

VEGYTANI LAPOK.

SZERKESZTI ÉS KIADJA

FABINYI RUDOLF.

V. KÖTET.

1887.

5—6—7. SZÁM.

(ELSŐ SOROZAT 48. 49. 50. SZÁMA.)

SZERKESZTŐSÉG: KOLOZSVÁRT, M. KIR. TUD. EGYETEMI VEGYTANI INTÉZET.

A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

I. Közlemények a kolozsvári tud. egyetem vegytani intézetéből.

34. Fabinyi Rudolf és Farkas Gyula e. tan. Állandó elektromos-áram a Szén oxydálása által.

1877-ben Jablochkoff a párisi tudományos Akadémia értesítőjében (C. R. L- LXXXV. 1052) közölte olyan elektromotor szerkesztésére vonatkozó kísérleteit, melyben a külső negatív sarkot szolgáltató elem a szén. (Pile, dans laquelle l'électrode attaquée est du charbon). A másik elem valamely nemes fém vagy a vas volt, még pedig edényül használva, a másodosztályú (elektrolítis) vezető számára. Ilyen másodosztályú vezető gyanánt Jablochkoff jobbra a Kalisalétromot vagy Natronsalétromot használta, melyeket külső láng segedelmével megolvasztott és olvadt állapotban tartott, vagy szilárd állapotban alkalmazta azokat, de ilyenkor a szént megelőzőleg erős izzásba ejtette. A szén mindkét esetben elégtűlt, a második esetben oly rohamosan, hogy a másodosztályú vezetéshez szükséges hőt maga az elégtűlés termelte. Az elektromotoros erő egy Bunsen- vagy Gernet-féle electromotorét is felülmúlta. A kísérleti eredmények tüzetesebb és körülményesebb megismerésére nézve az eredeti értekezésre hívjuk fel az érdeklődők figyelmét.

1884-ben Bartoli és Pappasogli (Gazz. chim. XIV. 85) másodosztályú vezető gyanánt különböző óldatokat használtak, Kalilúgot, Natronlúgot stb., de légköri hőfoknál, vagy mérsékelt hevítéssel. Az electromotoros erő, melyet nyertek, 0,06 és 0,2 Daniellnyi között váltakozott. Az általuk elért eredmények rövid leírása olvasható a Wiedemann-féle Annalisok mellékfüzeteiben

(VIII. 653) valamint a Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1885-ben megjelent kötetében (Für 1883).

A jelen év nyarán ezen kísérletek egy részét ismételtük. Főképen a Jablochkoff érdekes kísérleteivel foglalkoztunk.

Úgy találtuk, hogy a Jablochkoff-féle elektromotor árama igen változó, mégpedig a szén lassú élegülésekor is, mely a másodrendű vezetőül szolgáló sók külső lánggal való olvasztásánál és folyékonyan tartásánál történik. Egyszersmind meggyőződünk, hogy az áramnak bizonyos hamar elért maximum elérése után beálló állandó csökkenését, kiválólag a folyvást fejlődő és szabad állapotban a szén oldalain és belsejében megjelenő Szénsav okozza.

Ezen káros hatás kiküszöbölése vagy legalább apasztása céljából megkíséreltük Kálit, illetőleg Nátront adni a Salétromhoz, hogy ezek a fejlődő Szénsavat lekössék. Valóban nagy emelkedést mutatott az árammérő. Nagyobbat még a szokott maximumnál is, és mikor újabb csökkenés állott be, új adag Alkalihydrát ismét felszöktette az áramot. A folyamat vizsgálata azt sejteté, hogy az Alkáliák nemcsak szolgálatot tettek a fejlődő gázok elvonásával, de maguk is résztvettek a másodosztályú vezetésben.

Erre magukkal az Alkáliákkal tettünk, mint kizárólagosan alkalmazott elektrolites vezetőkkel kísérletet.

Az első kísérlet-sorozatnál az egyik elektrodot ezüst képezte. Egy ezüst csészében, melynek magassága 6 cm., legnagyobb (felső) diametere 5 cm., legkisebb (alsó) diametere 3 cm. megolvasztottuk és majd kisebb, majd nagyobb gázlánggal olvasztva tartottuk az Alkálit, többnyire Kalihidrátot. Kis retorta szén-lemez, mintegy 10 cm.-nyi kerülettel volt a másik elektrod.

A külső, elsőosztályú vezetőben az áram folyvást az ezüsttől a szénnek tart. Eleinte az elektromos erő növekedik s néhány percz multán maximumot ér el. Ekkor épen elégséges kis láng mellett átlagával 0,577 volt a sarki Potentiálkülömbőség. Mintegy fél órán át állandóan ennyi, azután folytonosan csökkenik. Erélyes vegyi reakciók létesülnek, melyek igen érdekes módon nyilvánulnak.

A szén kiálló felső részén néhány percczel az áram megindulása után szépen jegeszedő Szénsavaskáli jelenik meg. A jegőzős réteg folyvást gyarapodik. Főképen vastagsága növe-

kedik s néhány negyedóra múlva közel 1 cm.-nyi vastag kérget képez.

A folyadék felülete folyvást látható mozgást tanúsít, kezdetben hevesebbet, utóbb már szinte nehezen észlelhető, mely az ezüstitől a szén felé irányul. Csakhamar az áram beállta után a folyadéknak az ezüstcsészével határos, valamint a szén felületével határos felső kerületénél csillogó mozgás észlelhető, s a folyadéknak a szénhez támaszkodó meniscusa alatt apró ezüstjégöczők kezdenek megjelenni, melyek idővel ragyogó, több millimetryi vastag és széles koronává halmozódnak fel. A színtiszta ezüst korona alul legvastagabb, ahol vízszintes felület határolja, mely mintegy az olvadt só normalis felszínének folytatását képezi.

A míg az észlelés tartott, mindannyiszor folyvást szaporodott úgy a felső Szénsavaskáli-kéreg, mint az ezüst-korona tömege.

Kíséret után mindenkor 1. a Kálihydrát közt aránylag kevés Szénsavaskáli és Ezüst volt található, 2. az ezüstcsésze tiszta, de lathatólag megviselt felületet mutatott, 3. a felsőkéreg tiszta Szénsavaskálinak, 4. a ragyogó korona színtiszta ezüstnek bizonyult.

Valahányszor kísérlet közben az ezüst-koronát külső beavatkozással, egyszerű mechanikai műtét által eltávolítottuk, mindannyiszor legelső maximalis magasságára szökkent fel a sarki Potentiálkülömbőség.

Ennélfogva a Szénsav és szénsavassó káros hatása természetes úton eliminálódik és pedig nyilvánvalólag a szénben fel- és felső részein kiszivárgó, illetőleg kívűl a felületen felhúzódó Szénsavaskáливál távolodnak el ezen idegenül fellépő anyagok. Azonban a szén és folyadék felső érintkezési helyén megjelenő ezüst, mihelyt bizonyos tokig telszaporodott, a Potentiálkülömbőség folytonos lefelé szállását okozza és ezáltal az áram állandóságát megrontja. Egy kísérlet alkalmával, mely két órán át tartott, az ezüst-csészének kísérlet előtti súlya 67.5287 gr., a kísérlet utáni 66.9647 gr., tehát vesztesége 0.5640 gr. volt, ennyi rakódott át a szénre.

A kísérlet tartama alatt az ezüst-korona állománya meglehetősen laza. Saját súlya ugyan nem elégséges arra, hogy lemálják, de könnyen lektortható, minélfogva csekély, időnkénti közbejárással az is eszközölhető, hogy az áram állandó legyen.

A hőforrásul szolgáló gázláng nagyobbításával az elektromotoros erő is nagyobbodik, — de úgy látszik, csak bizonyos,

az olvadási fok elérésén nem igen túl fekvő határig. Ezzel a kérdéssel directe nem foglalkoztunk s azért határozott állítás-tól óvakodnunk kell. Körülményesebben jártunk el egy másik kísérlet-sorozat körül, melynél a külső positiv elektrodot platina-csésze és a másodrendű vezetőt többnyire Nátronhydrát képezte.

Ezen combinatio, mintegy félórányi idő lefolyása alatt véglegesen állandó áramú elektromotorrá válik. Innen van, hogy érdemesnek tartottuk tüzetesebben foglalkozni vele.

Az alkalmazott platinacsésze dimenziói ugyanazok, mint az ezüst-csészéjé voltak, nemkülönben egy első berendezésnél itt is ugyanakkora dimenziojú retortaszemet használtunk másik elektrod gyanánt.

A Natronhydrátot kísérlet előtt egy ezüstcsészében olvasztjuk meg és addig hevítjük, míg vízgőz többé el nem száll, mert ez a szabad állapotban kiváló víz, ha előzetesen el nem távolíttatik, zavarokat idéz elő. Azután a folyadékot a platina-csészébe mintegy ennek felényire átöntvén, mérsékelt nagyságú gázlángot gyújtunk alája és óvatosan belébocsátjuk a szénlemez. Egy Siemens-féle torsiós galvanometer, 100 Ohmnyi belső ellenállással, mely legnagyobb érzékenységére beállítva biztosan mér 0.01 rész Voltokat és biztosan mutat 0.001 rész Voltos ingadozásokat, azonnal mutat néhány század Voltnyi sarki Potentialkülönbséget. Az elektromotoros erő kezdetben meglehetősen gyorsan, aztán egyre lassabban, végre igen lassan nagyobbodik. Átlagával mintegy félórái nagyobbodás után maximumot ér el s aztán, ha nem forog fenn valamely esetleges zavaró körülmény, minő pl. a gáznyomás változása, megállapodik. Ekkor, ha csak a hőforrásul szolgáló gáz nyomása nagyobb mérvű változásokat nem szenved, a használtuk galvanometer érzékenységének határain belül 10—15 órán át sem tanúsít észrevehető változást. Csekély csökkenés, mely hosszabb idő múltán tapasztalható a galvanometeren, egyenesen a belső ellenállásnak, a másodrendű vezetőtömeg fogyásából származó növekedésének róható fel és a megfogyott tömeg pótlása által kiegyenlíthető.

A hőforrás kisebb mérvű változásai nem okoznak számbavételre érdemes ingadozásokat, de nagyobb mérvű változásai mutatják, hogy az elektromotoros erő a hőfokkal változik. Hogy miképen viselkedik elektromotorunk a hevítés intenzitásával szemben, arról alább leszen szó.

Itt csak annyi legyen már most megemlítve, hogy a sarki Potentialkülömbiséget az első berendezésnél legkedvezőbb esetben 0.75 Voltnak, egy második berendezésnél 0.90 Voltnak találtuk és a belső ellenállás, a körülményekhez képest, minők a hőhatáson kívül a használt Natronhydrát mennyisége, a szén-elektrod folyadékba mártott részének felülete, alakja, a platina csészéhez való közelségi viszonyai stb. 1 és 6 Ohm között váltakozott. Tán említenünk sem kell, hogy az áram a külső vezetőkben a Platinától indul ki és a szén felé irányul, vagyis a külső positiv sarkot a Platin, a negatívot a szén-elektrod képezi.

Mialatt az elektromotoros erő növekedik, a szénelektrodon, majdnem a csésze felső kerületének magasságában megjelenik a Szénsavasnatron, mely úgy, mint az ezüst-szén combinationál a szén belsejében és felületén felszivárog, csakhogy a folyadék felszínéhez közelebb állomásoz, mint ezen utóbbi combinationál. Azonban a fémes lerakódás elmarad, és itt a széntől a Platina felé való mozgást mutat a folyadék, a mely akkor is nyilvánul, mikor a külső sarkok izolálva vannak, tehát nincs elektromos áram.

De egyidejűleg a Natroncarbonát megjelenésével, a platina-csésze belső oldala, ott, a hol a folyadékkal érintkezik, mindenütt, még a meniscus alatt is barnulni kezd. Mire az áram állandóvá válik, már a szénen meglehetősen felhalmozódott Carbonátkéreg köríti és a Platinát sötét barnás-vörös réteg szegélyezi a folyadék felszíné táján; a csésze félrebillentése azonnal elárulja, hogy felületének a folyadékkal érintkező részét minden ízében ilyen réteg borítja.

