de M. le Directeur Andrea Moschetti, M. A.

Meneghelli, dans ses lettres, publiées à Padoue, en 1843, écrit que cet „Arras“ fut importé de Pologne, au XVII^e siècle, et donné à l'église de St. Antoine de Padoue, par un Italien de la famille Grompo, venant de Varsovie. Il est fort possible que cet „Arras“ flamand, qui représente le siège d'une ville de l'Europe centrale ou septentrionale, dans les premières années du XVI^e siècle, ait fait partie des collections des rois de Pologne.

41. — A. W. WITKOWSKI. **O oziębieniu się powietrza, wskutek rozprężenia nieodwrotnego.** (*Sur le refroidissement de l'air par détente irréversible*).

1. Parmi les différents chemins, suivant lesquels on peut réduire un gaz comprimé à une pression inférieure, de manière irréversible, il y en a deux dont l'étude présente un intérêt particulier.

Le premier correspond à une expérience ancienne (1845) de Joule: le gaz comprimé augmente son volume par détente dans un réservoir vide, dont les parois seront supposées être imperméables à la chaleur. L'équilibre dynamique et thermique étant rétabli, nous déterminerons la température du gaz. Généralement on la trouvera changée, dans un sens ou l'autre. Il est vrai que les expériences de Joule n'autorisaient point cette conclusion, puisque son appareil était trop peu sensible pour relever les petites variations de température de l'eau du calorimètre qui environnait les réservoirs.

Pour accroître la sensibilité de l'appareil destiné à la détermination de ce qu'on appelle parfois le travail interne d'un gaz, Lord Kelvin imagina une disposition différente de celle de Joule et la mit en oeuvre, en collaboration avec celui-ci. Le gaz comprimé s'écoule, comme on sait, par un tube (que nous supposerons toujours être imperméable à la chaleur) bouché par un tampon de coton, ou tout autre corps poreux, à travers lequel s'opère la transition à la pression inférieure.

Il s'agit de déterminer la différence de température = δt aux deux côtés du tampon, différence qui correspond à la différence δp de la pression.

Pour l'air atmosphérique, Lord Kelvin et Joule trouvèrent un abaissement notable de la température, qu'ils représentèrent par la formule empirique suivante, valable dans les limites de leurs expériences:

$$\delta t = 0,275 \left(\frac{273}{t} \right)^2 \frac{\delta p}{A};$$

ici t est la température absolue du gaz, A la pression d'une atmosphère ¹⁾. Pour les mêmes limites (5—6 atm.) le rapport $\delta t : \delta p$ était sensiblement indépendant de la pression. Pour quelques autres gaz, Lord Kelvin et Joule ont trouvé des variations semblables, à l'exception de l'hydrogène qui s'échauffait par l'effet de la détente.

2. Le dispositif de Lord Kelvin est le second cas de détente irréversible que je me propose d'étudier ici. Imaginons un long tube, bouché par une série de tampons poreux, à travers lesquels la détente s'opère successivement, d'une haute pression initiale jusqu'à une pression inférieure quelconque, avec une vitesse insensible. La question qui se pose ici est la suivante: quelle est la série des températures, correspondant aux différentes pressions intermédiaires, par lesquelles le gaz passe; et aussi quelle est la température finale?

On sait qu'un gaz parfait n'éprouverait aucune variation de température, ni dans le dispositif de Joule, ni dans celui de Lord Kelvin. C'est probablement parce qu'on s'était trop accoutumé à considérer l'air comme un gaz parfait qu'on n'a point pensé plus tôt à l'utilisation de l'effet de Lord Kelvin, dans le but d'obtenir des températures basses, et, par ce moyen, de liquéfier les gaz difficilement liquéfiables. Ce n'est que récemment que M. Linde a eu l'idée heureuse de prendre le dispositif de Lord Kelvin pour principe d'un appareil ingénieux,

¹⁾ Encyclopaedia brit. 9 ed. article „Heat“.

destiné à liquéfier l'air atmosphérique, l'oxygène, etc. Pour jeter quelque lumière sur le mode de fonctionnement de cet appareil, aux températures basses, j'ai procédé aux calculs publiés dans ce mémoire. Il est facile de calculer la marche de l'effet Kelvin, du moins d'une manière générale, pour un gaz quelconque dont on connaît la compressibilité, la dilatation et la chaleur spécifique, en fonction de la température et de la pression. Les calculs suivants sont basés sur les expériences classiques de M. Amagat concernant la compressibilité, et sur mes propres études expérimentales de la dilatation et des chaleurs spécifiques de l'air atmosphérique.

3. Soit U l'énergie interne d'un gaz, occupant le volume v , sous la pression P , à une température absolue t . On a évidemment

$$U = \text{Const}$$

pour l'expérience de Joule. Dans le dispositif de Lord Kelvin c'est la fonction

$$H = U + Pv$$

qui reste constante, quand le gaz se détend successivement, de la pression initiale élevée à une pression inférieure quelconque, pourvu que la vitesse d'écoulement soit insensible. Il s'agit donc de déterminer la marche des courbes $U = \text{Const}$ et $H = \text{Const}$, en fonction de la température et de la pression.

Une variation infiniment petite d'état, définie par dt et dP entraîne une variation correspondante de l'énergie, qu'on peut exprimer par la formule connue:

$$dU = Jmc_p dt - t \frac{\partial v}{\partial t} dP - Pdv,$$

où il faut substituer:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial t} dt + \frac{\partial v}{\partial P} dP$$

L'équivalent dynamique de l'unité de la chaleur est désigné ici par J ($= 42700$ gramme-centimètres par gramme-calorie);

c_p est la chaleur spécifique sous pression constante, à l'état (P, t) , dont la valeur pour $P = 1$ atm. est 0,2372 gramme-calories par gramme, indépendamment de la température ¹⁾ Nous choisirons enfin la masse m du gaz, de sorte que l'on ait $v = 1$ cm³ pour $t = 273^\circ$, $P = 1$ atm; alors $m = 0,001293$ grammes.

Soit p la pression évaluée en atmosphères. A la pression d'une atmosphère = 1033,24 grammes par centimètre carré; on pourra écrire alors

$$\frac{dU}{A} = \frac{Jm}{A} c_p dt - t \frac{\partial v}{\partial t} dp - p \frac{\partial v}{\partial t} dt - p \frac{\partial v}{\partial p} dp$$

La valeur numérique du coefficient du premier membre est

$$\frac{Jm}{A} = \frac{1}{18.714}$$

4. Pour intégrer cette expression de dU divisons le chemin d'intégration en deux parties: le premier, suivant la droite $p = 1$ atm, de $t = 273$ à t ; le second, suivant l'isotherme t , de $p = 1$ atm à p . Pour la première partie on a $dp = 0$, $c_p = 0,2372$, par conséquent:

$$\frac{dU}{A} = \frac{0,2372}{18,714} dt - \frac{\partial v}{\partial t} dt$$

Désignons par U la valeur initiale de U , par U' celle qui correspond à la température t ($p = 1$); admettons enfin

$$t = 273 + \theta$$

où θ est la température évaluée au thermomètre à hydrogène. Nous aurons:

$$\frac{U'}{A} = 0,012675 \theta - (v - 1)$$

La dilatation de l'air, à pression constante, égale à 1 atm.

¹⁾ A. Witkowski. Rozprawy. Vol. XXXII p. 148. Phil. Mag. 5 S. Vol. 42 p. 17.

suit avec une grande approximation la loi de Charles, c'est à dire on a :

$$v = 1 + 0,00367 \theta.$$

Si l'on veut pousser l'approximation encore plus loin, on écrira

$$v = 1 + 0,00367 \theta - v'$$

J'ai déterminé la petite correction v' à l'occasion d'une recherche antérieure, par voie d'extrapolation ¹⁾. Les valeurs probables de v' sont les suivantes :

| θ | v' | θ | v' |
|----------|----------|----------|----------|
| 0° | 0 | — 130° | 0,002028 |
| — 35° | 0,000080 | — 135° | 0,002400 |
| — 78,5 | 0,000450 | — 140° | 0,002814 |
| — 103,5 | 0,000940 | — 145° | 0,003400 |

On trouvera à présent sans peine les valeurs de U' :

| θ | $\frac{U'}{A}$ | θ | $\frac{U'}{A}$ |
|----------|----------------|----------|----------------|
| 0 | 0 | — 130 | — 1,1687 |
| — 35 | — 0,3151 | — 135 | — 1,2133 |
| — 78,5 | — 0,7064 | — 140 | — 1,2579 |
| — 103,5 | — 0,9311 | — 145 | — 1,3023 |

5. Pour trouver la seconde partie de l'intégrale, le long de l'isotherme, de $p = 1$ atm à p , il faut intégrer l'expression suivante :

$$\frac{dU}{A} = - t \frac{\partial v}{\partial t} dp - p \frac{\partial v}{\partial p} dp$$

ou v doit être exprimé en fonction de p et t .

Dans mes mémoires précédents sur les propriétés thermodynamiques de l'air atmosphérique j'ai représenté v par les formules suivantes :

$$v = \frac{\eta_0}{p} (1 + \alpha \theta) \text{ ou bien } pv = \eta(p, \theta)$$

¹⁾ Rozprawy vol. XXXII. p. 151. Phil. Mag. S. 5, vol. 42 p. 22.

η_0 étant le coefficient de compressibilité déterminé par M. Amagat (à $+ 16^\circ$), réduit à 0° , η le même coefficient à une température quelconque, α le coefficient moyen de dilatation sous pression p , de 0° à θ^1). On en tire

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial \theta} = \frac{\eta_0}{p} \left(\alpha + \theta \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \right)$$

$$\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{1}{p} \frac{\partial \eta}{\partial p} - \frac{\eta}{p^2}$$

par conséquent

$$\frac{dU}{A} = \left[-t \frac{\eta_0}{p} \left(\alpha + \theta \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \right) - \frac{\partial \eta}{\partial p} + \frac{\eta}{p} \right] dp$$

ou bien, en intégrant de 1 à p , et substituant $t = 273 + \theta$:

$$\frac{U}{A} = \frac{U'}{A} + \int_1^p F dp - \left[\eta(p, \theta) - \eta(1, \theta) \right] \quad (1)$$

où

$$F = \frac{\eta_0}{p} \left(1 - t \theta \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} - 273 \alpha \right)$$

U est la valeur cherchée de l'énergie à l'état (p, θ) .

Quant à la fonction $H = U + pv$ on trouve aisément, de la même manière:

$$\frac{H}{A} = 0,012675 \theta + \int_1^p F dp \quad (2)$$

6. Pour faire le calcul numérique de U et H on n'a qu'à substituer les valeurs de η , α et $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$, correspondantes à l'état (p, θ) et à déterminer l'intégrale de la fonction F par quadrature mécanique. Les valeurs de la dérivée $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$ sont les

¹⁾ On trouvera les valeurs de η dans mon mémoire sur la compressibilité et la dilatation de l'air (Rozprawy vol. XXIII, p. 376, Phil. Mag. S. 5 vol. 41 p. 309). Dans le même mémoire se trouve un tableau des valeurs du coefficient de dilatation α .