A hőforrás hatályosságának változásával az áramerő sajátos módon változik. Nevezetesen a gázláng momentán megnagyobbítását mindenkor a Potentialkülömbiség haladéktalan és folytonos csökkenése követi, mely bizonyos maximum elérése után csakhamar emelkedésbe megy át, és folytonos növekedéssel, túllépve előző állandó magasságát, egy e feletti maximumon megállapodik, melynél aztán állandóan megmarad. Fordítva, a gázláng rögtönös megkisebbitését egy ideig folytonos áramnövekedés, azután folytonos áramapadás követi, melylyel a Potentialkülömbiség egy a megelőzőnél kisebb állandó értékhez jut.

Tehát magasabb hőfokhoz nagyobb *állandó* Potentialkülömbiség tartozik, de a külső hőforrás erélyének momentán megváltozása a hozzátartozó állandó áram beállása közötti időben, a Potentialkülömbiség előbb ellenkező

értelemben szenved változást és csak aztán indul meg állandó végértéke felé.

Legalább attól a gázlángtól kezdve, a mely épen csak olvadt, vagy félig olvadt állapotban tartja a száraz Natronhydrátot egész addig a gázlángig, amely világosvörös izzásban képes azt tartani, mindig ilyen a tünetény menete.

Megjegyzendő, hogy mikor a folyadék izzásban van, a szénelektrodnak folyadékba nyúló része is, legalább részben, izzásban van. Az első berendezésnél ilyenkor mutatott a galvanometer állandó 0.75 Voltnyi Potentiálkülöbséget, melyet a gázláng teljes eltávolítása után 0.15 Voltnyi túlemelkedés követett, hogy aztán folytonos csökkenés álljon be. Ha a gázláng eltávolítását még a platinacsészének hideg vízzel való hűtése is tetézi, még nagyobb és szinte szökkenésszerű áram-erősödés létesül.

Az elektromotor ezen magatartásából azt következtettük, hogy a platin-táji hőfok változásával ellenkező értelemben, a széntáji hőfok változásával egyértelemben változik a Potentiálkülöbség és a széntáji hőfok változásának hatása fölülmúlja a másikat.

Ezen következtetésünknek első része nyilvánvaló tény, mert a platina csésze gyors felmelegedése, illetőleg lehülése az áram apadása, illetőleg növekedésével jár. A következtetés másik két részét a folyamat további menete igazolja, a mennyiben midőn már a szénre is áttérjed a hőforrás megváltozásának hatása, egy idő múlva az áramváltozás iránya megfordul, majd eredeti állandó nagyságát is túllépve, magasabb, illetőleg alacsonyabb fokon állapodik meg. Ebből aztán az következik, hogy ha valami módon a szénelektrodot a combinatio természete szerint neki kijáró hőfoknál magasabban tartjuk, az áramnak növekednie kell, ellenkező esetben pedig fogynia. Erre nézve már maga az első berendezés is enged egy könnyű próbát. Ha a szénelektrodot mélyebben toljuk a folyadékba, miáltal környéke kissé lehül, a Potentiálkülöbség tényleg kisebbedik. De rövid idő múlva, hogy most a szén alsó vége közelebb jut a platinacsésze fenekéhez, a réginél magasabb állandó hőfokra tesz szert, és a Potentiálkülöbség is valóban a réginél nagyobb állandó értéknél állapodik meg. Ugyanennek a ténynek más módon való constatalása végett egy más berendezést eszközöltünk, a mely az előbitől csak abban különbözött, hogy szénelektroddyanánt egy vékony, alig 1 cm. diameterű szénhengert hasz-

náltunk, a mely tömegének kicsiségénél fogva aránylag magasabb állandó hőfokhoz júthatott el, mint a másik. Ez annál a gázlángnál, a melynél a másik 0.69 Voltnyi állandó áramot adott, 0.84 Voltnyit szolgáltatott, a mi világos vörös izzásnál 0.91 Voltnyira hágott.

Mellesleg legyen megjegyezve, hogy ezen második berendezésnél a folyadéknak felületi felszívódása és lerakódása főképp a platinacsésze belső szabad oldalain jelenik meg, míg az első berendezésnél majdnem kizárólagosan a szénelektrodra szorítkozott.

A hőállapot változásával járó hatásnak imént adott magyarázata csak külsőleges. A dolog lényegébe nyúló magyarázatnak arra a kérdésre kell választ adnia, ha vajjon az egyes elektrodok hőfokának változásával kapcsolatos Potentialváltozást tulajdonképeni thermoáram okozta-e vagy a vegyi viselkedés hőszülte módosulása, avagy mindkettő számot tevő mértékben befolyásolja és utóbbi esetben egyértelműleg-e vagy ellenkező értelemben, továbbá melyik elektrod környékén érvényesül inkább a thermoelektromos és melyikén inkább a vegyi hatás? Határozottan a vegyi viselkedés módosulása a túluralkodó és pedig mindkét elektrodra vonatkozólag. A folyadék mindkét elektrodot vegyileg megtámadja és az ebből eredő két rendbéli folyamat ellenkező irányú elektromos áramokat hoz létre, mert ha az egyik elektrodot már egyszer megviselt, a másikat tiszta Platina képezi, akkor a külső áram az utóbbtól az előbbi felé irányul. Már pedig a hőfok emelkedése úgy a szén, mint a Platina vegyi elektromos áramának tetemesen kedvez. Ezzel kapcsolatban legyen megemlítve, hogy akkor, midőn az áram megindításánál a Platinelektrod egészen tiszta, csak igen lassan emelkedik az áramerő, sőt némelykor a véglegessel ellenkező irányú néhány század Voltnyi áram képezi a kezdetet, holott akkor, midőn az áram megindításánál már is megviselt Platina alkalmaztatik, hamar beáll a stationär áram. Ugyanis, míg a Platinát bizonyos vastagsággal bíró vegyülettéteg nem borítja, addig megtámadtatása intensivebb, mint mikor már bizonyos fokig corrodálva van, úgy, hogy az első esetben a platinrészi vegyi változáshoz tartozó áram ereje, a szénrészihez tartozó ellenirányú áramot nemcsak megközelíteni, de kezdetben még felülmúlni is képes. Ha Platina helyett vasat alkalmaztunk fémelektrodul, akkor a végleges áramirány is kivül a széntől a fém felé tart.

Hőfokméréseket nem végeztünk, mert az alkalmaztuk

másodrendű vezetőnek minden anyagot megtámadó természeténél fogva oly nehézségekkel járt volna, melyeknek legyőzését nem tartottuk arányosnak a belőle vonható adatok becsével.

Hogy azonban a tűnemény előadott megítélésében még inkább megnyugodhassunk, még két berendezést eszközöltünk. Az egyik elektrodot mindkét esetben a folyadékba mártott vékony szénpálcza, a másikat mintegy 1 mm. vastag platinadrót képezte s a folyadék edénye első esetben ezüst, a másodikban platina-csésze volt.

A tetemes belső ellenállás daczára is mindkét esetben magasabb electromotori erőt találtunk, mint a legelső berendezésnél, minthogy most a platina-elektrod nem állapodhatott meg oly magas hőfoknál, mint akkor. Továbbá, mint a hőfok változásával az előbbi berendezésnél kapcsolatos magatartásra vonatkozólag közölt értelmezésünk szerint vártuk, ezen két utóbbi berendezésnél a hőfok momentán megnagyobítását az electromotori erő haladéktalan növekedése, megkisebbitését fogyása követte. Ugyanis most a gázláng nagyságának megváltoztatása a stationär állapot bekövetkeztéig aránylag nagyobb mértékben befolyásolta a szén, mint a platina elektrod hőfokát.

Azonban sem egyik, sem másik esetben nem kaptunk oly állandó áramot, mint az első két berendezésnél. Ezt az ezüstcsésze használatakor főként annak tulajdonítottuk, hogy úgy, mint ezüst elektrod alkalmazásakor ezüst rakodott a szénre. Tényleg ezüstcsésze használatánál az áram állandótlansága kétféleképen nyilvánult. Bizonyos maximum elérése után átlagos csökkenés és e mellett periodusos ingadozásban. Platinacsésze használatával csak a második nemű hátrányosság volt tapasztalható, a sarki potenciálkülömbőség állandó középérték körül néhány század Voltnyi határok közt járó ingadozást tanúsított. Nyilvánvaló, hogy ezüst csésze alkalmazásánál az elsőrendbeli változást az ezüst lerakódás okozta, a mely lerakódás különben az elektromos áramtól egészen függetlenül történik, a mit azon körülmény is bizonyít, hogy itt az ezüst csésze nem tette még vezető szolgálatát sem. Tényleg minden áram nélkül is ezüstöt visz az alkalisó a szénre, melyet formalisan körülezüstöz.

A mi az electromotori erő ingadozásának második componensét illeti, mely a platinacsésze használatakor is fellép, ennek okára nézve felvilágosítást ad az alább leírt vegyi elemzés,

mely szerint a platinelektrodnál Hydrogén fejlődik. Mikor a platinelektrod felülete nagy, akkor a Hydrogén képződése és eltávozása szabályos folyamattá válik, minélfogva az elektromos áram is állapotodottságra tesz szert. Midőn azonban a platinaelektrod felülete igen kicsiny, alig néhány négyszög milliméternyi, akkor compensálás nélkül megjelenő vagy eltávozó egyetlen kis hydrogénbuborék is nagy számot tesz azon befolyása által, melyet a polarisatio és a vezetés megváltozásának kölcsönössége által gyakorol. És mikor a folyadék világosvörös izzásig van hevítve, a mi mellett teljesen átlátszó (míg a vörös izzásba való átmenetnél majdnem tökéletesen fekete) könnyen megfigyelhetni a hydrogénbuborékok játékát, és constatalhatni, hogy egy-egy buborék megjelenése lenyomja, elszállása felemeli egy-két század Volttal a sarki potentialkülömbiséget. Hogyha a platinadrót elég hosszúra van eresztve, hogy kis rezgéseket végezessen, akkor míg a rezgések észrevehető mértékben tartanak, a buborékok elszállása tetemesen meg van könnyítve és ilyenkor alig egy-két ezrednyi ingadozással 0.85 Voltos volt az elektromotori erő.

Ezen utóbbi berendezésnél sokkal hamarabb éri el az áram átlagos állandó értéket, mint mikor a platinaelektrod felülete jóval nagyobb, több négyszög centiméternyi nagyságú volt, s már néhány percz múlva beáll a jellemzett periodusos állapotosság.

Az eddigiekben sarki potentialkülömbiség alatt mindig az isolatiohoz, vagyis végtelen nagy külső ellenálláshoz tartozó potentialkülömbiséget, az elektromotori erőt értettük. Most egy actualis w külső ellenálláshoz tartozó potentialkülömbiséget fogunk alatta érteni. Akkor aztán a külső ellenállásnak befolyását az elektromotorra azon észleletünkkel definiálhatjuk, hogy mintegy 20 Ohmnyi w értéken alúl a sarki potentialkülömbiség különben változatlan külső körülmények közt kisebb, mint a mekkorának változatlan elektromotori erő és belső ellenállás mellett, az Ohmféle törvény értelmében lennie kellene, úgy, hogy az elektromotori erő és belső ellenállás a külső ellenállás funktiójaként jelenik meg, minélfogva ha a w ellenálláshoz tartozó potentialkülömbiséget p , az ugyanahhoz tartozó elektromotori erőt, illetőleg belső ellenállást E és W , vagy annak kifejezésére, hogy mindezek w funktiói

$$p(w), E(w), W(w)$$

jelölik, akkor általában

$$p(w) = \frac{w E(w)}{w+W(w)} < \frac{w E(\infty)}{w+W(\infty)}$$

és csak mintegy 20 ohmnyi w értéken felül concedálható az egyenlőtlenség jele helyett az egyenlőség jele. Tehát teljes szigorúsággal az elektromotor csak azon értelemben nevezhető állandó természetű áramforrásnak, a mennyiben az áramerő csak a külső körülmények, hőfok és külső ellenállásnak functiója. A mennyiben azonban utóbbtól reciprokjára már 20 Ohmon alúl a polarisatio miatt épen nem lineárisan függ, nem állandó természetű a szó szokottabb jelentése szerint.

Ehez járul természetesen, hogy ha egy ideig valamely 20 Ohmnyinál kisebb ellenállású külső zárlat alatt állott, ezen rövidebb zárlat nagysága és tartamához képest kisebb-nagyobb idő szükséges arra, hogy egy utána következő hosszabb, azaz nagyobb ellenállású zárlat alatt, a hozzá tartozó állandó potenciálkülömbözéshez eljusson. Ez az idő egy-két perc.

Tudvalevőleg Helmholtz a Carnot-Clausius-féle elvnek reversibilis folyamatú áramokra való alkalmazásával (Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Mitth. d. Berl. Ak. 1882) elsősorban a következő isotherm folyamatra vonatkozó egyenletből von következtetést

$$\oint \frac{dp}{d\vartheta} d\varepsilon = I. dQ$$

ahol ϑ absolut temperaturát, p potenciálkülömbözést, ε az egyik polusról a másikra átment elektromos mennyiséget jelent és dQ az elektromosság-forrásához járó (tehát ha negativ, attól eljártó) hőmennyiséget, I a hőegység mechanikai értékét jelöli.

Ha a folyamat nem reversibilis, akkor a fenti egyenlet nem fog állani, legalább nem addig, a míg ϑ alatt egyszerűen az absolut temperaturát értjük. Hogyha azonban ϑ a temperatura és átment elektromos mennyiségnek csupán olyan tulajdonságú functióját képezi, hogy az

$$\int \frac{dQ}{\vartheta}$$

integralis értéke bármely folyamat esetén csak a kezdő és végső állapottól függ, akkor irreversibilis folyamatot is megillet a fenti egyenlet. Ugy, de miként az alább következő fejtegetésekből kitetszik, feltéve, hogy állandó temperaturához állandó elektromos áram tartozik, a folyamat oly részében, melyben ϵ igen kicsit változik, \oint megválasztható úgy, hogy csak másodrendű kis mértékben változzék az ϵ -nal és igen nagy megközelítésben egyedül a temperatura positiv értékű funktiójaként legyen tekinthető. Ekkor pedig a felírt egyenlet esetleg ezen functio meghatározásához vezethet. A leirtuk elektromotorra vonatkozólag, mely észlelésünk határai közt hőfelvétellel dolgozik és emelkedő temperaturát emelkedő potentialkülömbiséggel kísér, annyi rögtön kiolvasható az egyenletből, hogy az ezen elektromotorhoz tartozó \oint functio észlelésünk határai közt a temperaturával növekedik, csökkenő temperaturával csökkenik az értéke. Ebből pedig az következik, hogy a reversibilis folyamatú áramoknak mindazon egyéb rendbéli tulajdonságaival bír, a melyeket a temperatura változásának csupán csak iránya által jellemezhetni.

Chemiai szempontból érdemesnek találtuk a platinán képződő rétegek legalább egy tájékoztató vegyelemzését, a mely daczára a felhasznált mennyiség csekélységének, kielégítő pontosságú adatokat szolgáltatott.

A Platinatégelyen képződött barna-sárga kéreg összetétele.

Ez anyagban Platina, Natrium, Oxygen és víz volt kimutatható.

A forróvízzel kimosott és 120°C -nál megszáritott anyag egy részlete platinlemezen hevítettvén, tüztümenény fellépésével elbomlott. A hevítés által vízgőz hajtatik ki belőle, utóbb Oxygen. A tüztümenény itt talán az anyagra, a szűrőről levétele alkalmával tapadt csekély és felette finom papirszörok hirtelen elégésének tudható be, mely az activ állapotban kiváló Oxygen által idéztetik elő. A kihevítés alkalmával mutatkozó súlyvesztesség quantitative meg lett határozva.

1. 0.0592 gr. anyag izzíttatván veszett súlyából = 0.0157 gr.-ot;
ez megfelel 26.52 $\%$ -nak.

2. Az izzítás által megfeketült anyag conc. Sósavval lett extrahálva, mely alkalommal jelentékeny része sárga színnel feloldódott, míg másrésztől tiszta Platina maradt vissza.
- a) 0.0592 gr. kiizzított anyagból conc. Sósav kioldott = 0.0137 gr.-ot; innen az oldható rész százaléka 23.14^c/₁₀.
- b) 0.0592 gr. anyagból az oldásnál visszamaradt fém Platina súlya volt = 0.0298 gr; honnan fém Pt. 50.34^o/₁₀
3. A sósavas oldatba Kénhydrogén gáz lett vezetve, azután huzamosan forralva s e művelet kétszer ismételve; a Platinkéneg kiizzítása által nyert fém Platin súlya volt = 0.0055 gr. a Sósavban oldható Platina tehát 9.29^o/₁₀.
4. a) A 3.-ban nyert Kénhydrogéntartalmú szürletből kifőzetett a Kénhydrogén s megszűrés után pár csepp Kénsavval beszáríttatott. Kevés szilárd vörös-barna színű maradékot hagyott vissza, mely forró vízzel s pár csepp Kénsavval lett extrahálva. Az extractum besűrítettvén, csaknem egészen fehér Kénsavasztriumot adott, melynek súlya volt = 0.0130 gr. Innen a N a t r i u m o x y d mennyisége 9.63^o/₁₀
- b) A vörös-barna színű maradék, mely főrészből a a főzésnél ki nem csapódott Platinkénegből állt, kiizzítatván még 0.0021 gr. fém Platinát adott; a Sósavban oldható Platinához tehát még hozzáadandó 3.55^o/₁₀.

Ha a Platinát (194.3 atómsúlylyal véve) Oxydnak számítjuk, az elemzett anyag összetételét a következőkben állapíthatjuk meg:

1. Izzítási súlyvesztés, Víz és Oxygén 26.52^o/₁₀.
2. Az 1.-ben foglalt Oxygén a kiizzításnál felbomlott és Sósavban oldhatlanná vált PtO₂-ből származik; miután a Pt százaléka ebben 50-34-nek lett találva s ennyi Platinának 8.29 Oxygén felel meg, az izzítási súlyvesztésből ezen érték kivonandó; a maradék adja így a kihajtott víz mennyiségét, mely tehát:

$$26,52 - 8,29 = 18,23\%$$

3. A Sósavban oldható Platina főrésze	9.29%
Ennek megfelel Oxygén	1.53 "
A Sósavban oldható s legvégül nyert Platina mennyisége	3.55 "
Ennek megfelel Oxygén	0.58 "
4. A Natriumoxyd mennyisége	9.63 "

összevonva:

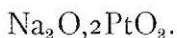
Százalékos összetétel.

Víz	18.23.	
Platina {	} 63.18.	
a) Az izzítás után Sósav által nem oldható		50.34
b) Sósavban oldható főrész		9.29
c) " " második rész	3.55	
Oxygén {	} 10.40.	
a) 50.34 Pt.-ra eső		8.29
b) 9.29 " "		1.53
c) 3.55 " "	0.58	
Natriumoxyd	9.63.	
	101.44.	

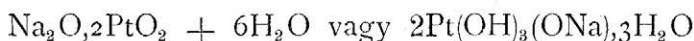
Vagy

Víz	18.23.
PtO ₂	73.58.
Na ₂ O	9.63.
	101.44.

A százalékos összetétel értékei alapján, az eredeti anyag chemiai alkotására nézt aránylag egyszerű formulát nyerünk. 1 tömecs (226.3) PtO₂-ra ugyanis a fönnebbi adatokból 29.62 s. rész, azaz közel 1/2 tömecs Na₂O ($62/2 = 31$) jut, minek folytán a legegyszerűbb formula:



A víz belevonásával, 6 tömecs víz számítódik ezen képletre, 17.35%-kal; s így az egész képlet:



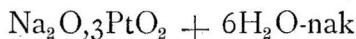
Tekintettel azon körülményre, hogy ezen anyag meglehetősen hosszadalmas elemzésénél, az összes alkatrészek meghatározása egy portióból történt, mely mindössze nem egészen 0.06 gr. volt, jobb megegyezést a levezetett formulából számí-

tott és a tényleg talált értékek között nem is igen lehet várni, mint azokat az alábbi táblázat feltünteti.

Százalékos összetétel:

	Talált	Na ₂ O, 2PtO ₂ + 6H ₂ O képletre számított	Különbség
PtO ₂	73.58	72.70 { 62.42 Pt. 10.28 O.	+ 0.88
Na ₂ O	9.63	9.95	— 0.32
H ₂ O	18.23	17.35	+ 0.88
	101.44	100.00	

A Natriumhydrátnak platinaedényben történő huzamos izzítása által kísérleteinkben nyert Platinvegy összetétele különbözik a Weiss és Döbereiner*) által előállított Platin-oxyd-Natronról, mely a Chlorhydrogén-Platinchloridból vörö-sárga, részben porszerű, részben kristályos csapadék alakjában kiválik, ha Szénsavasnatronnal a napfénynek lesz kitéve vagy e sóval főzetik. Ez utóbbinak összetételét W. és D.



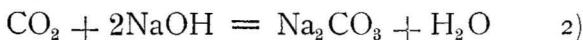
találták.

A mi a vegyi folyamatot illeti, a mely az izzó Natronhydrat behatásánál a Platinára és a Szénre végbemegy, valamint az ezt követő secundär folyamatokat s a Platinán képződött kéreg utólagos változásait, úgy ezekről számot adhatnak a következő egyenletek.

A Natriumhydrátnak mint másodrendű vezetőnek szétesésével két alkatrészre, a pozitív Natrium a Platinán válik ki s vele ötvényeződik Platinnatriummá, míg a negatív Hydroxyl a szénsarkon válván ki, fölös Oxygenjével azt Szénsavvá oxydálja, mi mellett víz is képződik:



A Szénsav a jelenlevő Natriumhydráttal rögtön Szénsavasnatriummá egyesül, mely az e folyamatban is képződő víz által elősegítve, a likacsos szénsarkon fölszívárog és annak felsőbb részein kivirágzik.



*) Annalen d. Pharmacie 14. 21. és Gmelin-Kraut's Handb. d. Chemie 1875. III. p 1168.

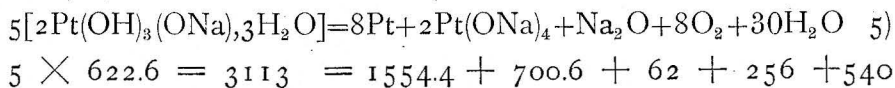
A primär folyamatban képződött Platinötvény Natriuma, a vele érintkező izzó Natronhydrátból Hydrogént hajt ki, Natriumoxydot képezvén, (mint az rendesen is történik, ha Natriumot Natriumhydráttal hevítünk). Az ezen reakciónál felszabaduló igen finom eloszlású Platina pedig vagy a Natriumoxyddal, vagy pedig új Natronhydrattal egyesül, lehet hogy a legteljettebb vegyületté, a Platintetraoxynatronná:



A Platintetroxynatron a vízben oldásnál Natriumának $\frac{3}{4}$ -ed részét elveszti, az Oxynatriumcsoportokból hármát Hydroxyllel cserélvén el, s az így keletkező Oxynatriumplatinhydrát 2 tömecsé, 3 tömecs vízrel egyesül a kísérleteinkben nyert, még 120°-nál sem bomló $2\text{Pt}(\text{OH})_3(\text{ONa})_3\text{H}_2\text{O}$ vegyületté:



Az Oxynatriumplatinhydrát az izzításnál aztán elbomlik Víz és Oxygen elvesztésével, úgy, hogy a Platina $\frac{4}{5}$ -öd része szabad állapotban marad vissza, $\frac{1}{5}$ -e pedig alkalmasint az eredeti Tetroxynatronplatinná alakul vissza. Kísérleti eredményeinkkel legalább a felbomlásnak ezen fölvétele áll harmoniában:



Ezen egyenlet alapján számíthatók a felbomlásból keletkező alkatrészek mennyiségére nézt, az alábbi összehasonlításban feltüntetett százalékos értékek:

	Számított	^o / _o Kísérletileg talált	Különbség
A felbomlás után visszamaradó, Sósavban nem oldható Platina	49.93	50.34	+ 0.41
A Sósavban oldható, tehát vegyület alakjában visszamaradó Platina	12.49	12.84	+ 0.35
Elhajtott víz	17.35	18.23	+ 0.88
Fölszabadult Oxygen	8.23	8.29	+ 0.06

A mi végül a vegyület alakjában visszamaradó Platinát illeti, úgy ez a Sósavban oldásnál Platintetrachlorid alakjában megy oldatba:



Farkas Gyula e. tnr. Elmékedések a modern chemia némely hypothesisei és theoriái körül.