Table des valeurs de U et H .

| P atm. | $\theta = 0^\circ$ | | $\theta = -35^\circ$ | |
|-------------|--------------------|---------------|----------------------|---------------|
| | $\frac{U}{A}$ | $\frac{H}{A}$ | $\frac{U}{A}$ | $\frac{H}{A}$ |
| 1 | 0 | 0 | 0,3151 | 0,4436 |
| 10 | 0,0214 | 0,0263 | 0,3415 | 0,4789 |
| 20 | 0,0353 | 0,0456 | 0,3732 | 0,5196 |
| 30 | 0,0593 | 0,0751 | 0,4055 | 0,5611 |
| 40 | 0,0839 | 0,1046 | 0,4379 | 0,6018 |
| 50 | 0,1092 | 0,1338 | 0,4704 | 0,6416 |
| 60 | 0,1352 | 0,1629 | 0,5032 | 0,6813 |
| 70 | 0,1619 | 0,1918 | 0,5367 | 0,7209 |
| 80 | 0,1890 | 0,2202 | 0,5707 | 0,7602 |
| 90 | 0,2160 | 0,2479 | 0,6052 | 0,7994 |
| 100 | 0,2429 | 0,2748 | 0,6407 | 0,8384 |
| 110 | 0,2697 | 0,3007 | 0,6771 | 0,8765 |
| 120 | 0,2963 | 0,3253 | 0,7139 | 0,9133 |
| 130 | 0,3223 | 0,3485 | 0,7509 | 0,9484 |

| P atm. | $\theta = -78^\circ,5$ | | $\theta = -103^\circ,5$ | |
|-------------|------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| | $\frac{U}{A}$ | $\frac{H}{A}$ | $\frac{U}{A}$ | $\frac{H}{A}$ |
| 1 | 0,7064 | 0,9950 | 0,9311 | 1,3119 |
| 10 | 0,7477 | 1,0531 | 0,9932 | 1,3974 |
| 20 | 0,7969 | 1,1191 | 1,0634 | 1,4938 |
| 30 | 0,8478 | 1,1879 | 1,1342 | 1,5926 |
| 40 | 0,9024 | 1,2601 | 1,2082 | 1,6958 |
| 50 | 0,9608 | 1,3356 | 1,2918 | 1,8080 |
| 60 | 1,0215 | 1,4126 | 1,3881 | 1,9315 |
| 70 | 1,0824 | 1,4887 | 1,4923 | 2,0606 |
| 80 | 1,1427 | 1,5631 | 1,5900 | 2,1798 |
| 90 | 1,2031 | 1,6351 | 1,6781 | 2,2834 |
| 100 | 1,2634 | 1,7034 | 1,7605 | 2,3725 |
| 110 | 1,3208 | 1,7664 | 1,8365 | 2,4489 |
| 120 | 1,3756 | 1,8236 | 1,9054 | 2,5141 |
| 130 | 1,4283 | 1,8755 | 1,9665 | 2,5685 |

| P atm. | $\theta = -130^\circ$ | | $\theta = -135^\circ$ | |
|-------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| | $-\frac{U}{A}$ | $-\frac{H}{A}$ | $-\frac{U}{A}$ | $-\frac{H}{A}$ |
| 1 | 1,1687 | 1,6478 | 1,2133 | 1,7111 |
| 10 | 1,2812 | 1,7970 | 1,3445 | 1,8852 |
| 20 | 1,4131 | 1,9721 | 1,4937 | 2,0854 |
| 30 | 1,5525 | 2,1589 | 1,6698 | 2,3196 |
| 40 | 1,7412 | 2,4083 | 1,9675 | 2,7077 |
| 50 | 2,0241 | 2,7697 | 2,5406 | 3,3801 |
| 60 | 2 2708 | 3,0695 | 2,8255 | 3,6699 |
| 70 | 2 4142 | 3,2153 | — | — |
| 80 | 2,5467 | 3,3424 | — | — |

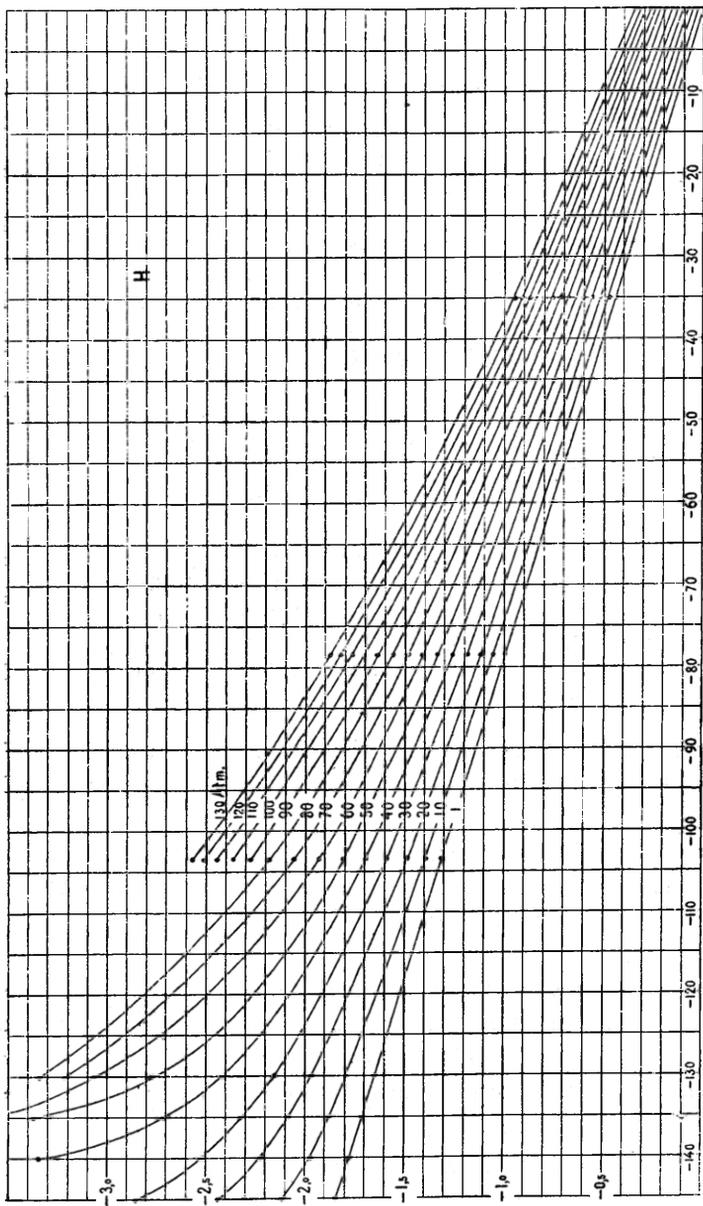
| P atm. | $\theta = -140^\circ$ | | $\theta = -145^\circ$ | |
|-------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| | $-\frac{U}{A}$ | $-\frac{H}{A}$ | $-\frac{U}{A}$ | $-\frac{H}{A}$ |
| 1 | 1,2579 | 1,7745 | 1,3023 | 1,8379 |
| 10 | 1,4097 | 1,9724 | 1,5234 | 2,1123 |
| 20 | 1,5973 | 2,2165 | 1,7792 | 2,4346 |
| 30 | 1,8275 | 2,5212 | 2,0615 | 2,8561 |
| 40 | 2,4594 | 3,3466 | — | — |

mêmes que celles que j'ai calculées à une autre occasion ¹⁾ dans le but de déterminer les variations de la chaleur spécifique.

Je me bornerai dans ce résumé à reproduire seulement les résultats de ce calcul; dans le mémoire original qui sera inséré dans les „Rozprawy“, on trouvera tous les détails nécessaires.

7. Commençons par la discussion de la fonction H . Construisons un diagramme, en portant les températures sur l'axe des abscisses, les valeurs de H sur celle des ordonnées. Joignons les points correspondants à des valeurs égales de la pres-

¹⁾ Rozprawy vol. XXXII p. 25—29. Phil. Mag. S. 5, vol. 42, p. 21.



sion par des courbes continues. La fig. 1. représente ce diagramme en dimensions réduites.

Supposons qu'on ait de l'air comprimé sous une pression quelconque p , à θ degrés. On demande la température θ' à laquelle le gaz arrive par suite d'une détente de p à p' , effectuée à la manière de Lord Kelvin et Joule. Par le point (p, θ) du diagramme menons une droite parallèle à l'axe des θ ; son intersection avec la courbe marquée p' nous indiquera la température cherchée θ' .

8. On voit qu'à une détente quelconque correspond toujours un abaissement de la température. C'est du moins le cas pour les températures comprises dans les limites du diagramme. Mais on remarquera que les courbes du diagramme se rapprochent d'autant plus que la température est plus élevée. Il est donc possible qu'elles se coupent quelque part. Ce point d'intersection serait en même temps un point d'inversion de l'effet Kelvin; au delà de la température correspondante l'air se comporterait comme l'hydrogène aux températures ordinaires.

Malheureusement le diagramme n'est pas assez étendu, pour décider ce point intéressant. J'observerai seulement que l'équation connue de M. van der Waals indique qu'un point d'intersection de ces courbes existe réellement. L'expression thermodynamique générale qui donne la corrélation des variations de la température et de la pression pour l'expérience de Lord Kelvin est la suivante:

$$\frac{\delta t}{\delta p} = \frac{1}{Jmc_p} \left(t \frac{\partial v}{\partial t} - v \right)$$

D'après M. van der Waals on a:

$$p = \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha\theta)}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

où les valeurs des constantes sont les suivantes:

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,00367 \\ a &= 0,002812 \\ b &= 0,001976 \text{ } ^1) \end{aligned}$$

Le calcul montre que pour les pressions qui ne diffèrent pas beaucoup de la pression atmosphérique, l'expression $t \frac{\partial v}{\partial t} - v$ devient zéro pour $\theta = + 500^\circ$. Ce serait donc la température d'inversion ²⁾).

9. Il est intéressant de comparer à cet égard l'air à l'hydrogène. On ne saurait appliquer le théorème des états correspondants aux variations δt de la température, à cause du coefficient calorique c_p qui entre dans l'expression de δt . Mais l'application de ce théorème à la recherche de la température d'inversion me semble tout à fait justifiée. Or, pour les températures critiques de l'air et de l'hydrogène, on a, d'après M. Olszewski, θ air = $- 140^\circ$ et θ hydrog. = $- 234^\circ$. La température d'inversion de l'hydrogène serait donc située à $\theta = - 46^\circ$, c'est ce qui correspond à $+ 500^\circ$ pour l'air. Ce résultat prouve que l'application de la machine de M. Linde à la liquéfaction de l'hydrogène est bien possible, pourvu que le gaz soit refroidi d'avance, à une température inférieure à $- 46^\circ$.

10. Le diagramme (fig. 1) de la fonction H que j'ai décrit au §. 7 nous permet de suivre la marche de la température, pendant une détente de p à p' . Pour faciliter son emploi, il sera utile de changer les coordonnées. Dans ce but, menons une série de droites parallèles à l'axe des températures, et correspondantes aux valeurs: 0,1, 0,2 etc. de la fonc-

¹⁾ v. d. Waals Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1881. p. 116.