2. Mechanikai hőelmélet az elektrochemiában.

Landolt 1882-ben, midőn a berlini Akadémiában székfoglalóját tartotta, élénk kifejezést adott a physikai chemia terén kifejlődött bűvárkodás nagy jelentőségének. „Eljön az idő, és nem is lehet messze, melyben a modern physika fénye át kezd sűgározni a chemiába, és reményelhető, hogy akkor majd emez oly vívmányokhoz fog eljutni, a melyeknek birtokáért a későbbi nemzedékeket irigyelhetni. Egyelőre csak köveket hordhatunk a jövendő épülethez s figyelmessé tehetjük a serdülő bűvárokat azon eszközökre, melyeknek segedelmével azt egyszer magasra emelhetik és szilárddá tehetik“. Ezek belépőjének utolsó szavai. E. du Bois-Reymond, mint az Akadémia physika-mathematikai osztályának egyik állandó titkára, a maga válaszában még nyomatékosabbá tette ezen szavak súlyát. A válasznak e tekintetben legjellemzőbb részét Ostwald a Vant'Hoff társaságában megindította folyóiratnak (Zeitschrift für physikalische Chemie 1887.) első fűzetében mintegy általános programm gyanánt idézi. Egyszersmind annak bizonyosságára, hogy a physikai chemia már is előrehaladottabb állapotnak örvend, mint az 1882-ben elhangzott beszédek hinni engednék, könyvére hivatkozik, mely tényleg hű képét szolgáltatja a chemia azon nagy haladásának, mely táplálékát a fizikától vette.

Érdeme szerint tekintélyes helyet foglal el a munkában az elektrochemia, (II. kötet, 459—530. oldal), melynek egy része különösen időszerű „Massbeziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie“, a mennyiben tanainak kiépülése a legutóbbi néhány év gyümölcse.

Már ezelőtt 30 évvel feltűnt Bosscha hollandi physikusnak (Pogg. Ann. 103 és 108 kötet), hogy Favre némely kísérletei ellenmondásban vannak azon Helmholtz és W. Thomson után általánosan vallott tannal, hogy a polarisatiomentes galvanelemek elektromotori ereje állandó arányban áll a megfelelő chemiai folyamatok hőállagával (Wärmetönung). Nemkülönben eltéréseket mutattak 1865-ben Raoult által (A. ch. ph.), 1869-ben Edlund által (Pogg. Ann. 159.), 1877-ben Paalzow által eszközölt mérések. De csak mióta Braun tüzetesen fog-

lalkozott a kérdéssel (Wied. Ann. 5., 16. és 17. kötet 1878 és 1882), képezi az általános figyelem tárgyát. Braun mérései szerint, a hydromotorok egy részéhez nagyobb, egy más részéhez kisebb elektromotori erő tartozik, mint a mekkorát azon arányossági tan értelmében megejtett számítás kiád.

Ugyanazon évben, a melyben Braun mérései történtek (1882. Első ezen tárgyra vonatkozó értekezésében Braun csak gyanuját fejtette ki a régi tan tarthatlansága iránt) v. Helmholtz egy értekezéssorozatot kezdett meg a berlini Akademiában „Beiträge zur Thermodynamik chemischer Vorgänge“ czim alatt. Három értekezést (Mitth. 1882., Ber. 1883.), melyek bevezetésében a mechanikai hőelmélet második alaptételét u. n. állandó galvanielemekre alkalmazza. Különösen figyelmére méltatja az isotherm görbének megfelelő folyamatot. Az ehhez tartozó egyenlet lehetővé teszi, hogy az electromotori erő és temperatura összefüggéséből következtetés vonassék a chemiai meleg azon részének positiv vagy negativ voltára és nagyságára, mely nem válik elektromos energiává.

Már maga Helmholtz tett a theoriával összhangzó kísérleteket. Majd felügyelete alatt illetőleg útmutatása szerint Czapski (Wied. Ann. 21. köt. 1883) Később Gockel (Wied. Ann. 24. köt. 1885.) Braun tanár laboratoriumában és legujabban Jahn (Wied. Ann. 28. köt. 1886. 5. és 7. füzet.) végeztek a Helmholtz-féle theoriát igazoló méréseket. Kiváltképen jelentékenyek Jahn mérései, a melyek nem csak qualitative, de quantitative is kielégítő eredménnyel végződtek.

Ezzel egyszersmind a régi tan megdőntöttnek tekintendő.

Midőn most a Helmholtz-féle elmélethez némely fejtegetéseket szándékozom fűzni, azt hiszem, hogy szivesen fogják fogadni e Lapok olvasói, ha a Carnot-Clausius-féle tételnek polarisatiómentes állandó hydromotorokra Helmholtztól származó alkalmazását megelőzőleg be fogom mutatni. Ezt annál inkább is indokoltnak találom, mert még némely egészen új keletű munkák sem méltányolják kellőleg. Így Rühlmann a maga könyvében (Mechanische Wärmetheorie II. 1885.) csak a történelmi részben említi futólag (945. oldal) és noha ezáltal bevallja, hogy ismeri, mikor a hőértékiség és elektromotori erő aequivalentiája ellen felmerült nézetekről szól (Einweneungen gegen die Aequivalenz von Wärmetönung und electromotorische Kraft. 716. oldal) mégis igen határozott állást foglal a Braun-féle kísérletek ellenében. Wüllner tankönyvében (1886.) fel van ugyan említve, de a végeredmény levezetése a Braun-féle

nem egészen szabatos fejtegetésekre támaszkodik. (Mint ezen tankönyvben olvasom, v. ant'Hoff a maga Etudes de dyn. chim. jében is felállítja azt a formulát, de könyve nem állt rendelkezésemre). Wiedemann híres munkájában (1886) mellőzve van. Ostwald munkájában megtalálható, de még rövidebbre fogott tárgyalásban, minő az eredeti magvas Helmholtz-féle tárgyalás. Ellenben Czapski a maga kísérleteinek leírása alkalmából (Wied. Ann. 21. köt. 1883), talán szintén Helmholtz-nak előzetes helyeslése után, igen világos terjedelmességgel adja elő, (Gockel két évvel későbbben ugyanazon folyóiratban röviden bár, még egyszer leismétli) úgy, hogy jónak látom szövegének követését. Czapski értekezésének ezen része így hangzik:

„v. Helmholtz vizsgálódásai abból indulnak ki, hogy állandó galvani elemekben végbemenő folyamatok, elenyésző kis áramerő esetén teljesen reversibiliseknek tekinthetők, minélfogva a megfordítható processusok thermodynamikai törvényei alá tartoznak, mi mellett az ellenállással és az áramerő *quadratumával* arányos, áramköri hőfejlődés, mint a többi előforduló hőmennyiségek irányában elenyésző kicsiny, elhanyagoltatik A de elektromos mennyiségnek bizonyos irányban való átmenetele mindig ugyanazon chemiai változásokkal jár, ellenkező irányban való átmenetele az ellenkezőkkel. Ugyanazon hőfoknál a de quantum átmenetele az elem összenergiáját bizonyos meghatározott mértékben változtatja meg, minthogy a Faraday-féle törvény szerint a chemiai feszítő erők összesége a de quantummal arányos mértékkel nagyobbodik vagy kisebbedik. Különbözik pedig még a hőfoktól fog függeni az elem energiája. Bármely pillanatban az addig átment ϵ elektromos quantum és a temperatura ϑ által constansokig meghatározottnak tekinthetjük az elem állapotát. Az U energia ϵ és ϑ funktiója; az energia dU változása a parameterek változása, de és d ϑ által teljesen meg van határozva. Ha az elemet az ϵ és ϑ által jellemzett állapotból az $\epsilon + de$ és $\vartheta + d\vartheta$ által definiáltba menetjük, a következő, természetszerűleg három részre tagolható állapotváltozás történik:“

„a) A ϑ -nak $\vartheta + d\vartheta$ -vá növekedéséhez az U energiának (dU/d ϑ).d ϑ -val való növekedése, a „megmelegedés“ tartozik.“

„b) Az ϵ -nak $\epsilon + de$ -ná változása, állandó hőfok mellett az energiának (dU/de).de-val való megváltozását okozza.“

„c) Midőn a de elektromos quantum az elemen (és egész pályakörén) átmegy, ezáltal, az átmenés irányára szerint, vagy mun-

kát végez kifelé, vagy munkát vesz fel kívülről az elem, mely munka arányos a $d\varepsilon$ elektromos quantummal és a pályakörben nyilvánuló p potentialkülönbséggel. Számítsuk ε pozitívnak, midőn azon irányban halad át az elemen, a melyben ennek potentialkülönbsége unszolja s akkor az ε parameternek $\varepsilon + d\varepsilon$ -á változása az elem részéről végzett $+pd\varepsilon$ munkával kapcsolatos.

„A mechanikai hőelmélet első alaptétele szerint a rendszer energiájának a $pd\varepsilon$ munka végzésével egyidejű dU változását bizonyos dQ hőmennyiség bevezetése vagy elvonása által okoztnak tekinthetjük, úgy, hogy $dQ = dU + pd\varepsilon$, tehát

$$(1) \quad dQ = \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta + \left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p \right) d\varepsilon.$$

A mellett minden előforduló physikai érték ugyanazon nemű, pl. mechanikai mértékben kifejezettnek tekintendő.

„A folyamat megfordíthatóságának feltételezésénél fogva, a thermodynamikának második alaptétele szerint létezik az ε és ϑ -nak olyan S funkciója, a rendszer entropiája, melynek a változása dS annyi, mint dQ/ϑ , tehát

$$dS = \frac{1}{\vartheta} \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta + \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p \right) d\varepsilon.$$

Mint hogy azonban másrészt

$$dS = \frac{dS}{d\vartheta} d\vartheta + \frac{dS}{d\varepsilon} d\varepsilon$$

és $d\varepsilon$ meg $d\vartheta$ bármely végtelen kis értéket felvehetnek, kell, hogy

$$\frac{dS}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \frac{dU}{d\vartheta}; \quad \frac{dS}{d\varepsilon} = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p \right)$$

legyen. Ha itt a két baloldalból a $d^2S/d\varepsilon d\vartheta$ illetőleg $d^2S/d\vartheta d\varepsilon$ kifejezéseket képezzük, egyenlőket nyerünk, tehát hasonló eljárással a jobboldalok egyenlőket tartoznak adni, minélfogva

$$\frac{1}{\vartheta} \frac{d^2U}{d\varepsilon d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{d^2U}{d\varepsilon d\vartheta} + \frac{dp}{d\vartheta} \right) - \frac{1}{\vartheta^2} \left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p \right)$$

következésképen

$$\frac{dU}{d\varepsilon} + p = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta}$$

s így az (1) alatti egyenlet e módon is írható:

$$(1a) \quad dQ = \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta + \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} \cdot d\varepsilon$$

Igy hát $\delta dp/d\delta de$ azon melegmennyiség nagysága, melyet az elemmel közölni kell, hogy a d_e elektromos mennyiségnek positiv irányú átmenetével járó positiv vagy negativ hőveszteség pótoltsék, vagy más szóval, hogy az elem a d_e átmenése mellett állandó hőfokon maradjon.“ „Ez azon eredmény, melyhez v. Helmholtz a maga értekezésében eljutott.“

A Helmholtz eredeti értekezésének az a passusa, mely a felállított egyenleteket bevezeti, majdnem szóról-szóra úgy indul meg, mint az itt közölt Czapski-féle előadás, az általam ritkítottan szedetett bekezdésével. Azután ekként halad tovább (Mitth. d. Berl. Ak. 1882):

„Ha van egy, állandóan δ absolut hőfokkal (a scalának 273° C-ától, mint nullponttól számított hőfok) bíró galvanielemünk, úgy ennek állapota a d_e elektromos quantum átmenetkor azáltal változik meg, hogy a d_e mennyiséggel arányos chemiai változás létesül és az elem állapotát azon ϵ elektromos mennyiséggel definiálnak tekinthetjük, a mely egy bizonyos, positivúl választott irányban azon keresztül ment. Ha az állandó batteria végei egy igen nagy capacitású condensator két lapjával vannak összekapcsolva, mely p potenciálkülömbösigre van megtöltve, akkor a d_e mennyiségnek a condensator negativlapjáról a positivra való átmeneteléhez a készletben levő elektrosztatikai energiának $p.d_e$ -nyi gyarapodása tartozik.“

Erre aztán az egyenletek felállítása következik, és az a megjegyzés, hogy az állandó temperatura mellett fejlődött $\delta dp/d\delta de$ melegmennyiség aránylag többnyire kicsiny és erős munkájú cellák esetén azon sokkalta nagyobb hőmennyiségből, mely a vezetés ellenállásával és az áram-erő négyzetével arányos, azt calorimetricus mérések révén kiválasztani igen nehéz volna, míg jóval könnyebben és nagy határozottsággal kideríthető, hogy az elektromotori erő emelkedő hőfokkal nő-e, vagy fogy.

Most felemlíti néhány igazoló kísérletét. Az első közlemény többi része, melynek az imént bemutatott töredék formailag csak bevezetéséhez tartozik, a szabad energia

$$F=U-\delta S$$

fogalmának megalkotásával és használatával foglalkozik, és ezzel kapcsolatban a kötött energia

$$G=U-F=\delta S$$

fogalmával. Megmutatja az általánosított hőelméleti egyenleteken,

hogy minden bennük előforduló függvény kifejezhető F segedel-mével. Az egyetlen functióra való reductiót ugyan már előbb Massieu és általánosabb alakkal Gibbs is eszközölte, kiknek dolgozatait Helmholtz csak az övének közzététele után is-mer-te meg. De az összes belső energiának ezen analytikai tétel alapján való osztályozása két hasznos physikai fogalomban, ép oly jelentőségteljesnek ígérkezik, a mint azt a másik két közlemény tárgyát képező alkalmazás vegyi folyamatokra is bizonyítja.

Az első észrevétel, melylyel ezen elmélethez akarok járúlni, az, hogy az (I_a) előtt felírt egyenletből

$$\frac{dU}{d\varepsilon} + p = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta}$$

az következik, miként a rendszernek belső energiája U , az ε elektromos mennyiségnek lineáris functiója. Ugyanis a p potentialkülömbőség az ε elektromos quantumtól független és csak a temperatura függvénye, a mennyiben feltevés szerint a galvanomotor állandó áramú, azaz változatlan temperatura és külső ellenállás esetén változatlan áramerővel szolgál, még pedig

$$(I) \quad U = f(\vartheta) + [\vartheta \cdot p'(\vartheta) - p(\vartheta)]\varepsilon$$

Nyilvánvalólag ezen kifejezésben az első tag $f(\vartheta)$ egy additiv constansig a belső energia azon változását jelenti, mely az elektromos áramtól függetlenül jön létre, míg a második tag az áram befolyását képviseli, a mi tehát a belső energiát egyrészt a $p(\vartheta)\varepsilon$ áramenergia értékével csökkenti, másrészt pedig a szerint, a mint a p potentialkülömbőség a temperaturával nő vagy fogy $\vartheta \cdot p'(\vartheta) \cdot \varepsilon$ -nyi áramenergia értékével növeli vagy fogyasztja. Egy olyan galvani elemnél, melynek elektromotori ereje temperaturájával arányosan növekednék, azaz $p = A\vartheta$ volna, a hol az A constans mennyiséget jelent, az ε factora eltűnév, a belső energia csak közvetítő szerepét viselné az elektromos áram fentartásában, minthogy ekkor egyszerűen $U = f(\vartheta)$ volna. Az olyan motor belső energiája pedig, a melynek elektromotori ereje $p = A\vartheta - B$ kifejezés által legyen adva, a hol A és B constansok, egyszerűen a temperaturától függetlenül befolyásoltatnék az áram által és positiv B esetében az árammal a belső energia növekedése járna.

Továbbá, mivel (I_a) szerint

$$\vartheta dQ = dS = \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta + \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} d\varepsilon,$$

az (I) alatti egyenlet felhasználásával

$$\vartheta dS = f'(\vartheta) d\vartheta + \vartheta [p''(\vartheta) \varepsilon d\vartheta + p'(\vartheta) d\varepsilon]$$

vagyis

$$\vartheta dS = f'(\vartheta) d\vartheta + \vartheta d[p'(\vartheta) \varepsilon]$$

honnan az entropia számára következő egyenletet nyerjük:

$$(II) \quad S = \int \frac{f'(\vartheta)}{\vartheta} d\vartheta + p'(\vartheta) \varepsilon$$

s a szabad energia számára

$$F = f(\vartheta) - \vartheta \int \frac{f'(\vartheta)}{\vartheta} d\vartheta - p(\vartheta) \varepsilon$$

a mi így is írható

$$(III) \quad F = - \iint \frac{f'(\vartheta)}{\vartheta} (d\vartheta)^2 - p(\vartheta) \varepsilon$$

Mindkettő egy, az áramtól független és egy az átment elektromos mennyiségtől lineárisan függő tagból áll. A kötött energia ϑS állandó hőfok esetében az áram másodlagos befolyásával növekedik, a szabad energia F az összes áramenergia értékével fogy.

Mikor a két polus elektrice izolálva van, jelölje egy pillanatban U_0 a belső energiát. Ezen pillanattól számítva $\varepsilon=0$ tehát a belső energiának a temperaturával járó (áram nélküli) változását

$$U - U_0 = f(\vartheta) - f(\vartheta_0)$$

fejezi ki, és ezen kifejezés bizonyos hőfoki határok közt nagy megközelítéssel a testrendszernek hőcapacitásával definiálnak tekinthető, úgy, hogy $f'(\vartheta)$ igen közel magát ezt a fajmeleget fejezi ki, mert reversibilis folyamatú combinációk áram híján nem tanúsítanak számot tevő vegyi változásokat, mi mellett diffusio, oldódás stb. efféle belső változás is eliminálnak tekintendő. Hogyha most átmegy a elektromos mennyiség, akkor a rendszer belső változásainál fogva, melyeken átesik, annak hőfoghatósága megváltozik és az (I) alatti egyenlet szerint hőcapacitása ezzé lesz:

$$f'(\vartheta) + \vartheta p''(\vartheta) a,$$

úgy, hogy ugyanazon hőfoknál

$$\vartheta p''(\vartheta) a$$

értékkel különbözik a mostani fajmeleg az előbbtől. Ez a fajmeleg megváltozásának értéke. (Tehát utóbbinak kísérleti meghatározása is elvezethetne a hőfoki coefficient, $p'(\vartheta)$ ismerete révén az elméletnek tapasztalati verificációjához.)

Mivel szilárd és csepegős testek fajmelegét, mint a temperatura functióját igen kielégítőleg alacsony fokú egész függvénynyel képviseltethetjük, annál fogva $p(\vartheta)$ is igen megközelítőleg, — természetesen, bizonyos hőfoki határok között, — mint igen alacsony fokú egész functio, kell, hogy kiadódhassék. Az eszközölt mérések tényleg erre vallanak.

Különösen pedig, ha a változás elég szűk temperatura határok közt történik arra, hogy úgy p , mint f a hőfok lineáris functiójaként legyen tekinthető, tehát

$$\begin{aligned} p(\vartheta) &= A + B\vartheta. \\ f(\vartheta) &= \alpha + \beta\vartheta, \end{aligned}$$

a hol A, B, α, β , constansok, akkor az (I), (II), (III) alatti egyenletekből folyólag, teljes belső energia, entropia és szabad energia ekként fejeződnek ki:

$$\begin{aligned} U &= \alpha + \beta\vartheta - A\varepsilon, \\ S &= \beta \log(\gamma\vartheta) + B\varepsilon \\ F &= \alpha + \beta\vartheta - \beta\vartheta \log(\gamma\vartheta) - (A + B\vartheta)\varepsilon. \end{aligned}$$

a hol γ olyan constanst jelent, hogy $\beta \log \gamma \vartheta_0$ az entropiának kezdő értékét képviselje.

Visszatérve az általánosabb formulákhoz, ez alkalommal még a következőt jegyzem ide:

Hogyha az entropiának ϑ_0 hőfokhoz tartozó értékét S_0 jelöli, és ezen ϑ_0 hőfoknál indult meg az áram, tehát $\varepsilon_0 = 0$ volt, akkor a (II) alatti egyenletből folyólag az entropia változása

$$S - S_0 = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{f'(\vartheta)}{\vartheta} d\vartheta + p'(\vartheta)\varepsilon$$

Tegyük fel, hogy az elemet a kezdő ϑ_0 hőfoknál thermice izoláltuk, azaz absolut rossz hővezetőkkel vettük körül. Minthogy most meleget sem fel nem vehet, sem ki nem adhat, folyvást

$$dQ = 0, \text{ tehát } dS = 0$$

és következőleg $S=S_0$, vagyis

$$\int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{f'(\vartheta)}{\vartheta} d\vartheta + p'(\vartheta)\varepsilon = 0,$$

az adiabeticus változás egyenlete

A fentebbi különösebb esetben, midőn p és f linearis funktiók,

$$B\varepsilon = \beta \log \frac{\vartheta_0}{\vartheta}$$

Mint hogy $f'(\vartheta)$ szükségképen positiv értékű, az általános adiabeticus egyenlet azt mondja, hogy ha hőszigetelés esetén a temperatura nő, tehát $\vartheta > \vartheta_0$, akkor a p potenciálkülömbőség a temperaturának fogyó funktiója. Ha pedig hőszigetelés esetén a temperatura csökkenik, akkor a p potenciálkülömbőség a temperaturának növekedő funktiója, azaz első esetben p ellenkező, másodikban egyező értelemben változik ϑ -val. Kissé más alakban ugyanezt mondja az isotherm változás egyenlete. (Nyilvánvalólag, az adiabeticusság egyenlete is képezhetné experimentum alapját $p'(\vartheta)$ meghatározására.)

Az U (I) alatti kifejezésének, vagy az S (II) alatti kifejezésének segédelmével a főegyenlet ily alakban jelenik meg:

$$\vartheta dS = f'(\vartheta) d\vartheta + \vartheta d\left(\frac{dp}{d\vartheta} \varepsilon\right)$$

Adiabeticus változás esetén, tehát mikor az entropia állandó

$$\frac{d\left(\frac{dp}{d\vartheta} \varepsilon\right)}{d\vartheta} = -\frac{f'(\vartheta)}{\vartheta}$$

Itt a jobboldal negativ mennyiség, s következőleg a baloldal is az. Ennélfogva, ha a baloldalt $dp/d\vartheta \cdot d\vartheta$ -val megszorozzuk, akkor positiv. Ugyanis adiabeticus változásnál $dp/d\vartheta \cdot d\vartheta$ mindig negativ, tehát mivel $\frac{dp}{d\vartheta} d\vartheta = dp$ a potenciálkülömbőség mindig fogy mert ha hőszigeteléskor a temperatura nő, akkor mint látók, a p potenciálkülömbőség a temperaturával ellenkező értelemben változó függvény, mikor pedig hőszigeteléskor a temperatura csökkenik, a potenciálkülömbőség a temperaturával egyértelemben változó függvény, minélfogva $dp/d\vartheta$ és $d\vartheta$ adiabeticus változásnál

mindig ellenkező előjelűek. Mivel pedig, (idegen áram nem vezetettvén be) ϵ positiv

$$\epsilon \frac{dp}{d\vartheta} d\vartheta \quad d \left(\frac{dp}{d\vartheta} \epsilon \right)$$

positiv, és így nemkülönben

$$d \left[\left(\frac{dp}{d\vartheta} \epsilon \right)^2 \right]$$

positiv, vagyis adiabaticus változás esetén $(dp/d\vartheta \cdot \epsilon)^2$ folyvást nő. Ha tehát állandó hőfoknál a motor hőfejlesztéssel dolgozik, akkor isentropicus változásnál a negativ $dp/d\vartheta \cdot \epsilon$ még nagyobb negativ mennyiséggé válik, azaz fogy. Ha pedig állandó hőfoknál hőabsorptióval dolgozik a motor, akkor a positiv $dp/d\vartheta \cdot \epsilon$ isentropicus változásnál még nagyobb positiv mennyiség lesz, azaz nő. Első esetben nevezzük első osztályúnak a motort, második esetben másodosztályúnak.