²⁾ M. Rose Innes a remarqué récemment (Phil. Mag. Vol. 45, p. 228) qu'on peut représenter les résultats expérimentaux de Lord Kelvin et Joule par la formule empirique $\frac{\alpha}{t} - \beta$, ou $\alpha = 441,5$ $\beta = 0,697$ pour l'air, et $\alpha = 64,1$ $\beta = 0,331$ pour l'hydrogène. D'après cette formule la température d'inversion serait $+ 360^\circ$ pour l'air, et $- 79^\circ$ pour l'hydrogène.

tion $-\frac{H}{A}$. Marquons les valeurs de p et θ aux points d'intersection de ces droites avec les courbes $p = \text{const.}$ et construisons enfin un autre diagramme, en prenant les p pour abscisses, θ pour ordonnées. C'est de cette manière que j'ai construit les courbes $H = \text{Const.}$, représentées sur la planche I en traits continus. Pour en montrer l'application pratique, supposons à titre d'exemple qu'on ait une quantité quelconque d'air à 0° , comprimé sous 110 atm. Une détente à travers un bouchon poreux qui ramène le gaz à la pression atmosphérique, produira un abaissement de température qu'on trouve indiqué, sur l'échelle verticale des températures, à la hauteur du point d'intersection de l'ordonnée $p = 1 \text{ atm.}$ avec la courbe qui passe par $\theta = 0^\circ$ et $p = 110 \text{ atm.}$ On trouve $\theta = -23,8$, ou bien $23,8:109 = 0,22^\circ$ par atmosphère. Les expériences directes de Lord Kelvin et Joule ont conduit à un nombre plus grand: $0,275^\circ$ par atmosphère. En considérant l'incertitude du calcul graphique, on ne peut pas espérer une concordance meilleure, surtout pour les températures élevées, où les variations des quantités thermodynamiques sont très petites.

11. En considérant la marche générale des courbes $H = \text{const.}$, représentées sur la pl. I, on voit que l'effet spécifique $\frac{\delta t}{\delta p}$ de Lord Kelvin, mesuré par l'inclinaison des courbes, est variable dans le sens indiqué par les expériences directes de Lord Kelvin et Joule: il devient de plus en plus considérable, mais toujours fini, quand la température s'abaisse, pourvu que la pression ne soit pas trop grande. Mais on reconnaît en outre une influence marquée de la pression, ou plutôt du degré de la condensation du gaz. Pour les pressions croissantes, $\frac{\delta t}{\delta p}$ va en diminuant; cette influence est surtout bien reconnaissable dans la région des températures basses. En considérant les courbes correspondantes aux températures

les plus basses: de $H = -2,7$ à $H = -3,4$ on doit même conclure avec beaucoup de vraisemblance qu'au delà d'une certaine pression, variable avec la température, il y a une autre inversion, où $\frac{\delta t}{\delta p}$ passe des valeurs positives aux négatives, c'est-à-dire où le gaz commence à s'échauffer par suite d'une détente.

Ce résultat intéressant me semble d'autant plus vraisemblable que l'équation de M. van der Waals conduit précisément à la même conclusion. D'après cette équation l'inversion aurait lieu à la température $\theta = 0^\circ$ pour une pression voisine de 200 atm. Aux températures basses, vers -140° , la pression correspondante serait 60—80 atm. seulement, ainsi que l'on peut en juger en suivant la marche des courbes $H = \text{const.}$

On doit donc conclure que la matière gazeuse s'échauffe en général par suite d'une détente, comme le ferait une masse composée de balles élastiques comprimées.

C'est seulement dans une région limitée, quoique très étendue du diagramme, que la détente produit un refroidissement. Dans l'ordre des idées moléculaires il faut donc conclure que c'est ici que l'effet de l'attraction mutuelle des molécules est prédominant.

Il reste à mentionner une conclusion touchant l'application de la détente à la liquéfaction des gaz, à la manière de M. Linde. On voit qu'il n'y a aucun intérêt à pousser la pression initiale trop loin. La pression de 200 atm. à laquelle la machine de M. Linde est adaptée constitue bien un choix juste. A mesure que les conduits dans lesquels la détente a lieu se refroidissent, on pourrait même réduire la pression jusqu'à 60—80 atm. environ, sans perte de l'effet.

12. Les résultats numériques, communiqués au §. 6. nous permettront enfin de discuter la détente dans le vide. Pour obtenir l'abaissement correspondant de la température nous n'avons qu'à construire des diagrammes de la fonction U , tout à fait semblables à la fig. 1. et pl. I. Sur la planche I on trouve les courbes $U = \text{const}$ en traits pointillés. On voit que

la marche de ces courbes est semblable à l'allure de celles qui représentent H .

Le refroidissement qui résulte d'une détente dans le vide est un peu plus fort que celui qu'on obtiendrait pour les mêmes pressions dans l'appareil de Lord Kelvin et Joule.

Laboratoire de physique de l'université de Cracovie, juin 1898.

42. — LAD. NATANSON. **O termokinetycznych własnościach roztworów.**
(*Sur les propriétés thermocinétiques des dissolutions.*)

Dans un mémoire antérieur, publié ici-même ¹⁾, nous nous sommes occupé de la théorie des phénomènes qui se produisent au sein d'un système composé de deux corps homogènes, mutuellement transformables l'un en l'autre, lorsque les divers éléments de ce système sont animés de mouvement. Dans la présente Communication nous nous proposons d'étendre notre analyse au cas plus général où l'un des deux corps en présence se trouve être une dissolution, c'est-à-dire un mélange fluide, suivant les conventions que nous adopterons au cours de notre étude.

§ 1. Comme dans notre mémoire précédent, notre point de départ sera le principe général dit „thermocinétique“ ²⁾. Tâchons de calculer les diverses quantités infiniment petites qui se trouvent dans l'expression analytique de ce principe.

Soit $\bar{\omega}$ le volume occupé par la dissolution; soit $dx dy dz$ un élément infinitésimal appartenant à $\bar{\omega}$ et s la surface par laquelle ce volume confine à l'extérieur. Pour plus de sim-

¹⁾ Bulletin International de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, Année 1898, p. 103 et 201.

²⁾ Celui-ci se trouve énoncé au début de la Communication du mois de Mars 1898, ainsi que dans deux mémoires précédents, publiés dans le Bulletin de 1896 et 1897.

PLICITÉ nous supposerons que la dissolution consiste dans un mélange de deux substances que nous indiquerons à l'aide des indices: „1“; „2“. Ainsi, ρ_1 et ρ_2 étant les densités partielles qu'ont, au point (x, y, z) , les substances mélangées, nous aurons, pour la masse de l'une et de l'autre contenue dans $dx dy dz$, les expressions

$$dx dy dz \rho_1 \quad \text{et} \quad dx dy dz \rho_2$$

respectivement. Nous désignerons par ρ la densité apparente de la dissolution, au point (x, y, z) , c'est-à-dire la somme des valeurs correspondantes de ρ_1 et ρ_2 .

Soit Ω le volume occupé par le second corps, supposé homogène, du système. Soit $dXdYdZ$ un élément faisant partie d' Ω et S la surface par laquelle ce volume confine à l'extérieur. Soit Σ la surface qui sépare les volumes $\tilde{\omega}$ et Ω l'un de l'autre. Nous désignerons par P la densité du corps qui occupe le volume Ω . Quant à la vraie nature de ce corps, nous ne ferons, pour le moment, aucune hypothèse; sa substance pourra par conséquent être identique, soit à celle que nous avons désignée par „1“ au sein de la dissolution, soit à la substance „2“ qui s'y trouve également; elle pourra enfin consister en une substance étrangère „3“, différente de „1“ et de „2“ et incapable de se transformer en elles. [Ainsi, par exemple, une dissolution aqueuse d'un sel peut se trouver en présence de la vapeur d'eau, de l'eau liquide, de la glace; elle peut se trouver en présence d'une masse du même sel qu'elle contient; enfin, elle peut se trouver en présence d'une substance étrangère qui ne peut se transformer ni en eau ni en sel.] Jusqu'à nouvel ordre, nous confondrons ces trois cas dans une commune discussion.

§ 2. L'énergie cinétique du système s'écrira

$$(1) \quad \frac{1}{2} \iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz \{ \rho_1 (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + \rho_2 (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2) \} \\ + \frac{1}{2} \iiint_{\Omega} dXdYdZ P (U^2 + V^2 + W^2),$$

u_1, v_1, w_1 désignant les composantes de vitesse de l'élément de la première substance, au point (x, y, z) ; u_2, v_2, w_2 les composantes de vitesse de l'élément de la seconde, au même point, dans la dissolution; enfin U, V, W désignant les composantes de vitesse de l'élément $dXdYdZP$ du corps homogène qui occupe le volume Ω . Si les causes que, dans notre premier mémoire, nous avons désignées sous le nom de mécaniques agissaient seules, la variation de l'énergie cinétique du système serait égale à

$$\iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz \{ \rho_1 (u_1 \delta u_1 + v_1 \delta v_1 + w_1 \delta w_1) + \rho_2 (u_2 \delta u_2 + v_2 \delta v_2 + w_2 \delta w_2) \} \\ + \iiint_{\Omega} dXdYdZP (U \delta U + V \delta V + W \delta W). \quad (2)$$

Comme dans le mémoire cité, nous nous bornerons au cas où il existe dans le système tout entier un potentiel des vitesses. Par conséquent, nous poserons :

$$u_1 = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial x}; \quad v_1 = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial y}; \quad w_1 = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \quad (3)$$

$$u_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial x}; \quad v_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial y}; \quad w_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \quad (4)$$

$$U = -\frac{\partial \Phi}{\partial X}; \quad V = -\frac{\partial \Phi}{\partial Y}; \quad W = -\frac{\partial \Phi}{\partial Z}, \quad (5)$$

les fonctions φ_1, φ_2 et Φ pouvant contenir explicitement le temps t . Posant

$$e_1 = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \frac{1}{2} (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) \quad (6)$$

$$e_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + \frac{1}{2} (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2) \quad (7)$$

$$E = -\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{1}{2} (U^2 + V^2 + W^2) \quad (8)$$

et omettant les termes qui se présentent sous la forme de dérivées totales par rapport au temps (ces termes disparaissant

de l'équation fondamentale) on voit sans peine que la variation (2) a pour valeur

$$\begin{aligned}
 & - \iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz (e_1 \delta \rho_1 + e_2 \delta \rho_2) \\
 & + \iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz \left\{ e_1 \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \\
 & \quad \left. + e_2 \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\
 & + \iint_s ds \{ \rho_1 e_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 e_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 e_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 e_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & \quad - \iiint_{\Omega} dX dY dZ E \delta P \\
 & + \iiint_{\Omega} dX dY dZ E \left(\frac{\partial P}{\partial X} \delta X + \frac{\partial P}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial P}{\partial Z} \delta Z \right) \\
 & \quad + \iint_S dS P E (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
 (9) \quad & + \iint_{\Sigma} d\Sigma P E (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) ;
 \end{aligned}$$

ici l, m, n désignent les cosinus directeurs de la normale intérieure à l'élément de la surface s ou Σ et L, M, N les cosinus directeurs de la normale intérieure à l'élément de la surface S ou Σ . Soient $Dx_1, Dy_1, Dz_1; Dx_2, Dy_2, Dz_2$; enfin DX, DY, DZ les composantes des déplacements respectifs provoqués par la transformation (lorsqu'elle s'opère) soit du corps occupant Ω en l'une des deux substances, 1 ou 2, qui composent la dissolution, soit par la transformation inverse; nous désignerons ces transformations sous le nom de chimiques. Elles entraînent évidemment une variation sup-

plémentaire de l'énergie cinétique du système, variation qui s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{aligned} & \iint ds \{ \rho_1 e_1 (lDx_1 + mDy_1 + nDz_1) + \rho_2 e_2 (lDx_2 + mDy_2 + nDz_2) \} \\ & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 e_1 (lDx_1 + mDy_1 + nDz_1) + \rho_2 e_2 (lDx_2 + mDy_2 + nDz_2) \} \\ & + \iint_S dS P E (LDX + MDY + NDZ) \\ & + \iint_{\Sigma} d\Sigma P E (LDX + MDY + NDZ) \end{aligned}$$

et qui doit s'ajouter à la variation d'ordre „mécanique“ calculée plus haut.

§ 3. Relativement à l'énergie libre du système, nous ferons l'hypothèse qu'elle existe et peut se mettre sous la forme :

$$\iiint_{\omega} dx dy dz \rho f + \iiint_{\Omega} dXdYdZ P F; \quad (1)$$

la fonction f dépend de la température ainsi que des deux densités partielles ρ_1 et ρ_2 au point (x, y, z) ; la fonction F de la température et de la densité P au point (X, Y, Z) ¹⁾. Nous supposerons uniforme la température du système tout entier. La variation de l'énergie libre peut se calculer de la manière suivante. Contrairement à notre constant usage, considérons comme invariables les éléments de volume $dx dy dz$ et $dXdYdZ$ et les masses qu'ils renferment comme variables. Nous aurons, pour la variation „mécanique“ de l'énergie libre, l'expression :

¹⁾ Voir, au sujet de ces hypothèses, P. Duhem, *Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, Tome III, mémoire Nr. 11, p. 11 (1893).

$$\begin{aligned}
& - \iiint_{\bar{\omega}} dx dy dz \left\{ \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} \left(\frac{\partial \rho_1 \delta x_1}{\partial x} + \frac{\partial \rho_1 \delta y_1}{\partial y} + \frac{\partial \rho_1 \delta z_1}{\partial z} \right) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} \left(\frac{\partial \rho_2 \delta x_2}{\partial x} + \frac{\partial \rho_2 \delta y_2}{\partial y} + \frac{\partial \rho_2 \delta z_2}{\partial z} \right) \right\} \\
& - \iint_S ds \{ \rho_1 f(l\delta x_1 + m\delta y_1 + n\delta z_1) + \rho_2 f(l\delta x_2 + m\delta y_2 + n\delta z_2) \} \\
& - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 f(l\delta x_1 + m\delta y_1 + n\delta z_1) + \rho_2 f(l\delta x_2 + m\delta y_2 + n\delta z_2) \} \\
& - \iiint_{\Omega} dXdYdZ \frac{\partial PF}{\partial P} \left(\frac{\partial P \delta X}{\partial X} + \frac{\partial P \delta Y}{\partial Y} + \frac{\partial P \delta Z}{\partial Z} \right) \\
& \quad - \iint_S dS P F (L\delta X + M\delta Y + N\delta Z) \\
(2) \quad & - \iint_{\Sigma} d\Sigma P F (L\delta X + M\delta Y + N\delta Z).
\end{aligned}$$

Le premier membre de cette expression peut se mettre sous la forme

$$\begin{aligned}
& \iiint_{\bar{\omega}} dx dy dz \left(\frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} \delta \rho_1 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} \delta \rho_2 \right) \\
& - \iiint_{\bar{\omega}} dx dy dz \left\{ \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} \left(\frac{\partial \rho_1 \delta x_1}{\partial x} + \frac{\partial \rho_1 \delta y_1}{\partial y} + \frac{\partial \rho_1 \delta z_1}{\partial z} \right) + \right. \\
(3) \quad & \left. + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} \left(\frac{\partial \rho_2 \delta x_2}{\partial x} + \frac{\partial \rho_2 \delta y_2}{\partial y} + \frac{\partial \rho_2 \delta z_2}{\partial z} \right) \right\};
\end{aligned}$$

l'intégrale de volume relative à l'espace Ω s'écrira de manière analogue. La variation qui survient dans l'énergie libre du système par le fait de la transformation „chimique“ et qui doit s'ajouter à la variation (2) est donnée par la formule:

$$- \iint_S ds \{ \rho_1 f(lDx_1 + mDy_1 + nDz_1) + \rho_2 f(lDx_2 + mDy_2 + nDz_2) \}$$

$$\begin{aligned}
 & - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 f(LDx_1 + mDy_1 + nDz_1) + \rho_2 f(LDx_2 + mDy_2 + nDz_2) \} \\
 & \quad - \iint_S dSPF(LDX + MDY + NDZ) \\
 & \quad - \iint_{\Sigma} d\Sigma PF(LDX + MDY + NDZ). \tag{4}
 \end{aligned}$$

§ 4. Soient p'_x, p'_y, p'_z les composantes, parallèles aux axes des coordonnées, de la pression extérieure qui se trouve appliquée aux éléments de la substance „1“ délimités par l'élément ds de la surface s . Soient pareillement p''_x, p''_y, p''_z les composantes de la pression que subissent les éléments matériels „2“ avoisinant le même élément ds de surface. Ces composantes ne nous sont point séparément accessibles, mais bien leurs sommes : $(p' + p''_x)$ etc. que nous désignerons par p_x etc. Soient encore Π_x, Π_y, Π_z les composantes analogues de la pression qui s'exerce sur l'élément dS de la surface S . Le travail des pressions extérieures mis en jeu dans la modification virtuelle du système aura pour valeur :

$$\begin{aligned}
 & \iint_s ds \{ p'_x (\delta x_1 + Dx_1) + p'_y (\delta y_1 + Dy_1) + p'_z (\delta z_1 + Dz_1) \} (1) \\
 & + \iint_s ds \{ p''_x (\delta x_2 + Dx_2) + p''_y (\delta y_2 + Dy_2) + p''_z (\delta z_2 + Dz_2) \} \\
 & + \iint_S dS \{ \Pi_x (\delta X + DX) + \Pi_y (\delta Y + DY) + \Pi_z (\delta Z + DZ) \}.
 \end{aligned}$$

Nous supposons que l'élément $dx dy dz \rho_1$ est soumis, en outre, à une force extérieure dont les composantes sont les suivantes :

$$- dx dy dz \rho_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial x}, \quad - dx dy dz \rho_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial y}, \quad - dx dy dz \rho_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial z} \tag{2}$$

et nous adopterons des termes analogues comme expressions

des composantes des forces auxquelles les éléments $dx dy dz \rho_2$ et $dXdYdZ P$ sont soumis. Le travail effectué par ces forces durant la modification virtuelle est donné par l'expression

$$\begin{aligned}
 & - \iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz (\psi_1 \delta \rho_1 + \psi_2 \delta \rho_2) \\
 & + \iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz \left\{ \psi_1 \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \\
 & \quad \left. + \psi_2 \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\
 & + \iint_s ds \{ \rho_1 \psi_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \psi_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 \psi_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \psi_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & \quad - \iiint_{\Omega} dXdYdZ \Psi \delta P \\
 & + \iiint_{\Omega} dXdYdZ \Psi \left(\frac{\partial P}{\partial X} \delta X + \frac{\partial P}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial P}{\partial Z} \delta Z \right) \\
 & \quad + \iint_S dS P \Psi (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
 & \quad + \iint_{\Sigma} d\Sigma P \Psi (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
 & + \iint_s ds \{ \rho_1 \psi_1 (l D x_1 + m D y_1 + n D z_1) + \rho_2 \psi_2 (l D x_2 + m D y_2 + n D z_2) \} \\
 & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 \psi_1 (l D x_1 + m D y_1 + n D z_1) + \rho_2 \psi_2 (l D x_2 + m D y_2 + n D z_2) \} \\
 & \quad + \iint_S dS P \Psi (L D X + M D Y + N D Z)
 \end{aligned}$$

$$+ \iint_{\Sigma} d\Sigma P \Psi (LDX + MDY + NDZ) . \quad (3)$$

§ 5. Nous supposons les corps du système dénués de viscosité; en outre, nous admettrons que, en aucun point de la surface de séparation, Σ , il ne peut se produire de glissement de l'un des deux corps (séparés par Σ) par rapport à l'autre. Ces hypothèses excluant tout effet de frottement, le seul phénomène irréversible qui puisse accompagner la modification virtuelle du système consiste dans la diffusion mutuelle, l'une en l'autre, des deux substances fluides qui composent la dissolution. La quantité de chaleur qui (algébriquement parlant) se trouve „absorbée“ par la dissolution, grâce à la diffusion de provenance „mécanique“, est représentée par (1):

$$\iiint_{\bar{\omega}} dx dy dz A \rho_1 \rho_2 \{ (u_2 - u_1) \delta x_1 + (v_2 - v_1) \delta y_1 + (w_2 - w_1) \delta z_1 \} \\ + \iiint_{\bar{\omega}} dx dy dz A \rho_2 \rho_1 \{ (u_1 - u_2) \delta x_2 + (v_1 - v_2) \delta y_2 + (w_1 - w_2) \delta z_2 \}$$

où l'on désigne par A une quantité intimement liée avec le coefficient de diffusion mutuelle des deux fluides „1“ et „2“. C'est la forme la plus simple de la chaleur de dissipation dans la diffusion et c'est celle, en même temps, que suggère la théorie moléculaire de ce phénomène ¹⁾. Posons:

$$\frac{\partial \tau_1}{\partial x} = A \rho_2 (u_2 - u_1); \quad \frac{\partial \tau_2}{\partial x} = A \rho_1 (u_1 - u_2); \quad (2)$$

$$\frac{\partial \tau_1}{\partial y} = A \rho_2 (v_2 - v_1); \quad \frac{\partial \tau_2}{\partial y} = A \rho_1 (v_1 - v_2); \quad (3)$$

$$\frac{\partial \tau_1}{\partial z} = A \rho_2 (w_2 - w_1); \quad \frac{\partial \tau_2}{\partial z} = A \rho_1 (w_1 - w_2); \quad (4)$$

¹⁾ Voir: Bulletin Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, Année 1896, p. 129 et 140.

dès lors, pour l'expression complète de la chaleur de dissipation, nous trouverons:

$$\begin{aligned}
 & \iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz (\tau_1 \delta \rho_1 + \tau_2 \delta \rho_2) \\
 & - \iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz \left\{ \tau_1 \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \\
 & \quad \left. + \tau_2 \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\
 & - \iint_s ds \{ \rho_1 \tau_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \tau_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 \tau_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \tau_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & - \iint_s ds \{ \rho_1 \tau_1 (l D x_1 + m D y_1 + n D z_1) + \rho_2 \tau_2 (l D x_2 + m D y_2 + n D z_2) \} \\
 & - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 \tau_1 (l D x_1 + m D y_1 + n D z_1) + \rho_2 \tau_2 (l D x_2 + m D y_2 + n D z_2) \}.
 \end{aligned}$$

§ 6. Désignons par k_1 et k_2 deux fonctions des coordonnées et du temps, finies et continues en tous les points de l'espace $\tilde{\omega}$ et des surfaces s et Σ qui le limitent. Pour tenir compte de la conservation, dans les déplacements „mécaniques“, de la masse de la substance „1“ ainsi que de la masse de la substance „2“, au sein de la dissolution, nous ajouterons l'expression suivante à l'intégrale qui se trouve dans l'équation thermocinétique fondamentale:

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz (k_1 \delta \rho_1 + k_2 \delta \rho_2) \\
 & - \iiint_{\tilde{\omega}} dx dy dz \left(\frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial z} \delta z_1 \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial z} \delta z_2 \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \iint_s ds \{ \rho_1 k_1 (\ell \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 k_2 (\ell \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 k_1 (\ell \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 k_2 (\ell \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \}.
 \end{aligned}$$

La même condition étant vérifiée par rapport au second corps du système (qui occupe l'espace Ω), nécessite l'introduction, dans l'équation thermocinétique fondamentale, des termes :

$$\begin{aligned}
 & \iiint_{\Omega} dX dY dZ K \delta P \\
 & - \iiint_{\Omega} dX dY dZ \left(\frac{\partial PK}{\partial X} \delta X + \frac{\partial PK}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial PK}{\partial Z} \delta Z \right) \\
 & - \iint_S dS P K (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
 & - \iint_{\Sigma} d\Sigma P K (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z), \quad (2)
 \end{aligned}$$

K désignant une fonction des coordonnées et du temps, finie et continue en tous les points de l'espace Ω et des surfaces S et Σ .