Már a teljes belső energiának (I) alatti formulája így is írható:

$$U = f(\vartheta) - \int p d\epsilon + \int \vartheta d \left(\epsilon \frac{dp}{d\vartheta} \right),$$

a miről partialis egészeléssel könnyű meggyőződést szerezni. Első osztályú motoroknál a második integrális értéke negativ, másodosztályúaknál positiv, tehát minél tovább tart az isentropicus változás, első osztályú motoroknál annál lejjebb nyomja az áram másodlagos befolyása, másodosztályú motoroknál annál inkább emelte a rendszer energiáját. Az elsődleges befolyást az első integrális teljesen kifejezi, tehát az természetszerűleg mindig fogyasztja a rendszer energiáját.

A szabad energia (III) alatti kifejezése ekként írható:

$$F = - \iiint \frac{f'(\vartheta)}{\vartheta} d\vartheta - \int p d\epsilon - \int \epsilon dp.$$

Mivel az adiabaticus változásnál p mindkét osztályú motoroknál fogyó functio, vagyis dp negativ, ennél fogva a második integrális mindkettőnél positiv, vagyis mivel az áram elsődleges befolyását az első integrális teljesen kifejezi, az áram másodlagos befolyása mindenkor növeli a szabad energiát.

Ha egy pillanattól számítva átmegy a elektromos mennyiség és létre jön ϑ hőfok, akkor a rendszer energiája, mint látók

$$U = f(\vartheta) + \left(\vartheta \frac{dp}{d\vartheta} - p\right)a$$

Ha nem ment volna áram, akkor az energiát maga ezen $f(\vartheta)$ functio képviselné.

Tegyük fel, hogy a rendszer, mint a legegyszerűbb esetben lenni szokott, (pl. Daniell motoránál) 4 homogén testből áll, két fém és két csepegős testből, és az a áram kezdetén legyenek ezen négy test tömegeik m_1, m_2, m_3, m_4 , és tömegegységhez tartozó energiáik ϑ hőfoknál $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$, akkor

$$f(\vartheta) = m_1\varphi_1(\vartheta) + m_2\varphi_2(\vartheta) + m_3\varphi_3(\vartheta) + m_4\varphi_4(\vartheta).$$

Egy ideális esetben az áram tartama alatt a négy testen más chemiai változás nem fog történni, mint hogy némelyiknek a tömege fogy, némelyiké, amazokénak rovására, nől.

Pl. egy danielli elemben a Zincum fogy, a Cuprum gyarapodik, a Zincumsulfát gyarapodik, a Cuprumsulfát fogy. Egyáltalában két test tömege mindig növekedik, kettőé fogy. Ehhez még csak a temperaturával járó megváltozás csatlakozik. Akkor az áram áthaladása után a tömegek m'_1, m'_2, m'_3, m'_4 -be menvén át, az energia ekként fejezhető ki:

$$U = m'_1\varphi_1(\vartheta) + m'_2\varphi_2(\vartheta) + m'_3\varphi_3(\vartheta) + m'_4\varphi_4(\vartheta)$$

Ennélfogva

$$\left\{ \begin{array}{l} (m'_1 - m_1)\varphi_1(\vartheta) + (m'_2 - m_2)\varphi_2(\vartheta) + (m'_3 - m_3)\varphi_3(\vartheta) + (m'_4 - m_4)\varphi_4(\vartheta) \\ + (p - \vartheta \frac{dp}{d\vartheta})a = 0 \end{array} \right.$$

úgy, de

$$\frac{m'_1 - m_1}{a}, \frac{m'_2 - m_2}{a}, \frac{m'_3 - m_3}{a}, \frac{m'_4 - m_4}{a}$$

az áram tartama alatt képződött, felbomlott, kiválasztódott vagy vegyületbe lépett testek tömegének az átment elektromos mennyiséghez való pozitív vagy negatív aránya, tehát az illető testek elektrochemiai egyenértékével arányos mennyiségek. Feltéve, hogy

$$m'_1 > m_1, m'_2 > m_2, m'_3 < m_3, m'_4 < m_4$$

jelöljük az egyes testek elektrochemiai aequivalenseit, beleértve az arányossági tényezőt és az előjelet is, rendre $+\alpha_1, +\alpha_2, -\alpha_3, -\alpha_4$ betűkkel. Akkor tehát

$$p - \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} + [\alpha_1\varphi_1(\vartheta) + \alpha_2\varphi_2(\vartheta) - \alpha_3\varphi_3(\vartheta) - \alpha_4\varphi_4(\vartheta)] = 0$$

ahol $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ a testek tömeg-egységéhez tartozó energiát ϑ hőfok mellett jelentik.

Minthogy a testek energiája úgy sem határozható meg, képezzünk ezen elsőrendű differenciális egyenletből deriválás által másodrendű differenciális egyenletet, és nyerjük a következőt:

$$\frac{d^2p}{d\vartheta^2} = \frac{1}{\vartheta} [\alpha_1 \varphi_1'(\vartheta) + \alpha_2 \varphi_2'(\vartheta) - \alpha_3 \varphi_3'(\vartheta) - \alpha_4 \varphi_4'(\vartheta)],$$

honnan quadraturával

$$(IV)' \quad p = \int [\alpha_1 \varphi_1'(\vartheta) + \alpha_2 \varphi_2'(\vartheta) - \alpha_3 \varphi_3'(\vartheta) - \alpha_4 \varphi_4'(\vartheta)] \frac{(d\vartheta)^2}{\vartheta} + A\vartheta + B,$$

ahol A és B constansok.

Hogyha tehát ismerjük az egyes testeknek (hőfoki energia változásait vagy) fajmelegét, mint a hőfok függvényét és ismerjük elektrochemiai aequivalenseiket, akkor ezen kifejezés segédelmével két constansiglan (egy lineáris functio erejéig) kiszámíthatjuk a hozzájuk tartozó potentialkülönbséget, mint a temperatura függvényét.

Megfordítva, ha ismerjük a testrendszerhez tartozó potentialkülönbséget, mint a temperatura függvényét, és az egyes testek electrochemiai equivalensét, akkor (a (IV) alatti egyenletből) a négy test bármelyikének összes energiáját kifejezhetjük a többi háromnak összes energiájával.

A kettős quadraturának egyes quadraturára való reduciójával

$$p = \left[A' + \int (\alpha_1 \varphi_1(\vartheta) + \alpha_2 \varphi_2(\vartheta) - \alpha_3 \varphi_3(\vartheta) - \alpha_4 \varphi_4(\vartheta)) \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} \right] \vartheta$$

a hol A' constanst jelent, Ha az egyes testeknek, ϑ_0 és ϑ hőfok közti temperatura változáshoz tartozó energia változásait $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ jelölik, vagyis

$$\varphi_1(\vartheta) - \varphi_1(\vartheta_0) = \psi_1(\vartheta) \quad \text{stb.}$$

és, ha

$$(IV)''_1 \quad \alpha_1 \varphi_1(\vartheta_0) + \alpha_2 \varphi_2(\vartheta_0) - \alpha_3 \varphi_3(\vartheta_0) - \alpha_4 \varphi_4(\vartheta_0) = -B'$$

írjuk, akkor az integrálást ϑ_0 és ϑ határookra vonatkoztatva, ami A' határozatlanságánál fogva meg van engedve,

$$(IV)''_2 \quad p = B' + A'\vartheta + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} [\alpha_1 \psi_1(\vartheta) + \alpha_2 \psi_2(\vartheta) - \alpha_3 \psi_3(\vartheta) - \alpha_4 \psi_4(\vartheta)] \frac{d\vartheta}{\vartheta^2},$$

a hol most már az integratio jele alatt előforduló functiók ki-

sérletileg meghatározható változók és B' constansnak a (IV)¹ alatti physikai értelme a ϑ_0 -hoz tartozó hőállag (Wärmetönung).

Az itteni A' constans jelentményének kiolvasása végett tegyük $\vartheta = \vartheta_0$ és p potentialkülömbőségnek ϑ_0 hőfokhoz tartozó értékét jelölje p_0 . Ekkor az integrális értéke eltűnván,

$$(IV)''_3 \quad A' = \frac{p_0 - B'}{\vartheta_0}.$$

Mindezeknek alapján a potentialkülömbőség kifejezése röviden ekként formulázható:

$$(V) \quad \frac{p}{\vartheta} - \frac{p_0}{\vartheta_0} = q_0 \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0} \right) - \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} (q - q_0) \frac{d\vartheta}{\vartheta^2}$$

a hol

$$(V)' - q = \alpha_1 \varphi_1(\vartheta) + \alpha_2 \varphi_2(\vartheta) - \alpha_3 \varphi_3(\vartheta) - \alpha_4 \varphi_4(\vartheta)$$

és p_0 illetőleg q_0 a ϑ_0 hőfoknak megfelelő p illetőleg q értékek.

Tegyük fel, hogy miután $q - q_0$, továbbá p és p_0 kísérletileg meghatározottak, kiszámítottuk q_0 értékét. E mellett a kísérleti meghatározásoknak némi ellenőrzésére szolgálhat azon körülmény, hogy q_0 nem függ ϑ -tól. Legyen továbbá; hogy ezt egy másik combinatióra nézve is eszközöltük, mely az előbbivel két alkatrészben, az egyik fémbe és a hozzája tartozó sóban megegyezik, úgy, hogy

$$\begin{aligned} \frac{p'}{\vartheta} - \frac{p_0}{\vartheta_0} &= q_0' \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0} \right) - \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} (q' - q_0') \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} \\ - q' &= \alpha_1 \varphi_1(\vartheta) + \alpha_2' \varphi_2'(\vartheta) - \alpha_3 \varphi_3(\vartheta) - \alpha_4' \varphi_4'(\vartheta), \end{aligned}$$

a hol a vesszők (') a két combinatio megkülönböztetésre szolgálnak. Akkor ismerjük

$$- (q - q') = \alpha_2 \varphi_2(\vartheta) + \alpha_4' \varphi_4'(\vartheta) - \alpha_2' \varphi_2'(\vartheta) - \alpha_4 \varphi_4(\vartheta)$$

kifejezésnek ϑ_0 temperaturához tartozó értékét is, tehát azon párok combinatiójához, a melyek a két combinatióban különböznek, az (V) alatti formula útmutatása szerint, mihelyt egy bizonyos hőfoknál ismerjük a potentialkülömbőséget, minden hőfokra vonatkozólag kiszámíthatjuk. Ez a constans motorok feszülési sorának tétele.

Mint hogy folyvást, megfordítható folyamatú constans elektromforrásokról van szó, önként értődik, hogy a második com-

binatióban levő új Só az új Fémnek ugyanazon negatív alkotó részszel képezett Sója, mint a másik Só a másik Fémnek.

Nyilvánvalólag a potenciálkülönbség (V), (V') alatti formulájának segédelmével a rendszer kötött energiájának \mathfrak{S} -nak és szabad energiájának F-nek (II) illetőleg (III) alatti kifejezéseiből a potenciálkülönbséget mint \mathfrak{S} funkcióját eliminálhatjuk, és így olyan kifejezésekhez juthatunk, melyek az átment elektromos mennyiségen kívül csupán teljes belső energiájának függvényei alapuló analitikai formákat és a potenciálkülönbségnek egy bizonyos temperaturához tartozó értékét tartalmazzák.

Végül még egy észrevételt szándékozom tenni.

Akár legyen a folyamat reversibilis, akár nem, áll az energia-egyenlet

$$dQ = dU + p d\epsilon$$

hacsak az árammunkán kívül eső összes energia-változást dU fejezi ki.

Tegyük fel, hogy a motort az áram kezdetén képező rendszernek tömege folyvást bizonyos zárt felület belsejében marad, mely egyéb testet számot tevő energiával nem tartalmaz. A motort képező testrendszer alatt értsük eme felület által bezárt változatlan mennyiségű tömeget, melynek most esetleg egyes részei idő múltán egészen elütő módon szenvedhetnek energia-változásokat.

Ugy a rendszer teljes belső energiája, U , valamint a potenciálkülönbség, általában nemcsak a kezdőállapottól, továbbá a temperatura és átment elektromos mennyiségtől fog függeni, hanem és pedig igen lassú változás esetén is, utóbbi két változónak változásmódjától is; tehát ha $d\tau$ időelemhez a hőfok és az elektromennyiségnek $d\vartheta$ és $d\epsilon$ változása tartozik, a $d\vartheta/d\tau$ és $d\epsilon/d\tau$ egyidejű változási sebességektől is.