Afin de tenir compte de la conservation de la masse dans les transformations d'ordre „chimique“ qui accompagnent la modification virtuelle imposée au système, nous ajouterons, dans l'équation fondamentale, les termes :

$$\begin{aligned}
 & \iint_s ds \rho_1 c_1 (\ell D x_1 + m D y_1 + n D z_1) \\
 & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \rho_1 c_1 (\ell D x_1 + m D y_1 + n D z_1) \\
 & + \iint_s ds \rho_2 c_2 (\ell D x_2 + m D y_2 + n D z_2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \rho_2 c_2 (lDx_2 + mDy_2 + nDz_2) \\
 & + \iint_S dS P C (LDX + MDY + NDZ) \\
 (3) \quad & + \iint_{\Sigma} d\Sigma P C (LDX + MDY + NDZ),
 \end{aligned}$$

où c_1 , c_2 et C sont des quantités indépendantes de x , y , z , X , Y , Z , mais qui peuvent être des fonctions du temps; en outre, ces quantités seront assujetties à une convention expresse que nous formulons de la manière suivante. Dans le cas où la substance du corps homogène (qui occupe le volume Ω) est de nature identique à celle de la substance „1^u“, dans la dissolution, nous devons prendre $C = c_1$. Dans le cas où la substance de ce corps coïncide avec celle que nous appelons „2^u“ au sein de la dissolution, nous poserons $C = c_2$. Enfin, dans le cas d'une substance étrangère, ou „3^u“ (qui se distingue également de „1^u“ et de „2^u“) il n'y aura a priori aucune relation entre C , c_1 et c_2 .

§ 7. Les déplacements virtuels des masses élémentaires qui composent la dissolution sont encore assujettis à une condition. Les surfaces qui limitent la dissolution sont s et Σ . Par l'effet de la modification, elles peuvent changer de position et de forme; mais il ne doit pas y avoir, sur ces surfaces, de séparation des substances qui composent la dissolution. Dans l'équation fondamentale nous introduirons donc le terme:

$$\begin{aligned}
 & \iint_s ds i \{ l [(\delta x_1 + Dx_1) - (\delta x_2 + Dx_2)] + \\
 & \quad + m [(\delta y_1 + Dy_1) - (\delta y_2 + Dy_2)] + \\
 & \quad + n [(\delta z_1 + Dz_1) - (\delta z_2 + Dz_2)] \} \\
 & + \iint_{\Sigma} d\Sigma i \{ l [(\delta x_1 + Dx_1) - (\delta x_2 + Dx_2)] +
 \end{aligned}$$

$$+ m [(\delta y_1 + Dy_1) - (\delta y_2 + Dy_2)] + \\ + n [(\delta z_1 + Dz_1) - (\delta z_2 + Dz_2)] \},$$

dans lequel i désigne une fonction des coordonnées et du temps, finie et continue en tous les points des surfaces s et Σ .

Il existe enfin une dernière condition que les composantes des déplacements virtuels qui se produisent à la surface Σ sont sujettes à vérifier. Voici en quoi elle consiste. Envisageons deux points sur la surface Σ , l'un appartenant au corps homogène (qui occupe l'espace Ω) et l'autre à la dissolution. Supposons que, avant le déplacement, ces deux points coïncident. Nous disons qu'ils coïncident encore après le déplacement. En effet, il ne saurait se produire de déplacement relatif (de l'un des deux points par rapport à l'autre) dans la direction normale à la surface, puisque, dans ce cas, il se creuserait une cavité entre la dissolution et le corps homogène; c'est ce dont nous écartons la possibilité. Il ne saurait non plus se produire de déplacement relatif, de l'un des deux points mentionnés par rapport à l'autre, dans aucune direction tangentielle, puisque, dans ce cas, il y aurait glissement de l'un des deux corps du système par rapport à l'autre (voir § 5.). Ainsi donc, aucun déplacement relatif ne peut se produire dans les conditions indiquées. Pour assujettir les composantes des déplacements à cette condition, nous introduirons, dans l'équation thermocinétique fondamentale, l'expression

$$\iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \alpha_1 [(\delta x_1 + Dx_1) - (\delta X + DX)] + \\ + \beta_1 [(\delta y_1 + Dy_1) - (\delta Y + DY)] + \\ + \gamma_1 [(\delta z_1 + Dz_1) - (\delta Z + DZ)] + \\ + \alpha_2 [(\delta x_2 + Dx_2) - (\delta X + DX)] + \\ + \beta_2 [(\delta y_2 + Dy_2) - (\delta Y + DY)] + \\ + \gamma_2 [(\delta z_2 + Dz_2) - (\delta Z + DZ)] \} ,$$

dans laquelle $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ sont des fonctions des coordonnées et du temps, finies et continues en tous les points

de la surface de séparation, ou Σ . Tous les termes énumérés (dans le § 6. et dans le présent paragraphe) ayant été introduits dans l'équation fondamentale, les variations qui y figurent doivent être regardées comme entièrement arbitraires.

§ 8. Par les raisonnements que l'on vient de lire on déduit, de cette équation fondamentale, les résultats suivants. On a, en tout point de l'espace $\tilde{\omega}$ occupé par la dissolution,

$$(1) \quad -e_1 - \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} - \psi_1 + \tau_1 + k_1 = 0$$

$$(2) \quad -e_2 - \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} - \psi_2 + \tau_2 + k_2 = 0$$

ainsi que deux groupes de relations composés chacun de trois équations, dont les premières sont:

$$(3^*) \quad \left(e_1 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} + \psi_1 - \tau_1 \right) \frac{\partial \rho_1}{\partial x} - \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial x} = 0.$$

$$(4^*) \quad \left(e_2 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} + \psi_2 - \tau_2 \right) \frac{\partial \rho_2}{\partial x} - \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial x} = 0.$$

On a, en tout point de l'espace Ω , occupé par le corps homogène,

$$(5) \quad -E - \frac{\partial P F}{\partial P} - \Psi + K = 0$$

ainsi que trois équations, de la forme

$$(6^*) \quad \left(E + \frac{\partial P F}{\partial P} + \Psi \right) \frac{\partial P}{\partial X} - \frac{\partial P K}{\partial X} = 0.$$

On a, en tout point de la surface s , les équations

$$(7^*) \quad p'_x + (\rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 - \rho_1 k_1 + i) l = 0$$

$$(8^*) \quad p''_x + (\rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 - \rho_2 k_2 - i) l = 0$$

ainsi que quatre équations analogues. On a, en outre, en tout point de la même surface s , les équations:

$$(9^*) \quad p'_x + (\rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 + \rho_1 c_1 + i) l = 0$$

$$(10^*) \quad p''_x + (\rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 + \rho_2 c_2 - i) l = 0$$

ainsi que quatre équations analogues. On a, en tout point de la surface S , les équations

$$\Pi_x + (PE + PF + P\Psi - PK) L = 0 \quad (11^a)$$

$$\Pi_x + (PE + PF + P\Psi + PC) L = 0 \quad (12^a)$$

ainsi que quatre équations de même forme pour les composantes Π_y et Π_z de pression. On a enfin, en tout point de la surface intérieure (ou de séparation) Σ , les égalités

$$(\rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 - \rho_1 k_1 + i) l + \alpha_1 = 0. \quad (13^a)$$

$$(\rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 - \rho_2 k_2 - i) l + \alpha_2 = 0. \quad (14^a)$$

$$(PE + PF + P\Psi - PK) L - \alpha_1 - \alpha_2 = 0. \quad (15^a)$$

$$(\rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 + \rho_1 c_1 + i) l + \alpha_1 = 0. \quad (16^a)$$

$$(\rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 + \rho_2 c_2 - i) l + \alpha_2 = 0. \quad (17^a)$$

$$(PE + PF + P\Psi + PC) L - \alpha_1 - \alpha_2 = 0. \quad (18^a)$$

§ 9. Moyennant les équations précédentes : (1), (2), (3), (4), (5) et (6), on trouve :

$$k_1 = \text{const.}; \quad k_2 = \text{const.}; \quad K = \text{const.}; \quad (1)$$

nous déterminerons les valeurs de ces constantes dans la suite. On trouve encore :

$$\rho_1 \frac{du_1}{dt} + \rho_1 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} \right) + \rho_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial x} - A \rho_1 \rho_2 (u_2 - u_1) = 0 \text{ etc. } (2^a)$$

$$\rho_2 \frac{du_2}{dt} + \rho_2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} \right) + \rho_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - A \rho_2 \rho_1 (u_1 - u_2) = 0 \text{ etc. } (3^a)$$

$$P \frac{dU}{dt} + P \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial PF}{\partial P} \right) + P \frac{\partial \Psi}{\partial X} = 0 \text{ etc. } (4^a)$$

Ce sont évidemment ¹⁾ les „équations du mouvement“ ; celles qui se rapportent aux fluides mélangés renferment les termes supplémentaires dépendant de la diffusion. Les intégrales de ces équations s'obtiennent immédiatement :

$$e_1 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} + \psi_1 - \tau_1 = \text{const.} \quad (5)$$

¹⁾ Voir P. Duhem, Travaux et Mémoires des Fac. de Lille, Tome III, mém. N. 11, p. 98 (1893).

$$(6) \quad e_2 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} + \psi_2 - \tau_2 = \text{const.}$$

$$(7) \quad E + \frac{\partial PF}{\partial P} + \Psi = \text{const.}$$

Les équations (7) et (8) dans le § 8. indiquent que les pressions p' et p'' (dont p'_x etc. et p''_x etc. sont les composantes) se dirigent dans la direction de la normale (intérieure) à la surface s ; elles fournissent, en outre, pour la valeur de ces pressions, deux égalités qui, comparées avec les équations (1) et (2) du paragraphe précédent, donnent

$$(8) \quad p' - \rho \rho_1 \frac{\partial f}{\partial \rho_1} + i = 0 ;$$

$$(9) \quad p' - \rho \rho_2 \frac{\partial f}{\partial \rho_2} - i = 0 ;$$

par conséquent, pour la pression totale $p = p' + p''$, on trouve¹⁾

$$(10) \quad p = \rho \left(\rho_1 \frac{\partial f}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial f}{\partial \rho_2} \right) .$$

Des équations (7) et (9) et pareillement, des équations (8) et (10) du paragraphe précédent, nous tirons :

$$(11) \quad -k_1 = c_1 ; \quad -k_2 = c_2 ;$$

la comparaison avec les équations (1) et (2) du § 8. donne :

$$(12) \quad e_1 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} + \psi_1 - \tau_1 + c_1 = 0 ;$$

$$(13) \quad e_2 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} + \psi_2 - \tau_2 + c_2 = 0 .$$

Les équations (11) du § 8. indiquent pareillement que la pression Π (dont Π_x , Π_y et Π_z sont les composantes) s'exerce dans la direction de la normale (intérieure) à la surface S ; elles fournissent, en outre, une égalité qui devient facilement, moyennant la relation (5) du § 8., l'équation connue

¹⁾ Voir P. Duhem, Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, Tome III, mém. N. 11, p. 42 (1893).

$$\Pi = P^2 \frac{\partial F}{\partial P} . \quad (14)$$

Des équations (11) et (12) du § 8. nous tirons :

$$-K = C ; \quad (15)$$

et la comparaison avec (5), § 8., donne

$$E + \frac{\partial PF}{\partial P} + \Psi + C = 0 . \quad (16)$$

Ainsi donc, les valeurs des constantes qui figurent dans les équations (1), (5), (6), (7) du présent paragraphe se trouvent déterminées.

Ajoutons, membre à membre, en premier lieu les équations (13^a) et (14^a) et, en second lieu, les équations (7^a) et (8^a) du paragraphe précédent; nous aurons

$$p_x = p'_x + p''_x = \alpha_1 + \alpha_2 . \quad (17^a)$$

Des équations (15^a) et (11^a) du paragraphe précédent il résulte pareillement

$$\Pi_x = -(\alpha_1 + \alpha_2) ; \quad (18^a)$$

par conséquent, si, à un point choisi arbitrairement sur la surface Σ , l'on applique en même temps les équations (17) et (18), on y trouve les relations nécessaires

$$p_x = -\Pi_x ; \quad p_y = -\Pi_y ; \quad p_z = -\Pi_z . \quad (19)$$

Les mêmes conclusions découlent des équations (16), (17), (9) et (10) ainsi que des équations (18) et (12) du paragraphe précédent.

§ 10. Nous conformant aux conventions adoptées au § 6., posons $C = c_1$; en même temps attribuons la dénomination „substance 1^a“ au dissolvant, la dénomination „substance 2^a“ à la substance dissoute, au sein de la dissolution. Des équations (12) et (16) du § 9. nous tirons :

$$E - e_1 + \frac{\partial PF}{\partial P} - \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} + \Psi - \psi_1 + \tau_1 = 0 ; \quad (1)$$

cette équation renferme les lois des phénomènes thermocinétiques qui se produisent lorsqu'une dissolution se trouve en présence du dissolvant qu'elle contient, pris à l'état de pureté. La dilution, la vaporisation et la congélation thermocinétique des dissolutions sont des exemples de cette classe de phénomènes.

Si, au contraire, tout en conservant aux indices „1“ et „2“ la signification que nous venons de leur attribuer, nous posons $C = c_2$, la comparaison des équations (13) et (16) du § 9. nous donnera

$$(2) \quad E - e_2 + \frac{\partial PF}{\partial P} - \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} + \Psi - \psi_2 + \tau_2 = 0 ;$$

c'est la loi générale des phénomènes thermocinétiques qui se produisent lorsqu'une dissolution se trouve en présence du corps dissous, pris à l'état de pureté.

43. — E. STRUMPF. *Z histologii sosny. (Zur Histologie der Kiefer).*

1. Die Kerne in Siebröhren.

Hauptaufgabe vorliegender Arbeit war die Untersuchung, ob die theoretische Vermuthung zutreffend sei, dass in Siebröhren die Vermehrung der Kernsubstanz stattfindet: die Kerne sollen dann nicht verschwinden, — sie bleiben in zerfallenem Zustande, das Leben der Zellen ermöglichend.

Der Verfasser hat sehr viele Präparate von Kiefer, einige von Tanne und Lärche, die in verschiedenen Jahreszeiten, besonders jedoch im Mai und Juni — in Monaten der regsten Bildung der Siebröhren — fixiert waren, durchgesucht. Die Vermehrung der Kerne wurde doch nicht beobachtet.

Die Kerne der Cambiumzellen, aus welchen die Siebröhren entstehen sollen, werden immer weiter und ehromatinärmer und nehmen deshalb eine blasenförmige Gestalt an.

Auf ihrer Oberfläche zeigen sich später zahlreiche Furchungen und Vertiefungen; sie schrumpfen und werden zusammengezogen, wodurch höchst unregelmässige Formen veranlasst werden. Der Durchschnitt eines solchen Kernes kann in gewissen Ebenen sehr leicht ein Bild geben, das dem fragmentierten Kerne ähnlich sieht. Man könnte vielleicht in dieser Weise die zwar seltenen und unsicheren Angaben über die Kerntheilung in Siebröhren erklären.

Der Process des Verschwindens der Kerne in Siebröhren ist ganz ähnlich dem bei Bildung der Gefässe, welchen E. Zacharias beobachtet und beschrieben hat.

Wie kann jetzt die unzweifelhafte Abwesenheit der Kerne in Siebröhren in eine Uebereinstimmung mit unserer Vorstellung über die lebenden Zellen gebracht werden? Einerseits liefern die niedrigsten Organismen (Amoeben, Myxomycetes, Schizophyceae und Schizomycetes), anderseits die Versuche von Klebs, Gerasimoff, Palla u. And. mit Protoplaststückchen der Zellen verschiedener Pflanzen den Beweis, dass das Leben des Protoplasmas auch ohne Anwesenheit des Kernes fort-dauert.

In den Resultaten genannter Forscher ergeben sich jedoch gewisse Unterschiede: während nach Klebs dem des Kernes beraubten Protoplasma die Fähigkeit der Membranbildung ermangelt, behauptet Palla, dass auf solchen Protoplaststückchen die Bildung der Membran ebensogut, wie auf den kernenthaltenden, stattfindet.

Als Streitpunkt bleibt also nur das Verhältnis des Kernes zur Membranbildung. Townsend will es erklären in seiner vor einigen Monaten erschienenen Arbeit. Die angeblich vollständig bei der Plasmolyse getrennten Protoplaststückchen sind nach ihm gewöhnlich durch feine plasmatische Fäden miteinander verbunden; auf diesem Wege wird der Einfluss des Kernes vermittelt und die Bildung der Membran ermöglicht. In dieser Weise sollen die Resultate der Untersuchungen von Palla erklärt werden.

Diese Hypothese steht aber im Widerspruch mit einigen daselbst bei Townsend erwähnten Fällen, wo er die Membranbildung auf den Protoplasmatheilen, welche sicher mechanisch von dem kernenthaltenden getrennt waren, beobachtet hat. Diese Protoplasmatheile stammen nur von den jungen, kraftvollen Zellen.

Diese einzelnen Fälle erklären gewissermassen den Unterschied zwischen den Resultaten der Arbeit von Klebs und Palla. Der Erstere hat seine Untersuchungen im Winter mit alten Zellen gemacht, Palla dagegen hat nur die Protoplasmatheile von jungen, wachsenden Zellen beobachtet.

Man kann vielleicht vermuthen, dass die Protoplasmastückchen aus älteren Zellen nicht im Stande sind, die Membran zu bilden, weil alle materiellen Kräfte für die Erhaltung des Lebens verbraucht werden; sogar selbst die Membran ist bei Lebensbedingungen im feuchten Medium nicht nothwendig. Dagegen sind die den Kern enthaltenden Theile, obwohl sie aus den alten Zellen entstanden, zur Membranbildung fähig; diese Fähigkeit aber ist nicht von der organischen Wirkung des Kernes abhängig, — weil dann keine Ausnahmen möglich wären, — sondern von den Nährstoffen, welche er, entweder als echte Kernsubstanz, oder in Gestalt der sehr in den Kernen verbreiteten Proteinkrystalloiden, enthält.

Andererseits, es ist schwer bloss von dem theoretischen Standpunkte zu verstehen, warum die Membranbildung, welche ebensolchen chemischen Process, wie die anderen Functionen des Protoplasmas darstellt, in etwaiger ausschliesslicher Abhängigkeit vom Kerne bleiben sollte? Sonst könnte man erwarten, dass die Kerne in Zellen, wo die Membranbildung überaus rege ist, und andererseits in solchen, wo es keine Membran gibt, gewisse besondere Beschaffenheiten erkennen lassen sollten. Die hingegen von Haberlandt beschriebenen Beispiele, wo sich der Kern in der Nähe der stärksten Membranbildung befindet, können auch eine Erscheinung der passiven Wanderung der Kerne im erstärkten Protoplasmaström darstellen.

Endlich, die geringere Empfindlichkeit der Kerne auf die äusseren Einwirkungen, die geschlossene, abgerundete und gedrungene Gestalt und Unabhängigkeit von den Stufen der phylogenetischen Entwicklung machen uns geneigt, den Gedanken an den constanten Austausch der Stoffe oder der Energie zwischen dem Kern und dem Protoplasma auszu-schliessen und dem Kerne gerade die generative, nicht vegetative Function zuzuerkennen.

Die Vermuthungen Townsends stehen in enger Beziehung zur Frage der Siebröhren: ihr Protoplasma stehe unter Einwirkung der Kerne der Nachbarzellen, welche durch die, die Wände durchsetzenden, plasmatischen Fäden vermittelt wird.

Obwohl diese Erklärung noch bei solchen Pflanzen, wo die Siebröhren regelmässig mit den Geleitzellen abwechseln, möglich sein könnte, so erscheint sie doch wenig wahrscheinlich bei diesen Coniferen, wo die echten Geleitzellen fehlen und von den anderen, in gar nicht entsprechender Weise geordneten Zellen vertreten werden.

Wenn die Existenz der Siebröhren wirklich vom Einflusse der Kerne der Nachbarzellen abhängig wäre, dann müsste man einige Anpassungen im Bau der Letzteren beobachten können. Im Gegentheil: die Complicationen im Bau der Geleitzellen (resp. der Vertreterinnen), welche oft zu beobachten sind, dienen keineswegs diesem Zweck, sondern anderen Functionen.

Man muss demnach für das Wahrscheinlichste halten, dass das Leben der Siebröhren ganz selbständig ist. Sie stellen Zellen dar, welche ihre Individualität für den Wohlstand des Gesamtorganismus geopfert haben und in dieser Beziehung ganz analog den Gefässen sind. Der Anfang des Degenerationsprocesses ist in beiden Fällen identisch und der Unterschied im entwickelten Zustande ist nur ein quantitativer: in den Gefässen geht die Degeneration bis zum vollständigen Verschwinden des Lebens, in den Siebröhren dagegen nur bis zu dem Stadium, welches den niedrigsten, keinen Kern ausweisenden,

Organismen entspricht. Der Inhalt der Siebröhren ist viel kostbarer, als der der Gefäße; deshalb verbleibt in ihnen der für die Regulierung der Stoffleitung genügende Rest des Lebens.

2. Die Vertreterinnen der Geleitzellen im Siebtheile.

Die, zuerst von Strasburger beschriebenen, Vertreterinnen der Geleitzellen weisen einige interessante Eigenschaften auf. Diese Zellen, welche bekanntlich die Randreihen der Markstrahlzellen darstellen, beginnen sich häufig zu theilen; die mehrfachen Theilungen führen zur Bildung ganzer Stränge von Zellen, welche aus einer oder mehreren verticalen Reihen bestehen und die übereinander liegenden Markstrahlen vereinigen. Die Markstrahlen, neben welchen diese Reihen von Vertreterinnen entlang ziehen, schicken nun von ihren Rändern einzelne Zellen, welche auch durch die Theilung der ursprünglichen Vertreterinnen entstanden sind und sich an diese Reihen anzuschließen pflegen, ihnen entgegen.