Azonban tegyük fel, hogy a potenciálkülönbség csak a temperaturától, és a teljes belső energia csak a temperatura és átment elektromos mennyiségtől függ, mint reversibilis áramoknál van az. Ez az eset fordul elő a megelőzőleg Fabinyi tanártársammal együtt leírtuk Platina-Natronhydrat-Szén galvani motornál, természetesen igen kis hatályosságú áram és lehető alacsony hőfok mellett.

Ilyenkor az irreversibilis folyamat a reversibilistól analitikailag az által különbözik, hogy az energia egyenletnek a lég-

hőmérői temperatura nem képezi integratiós divisorát, és általában véve olyan functio közvetítésével válhatik csak directe integrabilissá, mely még az átment elektromos mennyiségnek is functiója. Jelöljük az egyik integratiós divisorát η betűvel.

Azt akarom itt kifejtetni, hogy a folyamatnak egy oly részére nézve. melyben az átment elektromos mennyiség elég kicsi arra, miszerint második hatványa, első hatványa mellett és egyáltalában a többi előforduló mennyiségek irányában elhanyagolható legyen, az η divisorát mindig meg lehet választani úgy, hogy az elektromos mennyiségtől származó mértékben ne függjön.

Minthogy η integratiós divisorát képez, ha

$$dQ = \eta d\zeta$$

írjuk, akkor itt a ζ a temperatura és elektromennyiség analitikai functiója. Legyen ζ egy másik integratiós divisor, következőképen

$$\eta = \zeta g(\zeta),$$

ahol a g functio ζ -val analitikailag változó tetszőleges függvény. Hogyha a ζ nemcsak a ϑ -tól, de ε -tól is függ, a mit feltételezünk, másként feladatunk tárgyatalanná válnék, akkor ζ -ban ε helyett vezessük be a ζ mennyiséget második független változó gyanánt:

$$\eta(\vartheta, \varepsilon) = \zeta(\vartheta, \varepsilon) g(\varepsilon).$$

Ennélfogva

$$\frac{d\eta(\vartheta, \varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{d[\zeta(\vartheta, \varepsilon) g(\varepsilon)]}{d\varepsilon} = \frac{d\zeta(\vartheta, \varepsilon)}{d\varepsilon} g(\varepsilon)$$

De a functio meghatározható úgy, hogy kifejezésünk jobb oldalának első factora egy tetszőlegesen választott ε értéknél eltűnjék, a mely értéket képviseljen ε_0 , — tehát, hogy

$$\left(\frac{d}{d\varepsilon} [\zeta(\vartheta, \varepsilon) g(\varepsilon)] \right)_{\varepsilon = \varepsilon_0} = 0$$

legyen. Evégből ugyanis nyilvánvalólag a szükséges és elégséges feltétel

$$\frac{g'(\varepsilon)}{g(\varepsilon)} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \zeta(\vartheta, \varepsilon) \right)_{\vartheta = \vartheta(\zeta, \varepsilon_0)}$$

Ez a $g(\varepsilon)$ függvényt egy tetszőleges constans factoriglan hatá-

rozza meg, mely úgy választható, hogy $g(\zeta)$ a maga folytonossági határai közt positiv értékű legyen.

Minthogy most

$$\left[\frac{d\eta(\vartheta, \varepsilon)}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon = \varepsilon_0} = 0,$$

hogyha $\varepsilon - \varepsilon_0$ különbség elég kicsiny arra, hogy az η functio $\varepsilon - \varepsilon_0$ egész függvényeként kifejezhető, (Taylor-féle sorba fejthető) legyen, akkor

$$\eta(\vartheta, \varepsilon) = \eta(\vartheta, \varepsilon_0) + \vartheta_1(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \vartheta_2(\varepsilon - \varepsilon_0)^3 + \dots$$

a hol $\vartheta_1, \vartheta_2, \dots$ csak a temperaturának, ϑ -nak functioi.

Ebből kitetszőleg mindig létezik olyan integrációs divisor, mely igen csekély áram esetén csak másodrendű kis mértékben függjön az elektromos quantumtól ε -tól, úgy, hogy a reversibilis folyamatú áramokat is megillető feltétel, azaz elenyésző intenzitású áram feltétele alatt a fent jellemzett irreversibilis folyamat egyenlete abban különbözik a reversibilis folyamatokétól, hogy integráló divisora egy másféle scála szerinti temperaturával arányos mennyiség.

Hogyha a léghőmérői temperatura helyett ezen η temperaturát választjuk egyik független változó gyanánt, míg a másikúl az elektromos quantumot, úgy

$$\eta d\zeta = \frac{dU}{d\eta} d\eta + \left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p \right) d\varepsilon$$

és így

$$\frac{d\zeta}{d\eta} = \frac{1}{\eta} \frac{dU}{d\eta}, \quad \frac{d\zeta}{d\varepsilon} = \frac{1}{\eta} \left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p \right)$$

honnan $d^2\zeta/(d\varepsilon \cdot d\eta) = d^2\zeta/(d\eta \cdot d\varepsilon)$ alapján

$$(VI) \left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{d\varepsilon} = \eta \frac{dp}{d\eta} - p, \\ \eta d\zeta = dQ = \frac{dU}{d\eta} d\eta + \eta \frac{dp}{d\eta} d\varepsilon, \end{array} \right.$$

következik.

Isotherm változás esetében $d\eta = 0$ lévén

$$dQ = \eta \frac{dp}{d\eta} d\varepsilon$$

vagy, mivel a feltétel szerint p csak a temperatura functiója,

az egész átment ϵ elektromos quantumra kiterjesztett quadraturával

$$Q = \eta \frac{dp}{d\eta} \epsilon$$

Ez a kifejezés arra használható, hogy ugyanazon nemű kísérletekkel, a melyek a Helmholtz-féle egyenlet demonstratiójára szolgáltak, az integrációs divisorúl alkalmazható η temperatura mint a léghőmérői absolut temperatura functiója meghatározassék. A mint az η functio ismeretes, a (VI) alatti egyenletek alapján, a reversibilis folyamatokra nézve követtem úton az ide tartozó analog tételek könnyen kifejthetők, sőt a mondott úton talált formulákból egyenesen kiolvashatók.

Nem hagyhatom említés nélkül, hogy az itt közölt tárgyhoz tartozó, noha ma még szűk körű irodalomba is alig tekinthettem be a nélkül, hogy két experimentatorunk Schuller és Wartha urak nevével ne találkozzam, (Ostwald könyvében, Jáhn egy értekezésében Wied. Ann. 1885, Helmholtz egy már idéztem értekezésében Ber. d. Berl. Ak. 1883. stb.) a kiknek a víz égési melegét meghatározó méréseikről elmondható, hogy híressé lett.

B) IRODALMI SZEMLE.

I. Elméleti, physikai és anorganicus vegytan.

89. A vegyületek magneticus circumpolarisatiójának viszonya azok vegyi összetételéhez.

Perkin W.H. — Berichte d.deutsch. chem. Gesellsch. XV. 1363. — Naturwissenschaftl. Rundschau II. 42.

Ismeretes, hogy a szerves vegyületek sugártörő képessége és azok összetétele közt bizonyos határozott viszony van. Perkin egy más optikai tulajdonságnak a magneticus circumpolarisatiónak a vegyi szerkezethez való viszonyát mutatta ki.

Faraday már korábban azon nevezetes felfedezést tette, hogy optikailag hatástalan anyagok erős mágnes sarkai közt a sarkított fény rezgési síkját elfordítják. Vizsgálatait többek közt Becquerel és de la Rive folytatták és úgy találták, hogy az előidézett elfordítás, eltekintve a mágneshatás erősségétől és a keresztül sugárzott réteg vastagságától,

főkép a vizsgált anyag természetétől függ. A vizsgált anyag és az egységül felvett folyadék egyenlő vastag rétege által, egyenlő körülmények közt előidézett elfordítást, az anyag fajlagos elfordítási képességének nevezték. Az így nyert értékekből, mivel a vizsgálatok főképen folyadékokon történtek, természetesen nem lehetett következtetni a vegyi összetételtől való függés törvényszerűségére; mert a különböző folyékony anyagok egyenlő hosszú rétegében jelenlevő tömecskek száma nem egyenlő és csak egyenlő számú tömecs által előidézett elfordítástól lehet a törvényszerű viszony megállapítását várni. Könnyen látható, hogy ezen követelménynek eleget lehet

tenni az $r \times \frac{M}{d}$ képletből kiszámított értékkel, hol r az anyag hosszúság-egysége által előidézett elfordítást, M a tömecs súlyát és d annak sűrűségét jelenti. E szerint az illető anyagnak a vízhez, mint egységhez viszonyított tömecsrotatióját megkapjuk, ha az ezen képlet segítségével nyert értéket, a vízre vonatkozó, hasonló úton nyert értékkel elosztjuk. Perkin most ez úton a zsírsorozat számos vegyületének határozta meg tömecsrotatióját. A főbb eredmények a következők:

A homologsorokban a tömecsrotatio egy tagtól a következő magasabb tagig — tehát minden CH_2 -re — közel ugyanazon mennyiségben (közéértékben 1.023) növekedik. De a különbség ezen állandósága a kezdő tagra nem érvényes. Pl. a zsírsav-sorozatnál a következő értékeket találta:

	Tömecs-rotatio	különbség
Hangyasav	1.671	} 0.854
Eczetsav	2.525	
Propiónsav	3.462	} 0.937
Vajsav	4.472	
Valeriónsav	5.513	} 1.010
Capronsav	—	
Oenanthsav	7.552	} 1.041
Caprylsav	8.565	
Nonylsav	9.590	} 2 × 1.120
		} 1.013
		} 1.025

Mint látható csak a harmadik tagtól, a Propionsavtól kezdve lesz a különbség állandó. Ha az egyes tagok szöveti képletét tekintjük

Hangyasav	H.COOH
Eczetsav	$\text{CH}_3.\text{COOH}$
Propionsav	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{COOH}$
Vajsav	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$ stb.

ugy találjuk, hogy a sorozatban a Propionsav az első tag, mely a CH_2 paránycsoportot tartalmazza. A fentebbi eredményekre támaszkodva, Perkin azon nézetben van, hogy azon tagok, melyeket mi a sorozat első tagjainak tartunk, tulajdonképen nem is tartoznak a sorozathoz, és egy homologsorozat első tagja csak az lehet, mely a CH_2 paránycsoportot tartalmazza.

Míg a sugártörő képesség az isomer vegyületeknél, ha azok egyenlő számú egynemű kötéseket tartalmaznak és így csak a parányok különböző helyzete által különböznek, egyenlő marad, a magnetikus rotatio a parányok elrendezésével jelentékenyen változik. Így pl.:

Propyl alkohol	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$	3.768
----------------	---	-------

Isopropyl alkohol	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	4.019
Pentan	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	5.638
Isopentan	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{matrix}$	5.750

Általában az elágazott Szén-lánczczal bíró vegyületek tömecs rotatioja nagyobb, mint a normalis összetételű vegyületeké.

A telítetlen vegyületek tömecsrotatioja mindig nagyobb, mint a megfelelő, két Hydrogénnel többet tartalmazó, telített vegyületeké. Pl.

Allyl alkohol	$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$	4.682
Propyl alkohol	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$	3.768
Vinylbromid	$\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr}$	6.220
Aethylbromid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$	5.851

Ha egy Alkohol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ molecular rotatiójából az egyenlő Szénatom számot tartalmazó Szénhydrogen $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_3$ molecular rotatióját levonjuk, a különbség a Hydroxyl alakjában Szénhez kötött Oxygenatom értékét adja. Ezen különbség középértékben 0.194. Ha egy Paraffin $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$ molecular rotatiójából a CH_2 csoport n-szeres értékét ($n \times 1.023$) levonjuk, akkor két Hydrogén-parány értékét kapjuk, a mi középértékben 0.508. Ezen két érték összege

$$\begin{array}{r} \text{O} = 0.194 \\ 2\text{H} = 0.508 \\ \hline \text{O} + 2\text{H} = 0.702 \end{array}$$

jelentékenyen kisebb, mint a Víz H_2O tömecsrotatioja, melyet egynek vetünk fel. Ezen körülményt Perkin a következő érdekes kérdés fejtegetésére használja fel.