Solche Complicationen im Bau der Vertreterinnen der Geleitzellen sind nur bei der Annahme verständlich, dass ihre Aufgabe nicht die Fortleitung des Inhaltes der Siebröhren, nicht die Einwirkung auf das kernlose Protoplasma der Siebröhren sei, sondern dass sie als Reservestoffbehälter dienen. Für diese Annahme scheint auch die Thatsache zu sprechen, dass in den Kernen und in dem Protoplasma der Vertreterinnen (manchmal auch anderer Zellen der Markstrahlen) sich im Winter zahlreiche Proteïnkristalloide vorfinden, welche zum Frühling ohne Spur verschwinden und wahrscheinlich für die Production der Kohlenhydrate verbraucht werden.

Diese Function der Geleitzellen steht nicht mit der Erscheinung im Widerspruch, dass sie im Winter sich inhaltsärmer, sogar abgeflacht zeigen, weil die Reservestoffe hier in sehr concentrirtem Zustande, der von dem wässerigen Sommerinhalte der Siebröhren durchaus abweicht, auftreten.

Was die Proteïnkristalloide betrifft, so konnte Verfasser leider nicht ihre Entstehungs- und Bildungsweise, wegen des Mangels an entsprechendem Material, genau untersuchen. Die Proteïnkristalloide sind immer von einem Hofe umgeben, was zu beweisen scheint, dass sie jedenfalls nicht die Vacuolen erfüllen, sondern selbständige Körper darstellen. Zeitlich treten sie zuerst in den Kernen und erst später im Protoplasma auf; diese Thatsache kann auf die grössere Neigung des Kernes zur Concentrierung solcher Reservestoffe hinweisen.

44. — B. ZNATOWICZ. **Działanie azotanu srebra (Ag NO_2) na pochodne chlorowcowe węglowodorów aromatycznych.** (*L'action du nitrite d'argent sur les dérivées haloidiques des hydrocarbures aromatiques*).

J'ai chauffé le mélange de naphtaline monobromée (x) avec du nitrite d'argent en excès, pendant huit heures, dans un bain d'alcool amylique ordinaire, bouillant. La réaction se fait tout-à-fait tranquillement, et la quantité de bioxyde d'azote qui se sépare est si imperceptible, que c'est à peine si on peut la remarquer, et cela seulement au bout de quelques heures d'action. La masse change en même temps de couleur et devient de plus en plus jaune.

Après avoir chauffé la masse pendant huit heures (l'alcool amylique bouillant toujours), j'en ai retiré sous la pression toute la partie liquide. Le résidu d'argent, resté sur le filtre, fut lavé soigneusement avec de l'éther, de l'alcool et enfin de l'eau; après quoi, à l'aide des réactions analytiques habituelles, j'y ai constaté la présence du bromure d'argent.

J'ai laissé ensuite le liquide filtré, composé en partie de bromonaphtaline encore non changée, sur un bain-marie pour une dizaine d'heures, pendant lesquelles son volume diminua à peu près de moitié. Après l'avoir refroidi, on y vit se

former de longues aiguilles cristallines, qui, pressées entre des feuilles de papier à filtrer, et ensuite cristallisées plusieurs fois dans l'alcool, prirent l'apparence de petits cristaux brillants, d'une teinte jaune-paille, dans lesquels il fut facile de découvrir l'azote, à l'aide de la réaction Lassaigne. Leur point de fusion 58°C ., et la teinte, avec laquelle ils se dissolvaient dans la solution alcoolique de l'hydrate de potassium, furent d'un accord parfait avec les propriétés correspondantes de la naphthaline mononitiée- α , provenant de la fabrique chimique. Pourtant la quantité de la substance que j'ai obtenue dans cette expérience n'a pas été suffisante pour que je puisse faire l'analyse élémentaire.

La susdite expérience m'encouragea à étudier la réaction du nitrite d'argent sur l'anthracène monobromée. Je préparai cette substance moi-même, avec de l'anthracène complètement pur. Mon anthracène monobromée avait l'apparence d'aiguilles cristallines jaunes, avec le point de fusion 100° .

Le mélange de l'anthracène monobromée avec excès (1,5 molécule) de nitrite d'argent, mis dans un matras à long col, fut chauffé dans un bain d'alcool amylique bouillant. Avant que l'alcool amylique commence à bouillir, l'anthracène monobromée entre en fusion; mais à mesure de la durée de la réaction il se sépare de plus en plus du corps solide, jusqu'à ce qu' enfin, après l'espace de deux heures plus ou moins, la pâte devienne complètement dure, prenant en même temps une teinte orange foncée.

Après huit heures encore de chauffage, je retirai la masse de mon matras et je l'épuisai avec de la benzine bouillante, après l'évaporation de laquelle sont restés de petits cristaux oranges d'une combinaison nouvelle. Je les purifiai par des cristallisations répétées dans la benzine, et mieux encore — dans la xylène du commerce.

M. Sigismond Weyberg, conservateur du musée minéralogique, eut la bonté de déterminer ces cristaux et trouva, qu'ils „appartiennent au système rhombique (prisme 110, pi-

nacoinc 010 et une pyramide très aiguë). Ils possèdent le pléochroïsme bien prononcé, jaune clair parallèlement à *c* orange à *a*⁴. Ils commencent à fondre à la température de 220° et fondent à 230°. A la même température ils se subliment partiellement, mais à une chaleur un peu plus élevée ils se carbonisent. C'est un corps difficilement soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme, et insoluble dans l'eau. Il est soluble plus facilement dans la benzine, l'acide acétique, et surtout les hydrocarbures aromatiques plus lourds, en les faisant bouillir. Après le refroidissement de ces solutions on obtient plus de masse cristallisée. La solution aqueuse de la potasse caustique, après l'ébullition prolongée avec ce corps, prend une couleur jaune clair, mais, neutralisée par l'acide, elle opalise, à la suite sans doute de la substance primitive qui ne subit aucun changement. L'acide sulfurique fumant dissout ce corps avec une coloration brune foncée, mais même après un chauffage prolongé, l'eau le précipite sans changement. La solution alcoolique de la potasse caustique le dissout assez promptement, et produit, après une ébullition prolongée, un liquide rouge-brun. Après avoir fait bouillir ce liquide jusqu'à l'évaporation d'une grande partie de l'alcool, on en voit ressortir de petits cristaux de couleur rose jaune. Dans la susdite substance première, à l'aide de la réaction Lassaigne, on peut constater la présence de l'azote.

Analyse élémentaire.

| | I | II | calculé pour C ₁₄ H ₉ NO ₂ |
|----|----------|--------|--|
| C | — 76,568 | 76,274 | 75,337 |
| H | — 4,034 | 4,052 | 4,032 |
| Az | — 5,872 | — | 6,278 |

La trop grande quantité de carbone ainsi que la trop petite quantité d'azote ne peuvent comprendre le produit analysé comme nitroanthracène tout-à-fait pure.

M. A. G. Perkin, en 1891, a donné la description de la nitroanthracène, obtenue par lui à l'aide de la nitration directe

de l'anthracène par l'acide nitrique purifié par l'ébullition avec l'urée. Je connais la description de Perkin exclusivement d'après les „Berichte d. deutsch. chem. Gesell“ (XXIV, c. 652), et je crois que, jusqu'à présent, personne n'a répété son expérience. En tout cas, selon ce qui dit M. Perkin, ce nitroanthracène se décompose promptement sous l'influence de la lumière, en produisant l'antraquinone. Comme ma substance, sous l'influence de la lumière, change aussi de couleur, il se peut que le désaccord des résultats d'analyse avec calcul s'explique par le fait qu'elle est aussi instable sous l'action de cet agent.

J'ai fait l'essai d'amider la substance, que je prends pour nitroanthracène, de deux manières: d'abord à l'aide de l'étain avec l'acide chlorhydrique, et ensuite à l'aide de la limaille de fer avec l'acide acétique. Dans le premier cas ma nitroanthracène, ainsi que les produits de l'action de l'hydrogène sur elle, ne pouvant se dissoudre dans l'eau, je fus obligé de me servir comme dissolvant d'alcool amylique. Voyant pourtant que mes produits avec cette substance forment certaines combinaisons, j'ai préféré me servir de l'acide acétique avec du fer. Dans ce mélange la réaction s'opère d'une manière simple et prompte. Si dans l'acide acétique, mélangé avec $\frac{1}{5}$ d'eau et bouillant, nous faisons dissoudre la quantité pesée de nitroanthracène, et, si pendant que la solution bout, nous y ajoutons, par petites portions, une quantité de limaille de fer, trois fois plus grande que ne l'exige la théorie, la réaction est terminée dans l'espace de deux heures, et, en versant le liquide dans un grand volume d'eau, on obtient une pâte verdâtre qui après avoir été bien lavée avec de l'eau et séchée dans l'étuve à 100° , fut épuisée avec de la benzine. Cette solution, après la filtration, fut évaporée, et le résidu soumis à des cristallisations répétées dans l'acide acétique glacial. On obtient ici deux sortes de cristaux: 1. des paillettes rhombiques du système monoclinique, d'une teinte verdâtre, dont le point de fusion est à 208° et dont les solutions possèdent une belle fluorescence

bleue; 2. de courtes aiguilles d'une teinte brun clair. Ces deux corps n'ont pas été encore étudiés plus profondément. J'ai pu seulement remarquer que l'acide sulfurique fumant les dissout tous deux avec une teinte violet foncé et ce liquide, neutralisé par la soude, en s'évaporant, laisse une masse saline gris-rose qui, avec le nitrite de natrium et l'acide chlorhydrique, à basse température produit une substance qu'on peut combiner avec les sels des acides sulfamidiques aromatiques, en produisant des principes colorants qui teignent, sans l'intermédiaire des mordants, des fils de soie et de laine.

On continue l'étude des corps susdits ainsi que le développement des expériences sur d'autres hydrocarbures aromatiques.

45. — L. SATKE, *Kierunek, droga i chyżość wiatru w Krakowie. (Häufigkeit und Stärke der Winde in Krakau).*

Der Verfasser bearbeitete die 20-jährigen stündlichen anemometrischen autographischen Aufzeichnungen in Krakau seit dem 1. Januar 1875 bis zum 31. Dezember 1895. In den vier Abschnitten, in welche diese Abhandlung zerfällt, bespricht derselbe: 1) Die Häufigkeit, 2) die Windwege, 3) die Windgeschwindigkeit und 4) die starken Winde. Der Abhandlung sind 27 Zahlentabellen beigelegt, woraus die entsprechenden Schlussfolgerungen gezogen werden.

Was die jährliche Periode der Häufigkeit anbelangt, so finden wir in Krakau zwei Maxima und ebenso viele Minima, die auf W und E und beziehungsweise auf NNE und SSE entfallen. In der Tabelle aber für die Häufigkeit in den einzelnen Monaten würden wir vergebens nach einer jährlichen Periode suchen, welche Dr. Augustin und der Verfasser auf so vielen anderen Stationen angetroffen haben. Eine solche, eigentlich eine doppelte Drehung der Winde während eines Jahres findet man erst in der Tabelle für die Häufigkeit in

den einzelnen Jahreszeiten. Ebenso giebt es in Krakau keine Drehung der Winde in der täglichen Periode, wie sie an anderen Stationen hervorgehoben wird; im Gegentheil scheint hier eine umgekehrte Drehung von W über S nach E während des Tages stattzufinden. Sodann berechnet der Verfasser die Resultanten, ihre Richtungen und die Unterschiede zwischen N- und S-, W- und E- Winden sowohl für alle Monate als auch für alle Jahre. Er vergleicht auch die Windhäufigkeit in Krakau und Tarnopol auf Grund der berechneten vier Componenten nach der Lambert'schen und der Bessel'schen Formel. Endlich bespricht er in diesem ersten Abschnitte die Geschwindigkeit der einzelnen Windrichtungen, deren Maxima ausschliesslich auf Februar, März und April entfallen.

Im zweiten Abschnitte bespricht der Verfasser die mittleren Wege aller Winde und berechnet daraus wieder die Resultanten, ihre Richtungen und die Unterschiede zwischen N und S, W und E für jedes einzelne Jahr und für alle Monate. Die Berechnung der vier Componenten nach der Lambert'schen und Bessel'schen Formel zeigt an, dass eine gewisse Uebereinstimmung zwischen der Häufigkeit und den Windwegen besteht.

Im dritten Abschnitte wird die tägliche Periode der Windgeschwindigkeit und im vierten die jährliche und tägliche Periode der starken Winde behandelt. Da Windgeschwindigkeiten von 50 km pro Stunde, fast gar nicht und solche von 44 km sehr selten auftreten, so musste man die Geschwindigkeiten von 29 km als starke Winde ansehen und daraus die tägliche Periode ihrer Häufigkeit berechnen. Aber sowohl diese Berechnung als auch die tägliche Periode der Windstärke der stürmischen und ruhigen Monate im Sommer und Winter, sodann die tägliche Periode dieser Wintertage, deren Windwege wenigstens 600 km betragen, zeigt keine doppelte tägliche Periode; an stürmischen Tagen und in stürmischen Monaten kann man nur eine Verfrühung des Eintrittes des Nachmittagsmaximums der Windstärke bemer-

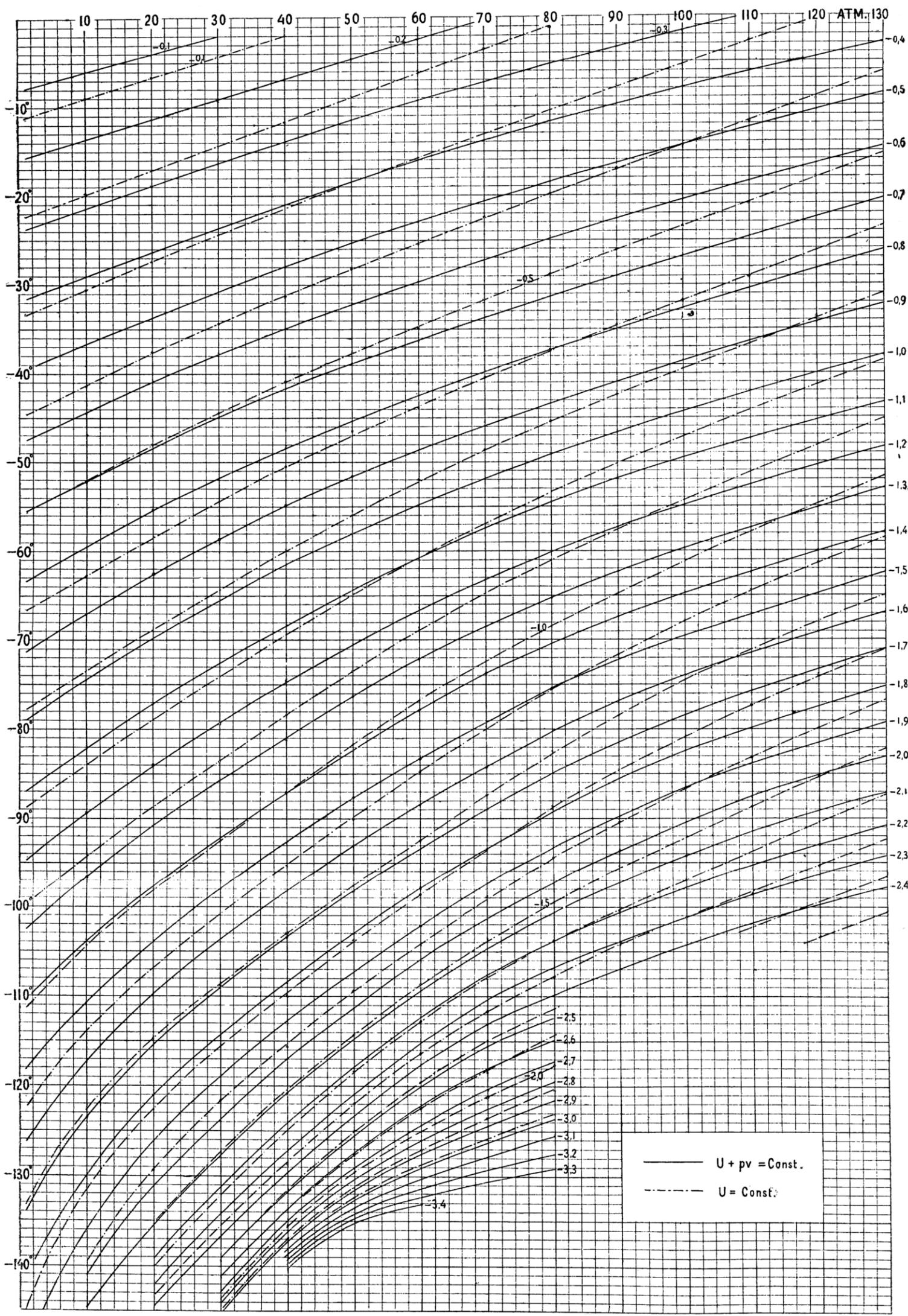
ken. Der Grund dessen liegt wahrscheinlich darin, dass in Krakau starke Winde von 50 km fast gar nicht vorkommen und das Auftreten einer doppelten täglichen Periode eben nur an solchen, echt stürmischen Tagen anderswo bemerkt worden ist.



Nakładem Akademii Umiejętności
pod redakcją Sekretarza generalnego Stanisława Smolki.

Kraków, 1898. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządkiem J. Filipowskiego.

30 Sierpnia 1898.



PUBLICATIONEN DER AKADEMIE
1873—1897.

Buchhandlung der polnischen Verlagsgesellschaft
in Krakau.

Philologische und historisch-philosophische Classe.

- »Pamiętnik Wydziału filolog. i hist.-filozof.« (*Denkschriften der philologischen und historisch-philosophischen Classe*), 4-to, Bd. II—VIII (38 Taf. Bd. I. vergriffen) — 30 fl.
- »Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydziału filolog.« (*Sitzungsberichte und Abhandlungen der philologischen Classe*), 8-vo, Bd. II—XXV (7 T. Bd. I. vergriffen) — 79 fl.
- »Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydziału historyczno-filozoficznego.« (*Sitzungsberichte und Abhandlungen der historisch-philosophischen Classe*), 8-vo, Bd. III—XIII, XV—XXXIV, XXXVI (61 Tafeln, Bd. I. II. XIV. vergriffen). — 93 fl.
- »Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Berichte der kunsthistorischen Commission*), 4-to, 5 Bde u. 1. Heft des VI Bd. (114 Tfl. 497 Holzschn.) — 30 fl. 50 kr.
- »Sprawozdania komisji językowej.« (*Berichte der sprachwissenschaftlichen Commission*), 8-vo, 5 Bände. — 13 fl. 50 kr.
- »Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Archiv für polnische Literaturgeschichte*), 8-vo, 9 Bände. — 25 fl. 50 kr.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Ioannem Cochanovium, 8-vo, 3 Bände.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 2 fl. — Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 3 fl. — Vol. IV, Nicolai Husssoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 1 fl. 50 kr.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothek der polnischen Schriftsteller XVI u. XVII Jh.*) 8-o, 35 Lieferungen. — 21 fl. 40 kr.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, gr. 8-vo, 15 Bände. — 81 fl.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 10 fl. — Vol. II, XII et XIV, Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokołowski et J. Szujski; A. Lewicki 16 fl. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 15 fl. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 5 fl. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 10 fl. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 10 fl. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 5 fl. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski, 5 fl. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 5 fl.

Scriptores rerum Polonicarum, 8-vo, 11 Bände. (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI). — 37 fl.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 3 fl. — Vol. II, Chronicorum Bernardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 3 fl. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654—1668 ed. Sereżyński. 3 fl. — Vol. VII, X, XIV, Annales Domus professaes S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 7 fl. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokołowski. 2 fl. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski 7 fl. — Vol. XVI, Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 3 fl.

Collectanea ex archivo Collegii historici, 8-vo, 7 Bde. — 21 fl.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, gr. 8-vo, 15 Bände. — 78 fl.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wistocki 1546—1553. 5 fl. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Klu-

czycki. 10 fl. — Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum gallicarum) 1674—1683 ed. Waliszewski. 15 fl. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanislai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 15 fl. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 5 fl. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1 et 2), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 20 fl. — Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrniensis ed. Kluczycki. 5 fl. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 3 fl.

Monumenta Poloniae historica. gr. 8-vo, Bd. III—VI. — 51 fl.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCLXIX, ed. W. Wislocki. T. I. 8-vo. — 7 fl. 50 kr.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Alte Rechtsdenkmäler Polens*), 4-to, Bd. II—X. — 36 fl.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 6 fl. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 3 fl. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 3 fl. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 3 fl. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 3 fl. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 6 fl. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 8 fl. — Vol. IX, Acta iudicii feudalis superioris in castro Golez. 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 3 fl. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 1 fl.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 4 fl.

Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe.

»Pamiętnik.« (*Denkschriften*), 4-to. 17 Bände (II—XVIII 178 Tafeln, Band I vergriffen). — 85 fl.

»Rozprawy i Sprawozdania z posiedzeń.« (*Sitzungsberichte und Abhandlungen*), 8-vo, 32 Bände (228 Tafeln). — 130 fl. 50 kr.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Berichte der physiographischen Commission*), 8-vo, 28 Bände III. VI. — XXXII. Band I, II, IV, V vergriffen. (58 Tafeln). — 115 fl.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Geologischer Atlas von Galizien*) fol. bisher 7 Hefte, 35 Tafeln. — 29 fl.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Berichte der anthropologischen Commission*), 8-vo, 18 Bände (II—XVIII.), Band I vergriffen, 100 Tafeln). — 62 fl. 50 kr.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Anthropologisch-archeologische und ethnographische Materialien*), in 8-vo, Bände I—II (7 Tafeln, 10 Karten und 31 Holzschn.). — 7 fl.

Świątek J., »Lud nadrabski, od Gdowa po Bochnią.« (*Ueber die Bevölkerung der an der Raba gelegenen Gegenden*), 8-vo, 1894. — 4 fl. Górski K., »Historia piechoty polskiej« (*Geschichte der polnischen Infanterie*), 8-vo, 1893. — 2 fl. 60 kr. — »Historia jazdy polskiej« (*Geschichte der polnischen Cavallerie*) 8-vo, 1894. — 3 fl. 50 kr. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Genealogie der Piasten*), in 4-to, 1896. — 10 fl. Finkel L., »Bibliografia historyi polskiej.« (*Bibliographie zur Geschichte Polens*), in 8-vo, B. I u. II Heft 1—2, 1891—6. — 7 fl. 80 kr. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wroński, sein Leben und seine Werke*), lex. 8-vo, 1896. — 4 fl. Federowski M., »Lud białoruski.« (*Die Weissruthenen*), in 8-vo, 1897. — 3 fl. 50 kr.

»Rocznik Akademii.« (*Almanach der Akademie*), 1874—1897, 24 Bde. (1873 vergriffen) — 14 fl. 40 kr.

»Pamiętnik piętnastoletniej działalności Akademii.« (*Gedenkbuch der Thätigkeit der Akademie 1873—1888*), 8-vo, 1889. — 2 fl.