Ismert dolog, hogy ha zsírsavakat egyenértékű vízzel keverünk, hőmérsékváltozás és összehúzóadás történik, oly tünetnyek, melyek arra a kérdésre indítanak, vajjon itt valóban csak keverés és nem inkább vegyi átalakulás történik-e? Pl. a Hangyasavnál azt lehet képzelni a $\text{HCO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})_2$ egyenlet értelmében; mely szerint három vegyértékű alkohol képződne. Ha a Hangyasav és víz keveréke mind a két anyagot változatlan tartalmazná egymás mellett, akkor tömecsrotatiójának egyenlőnek kellene lenni a Hangyasav (1.671) és a víz (1) rotatiójának összegével, tehát 2.671; ha ellenben a Hangyasav és víz a fenti egyenlet értelmében hatottak egymásra, akkor a keverék tömecsrotatiójának $1.671 + 0.702 = 2.373$ kellene hogy legyen. A keverék rotatióját meghatározva, a nyert érték 2.666 és így az csak az egyszerű keverést bizonyítja.

Perkin továbbá 1 tömecs Kénsav (H_2SO_4) és 1, 2, 3, tömecs Víz keverékének a rotatióját határozta meg és a következő értékeket nyerte:

H_2SO_4	2.315	} 0.873
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	3.188	
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	4.113	
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	5.064	
		2.749

Az egy tömecs víz által okozott emelkedés, mint az utolsó számoszlop mutatja, az elsőtől a harmadik tömecs vizig emelkedik és a harmadik tömecsnel csaknem eléri a Víz tömecsrotatiójának értékét. Perkin ezen számok alapján egy $\text{SO}(\text{OH})_4$ összetételű vegyület létezését veszi fel, mely azonban csak bizonyos mennyiségű víz jelenlétében létezhetik. Ha tehát Kénsavat és vizet 1—1 tömecs arányában összehozunk, akkor még nem egyesülnek teljesen $\text{SO}(\text{OH})_4$ arányban; bizonyos mennyiségű Kénsav változatlan marad és csak több víz hozzáadása után alakul át az $\text{SO}(\text{OH})_4$ összetételű hydrattá.

A felhozott példákból látható, hogy mily értékes támpontokat szolgáltat a physikai tulajdonságok tanulmányozása, oly vegytani kérdések megoldására, melyeket tisztán vegytani módszerek segélyével nem vagyunk képesek megoldani. Más esetekben a vegyületek szerkezetéről alkotott nézetünk vizsgálására és ha az észletek, melyekből a vegyület szerkezetére következtetünk a számított értéknek nem felelnek meg, új kísérletekre serkent.

NEMES Gy.

90. Elektrochemiai hatások delejes vasra.

Andrews Th. Proceedings of the Royal Society 1887. Vol. XLII. Mro. 256. p. 459. — Naturwissenschaftl. Rundschau II. 436.

Tekintve azon lényeges változásokat, melyeket vasrúd delejezés által szenved, nagyon valószínű, hogy két vasrúd — melyek egyike villamos áram által delejessé lett téve, míg a másik változatlan marad, — ha azokat különböző, erősen oxydáló Savak és Sóoldatokba mártjuk, különböző electrochemiai magatartást fognak mutatni. Szerző ezen felvételt kísérleti vizsgálatnak vetette alá, s a nyert eredményeket a következőkben foglalja össze: a delejezés a beható folyadék elektrochemiai hatását fokozza; Salétromsavat tartalmazó folyadékokban az oxydáció erőlyesebb s a delejes fém mindig positiv lesz, míg Kénsav és Sósavban a delejes Vas negativ. Ezen eredmények eléggé fontosak arra, hogy ez irányban további kísérletekre indítsanak.

91. Magas hőmérsékek mérése hőelektromos elemek segélyével.

Le Chatelier H. Journal de Physique. 1887. Ser. 2. T. VI. p. 23. — Naturwissenschaftl. Rundschau II. 162.

A magas hőmérsékeknek léghőmérőkkel való meghatározása oly sok nehézséggel jár, hogy vegyi vizsgálatoknál a hőmérséket gyakran csak 100° pontossáig lehet meghatározni. A sokkal kényelmesebb hőelektromos elemek adatait még sokkal kevésbé megbízhatóknak tartják. Le Chatelier azonban bebizonyítja, hogy ezen nézet kizárólag azon körülményen alapul, hogy a vizsgálók, kik ezen tárggyal foglalkoztak, oly fémeket használtak, melyek e célra teljesen alkalmatlanok. Különböző hőelektromos elemek alapos vizsgálata ugyanis azt mutatja, hogy a fémek kevésbé egyenletes volta, azok feldolgozásának módja, a keménységi fok és érintkezések módja a különben egyenlő feltételeknek kitett

hőelektromos elemek adataira lényeges befolyással vannak. Csak az olvasztott Platin és olvasztott Rhodium-Platin (10 a 100-hoz arányban) maradnak ezen hibaforrásokkal szemben többé-kevésbé állandók. Ezen hőelektromos elem elektromotorikus er-jének változása a hőmérsékkel, 300—1200° közt. a következő egyenlet által fejezhető ki $E = -0.15 + 0.115 t$. A nevezett hőfokok hatása közt ezen hőelektromos elem segélyével, vegyi vizsgálatoknál, a hőmérséket 10° pontosságig lehet meghatározni, a mely pontosság teljesen kielégíthetőnek mondható. N. Gy.

92. A vegy-rokonsági tényezőkről.

Chroustchoff P. és Martinoff A. Comptes rendus. 1887. T. CIV, p. 571. Naturwissenschaftl. Rundschau. II. 163.

Két test között a vegy-rokonság nagyságát, a többi közt, egyik módszer szerint úgy lehet meghatározni: hogy két söt vízben feloldva, oly testet adunk hozzájuk, a mely mind a két feloldott sóval csapadékot képezhet; ha az anyagból oly mennyiséget veszünk, mely nem elegendő mind a két söt teljesen kicsapni, a kevert csapadék elemzés, az eloszlási tényező számértékét, illetőleg a szóban forgó savak és aljak vegy-rokonságát adja.

Szerzők ezen módszer megbízhatóságát akarván meghatározni, két sorozat kísérletet tettek és pedig egy részt $\text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2$ és K_2SO_4 , másrészt $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{CrO}_4$ és BaCl_2 közt. Az első csoportnál nyertek 97% BaSO_4 és 3% SrSO_4 , vagy hosszabb érintkezés után 77% BaSO_4 és 23% SrSO_4 ; de szintén nyertek 90% BaSO_4 és 10% SrSO_4 , illetőleg 65% BaSO_4 és 35% SrSO_4 -ot a szerint, hogy a Kénsavsót öntötték a Chloridokba vagy megfordítva. A második csoportnál körülbelül 50% BaSO_4 és 50% BaCrO_4 vagy 45% BaSO_4 és 45% BaCrO_4 -ot nyertek a keverés módja szerint.

Ez után a vegyhatásokat a különböző sók között az izolált anyagokkal vitték végbe. Továbbá a különböző anyagok csoportos vagy izolált egymásra hatásánál történő hőváltozásokat határozták meg. Kísérleteiknek végeredményét abban foglalják össze: hogy a csapadéknak sem eredeti, sem végleges összetétele nem adja a vegy-rokonsági tényezőket s ezek ezen módszer szerint meg nem határozhatók. N. Gy.

93. Az α -Triphenylguanidinnek egy sajátos fizikai tulajdonságáról.

Giraud H. Bulletin de la société chimique de Paris T. XLVI. p. 505. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 39.

A szimmetrikus Diphenylsulfoureumból előállított α -Triphenylguanidin 143° nál olvad és könnyen túlolvasztott állapotban marad; gyorsan lehűtve a tömeg mindig szívósabb és alig észrevehetőleg szilárd lesz, a nélkül, hogy jegecedés lenne észlelhető. Ezen tömeg átlátszó, igen törekeny, porítható, de nyomás által viaszemű lesz és mint a gyanta az ujjakra ragad; 60°-ra lehűtve összehúzódik, megrepedezik, de nem képez jegecedeket.

Ha a tömeget óvatosan hevítjük, lassanként meglágyul és végre folyékony lesz, a nélkül, hogy az olvadási pontot észlelni lehetne; ezután melegejlődés mellett jegeedett állapotba megy által; +60°-nál ezen átala-

kulás rögtön, közönséges hőmérséknél csak lassan történik; nedvesség, úgy látszik, gyorsítja az átalakulást.

Ha ezen anyagból egy darabkát valamely folyadékba teszünk, átlátszótlanná lesz és porrá esik szét; az oldódás előtt jeged. Az átalakulás annál gyorsabb, minél nagyobb a Phenylguanidin oldhatósága az illető folyadékban.

A Triphenylguanidin ezen állapota nagyon hasonló a Kénéhez. Túlolvasztottságnak lehet tekinteni, midőn a túlolvasztott felyadék olyan szívós, hogy a szilárd halmazállapothoz közelít. Ezen nagy szívósság, mivel a tömecek csak kevéssé mozgékonyak, akadályozza a jegedést. Ha azok mozgékonyaságát, azáltal hogy hevítés által a folyékonyságukat fokozzuk, emeljük akkor jegednek. Érdekes tünetény, hogy egy folyadékot tisztán hevítés által, minden vegyi hatás nélkül, a szilárd halmaz-állapotba vagyunk képesek átvinni.

N. Gy.

94. Új módszerek a kristályos Kovasav és Orthoklas előállítására.

Kroustchoff K. Comptes rendus T. CIV. p. 602. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 171.

Szerző vegytiszta Kővasavnak dialysált vizes oldatát, mely körülbelől 10% vízmentes Kovasavat tartalmazott, két vastagfalú beforrasztott üveg ballonban több hónapig 100°-ra hevített; egy harmadik ballonban a dialysált Kovasavhoz kevés dialysált Agyagföldet és Kalit adott s a keveréket szinten több hónapon át 100°-ra hevítette.

Az első edényben fehér csapadékot nyert, mely 1 mm. nagyságú ket-tős pyramis alakú Quarz jegeczeket tartalmazott. Hasonló jegeczeket nyert a második edényben is; az egyik jegeczben több kicsi, mozgékony hólyagocska volt bezárva; a hólyagocskák mozgása tisztán volt látható, ha a jegeczet 100° ra hevítette. A harmadik ballon dúsabb csapadékot adott, a mely igen kicsi (0.8 mm.) Quarz-jegeczeket és kis mennyiségű rhombos pelyheket tartalmazott, melyeknek optikai, physikai és vegytani tulajdon-ságai teljesen hasonlók voltak az Aduláréhoz, melyet Friedel és Sa-rasin állítottak elő.

Ezen kísérletek mutatják, hogy az idő bizonyos fokig a többi ténye-zőket, úgy mint a hőt és az ásványt képző reagentiák hatását pótolni képes.

N. Gy.

95. A gázok elnyelése Szén által.

Baker Ch. J. Journal of the Chemical Society 1887. Vol. LI. p. 249. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 170.

Szerző azon gázokat vizsgálva, melyek oly Szén hevítésénél keletkez-nek, a mely Oxygént nyelt el, a következő eredményeket kapta: Oxygén, melyet a Szén légüre: térben, egy óra alatt — 15°-nál nyelt el, sem sza-badon, sem kötve nem távozik el, ha a hőmérsék 0° ra emelkedik; ép oly kevéssé távozik szabad gáz el, ha a hőmérsék 12°-ra emelkedik, sőt hu-zamosabb ideig ezen hőmérséknél marad.

Vizgóz ez Oxygén hasonló módon elnyelve, ha a tömeg egy hétig 100° áll, csak Szénsavat adnak; az így nyert gáz térfogata közel hét ak-

kora, mint a használt Széné. Csak vízgőz és Szén, egy hétig 100°-ig hevítve, nem adnak szabad Szénsavat. Szabad száraz Oxigén és Szén ugyanazon hőmérsékig, ugyanazon ideig hevítve, szintén sem szabad Oxigént, sem Szénéleget nem adnak.

Hogy a Szén által elnyelt száraz Oxigént kiűzzük, a hőmérséketet 450°-ra kell emelni, ekkor a főtermény Szénéleg; Szénsav csak kis mennyiségben képződik. Minél kevesebb nedvességet tartalmaznak a használt anyagok, annál kevesebb Szén ég el Szénsavvá. A Szén tehát az elnyelt és visszatartott Oxigénnel Szénéleggé ég el. Hogy itt nem Szénsav képződik, a mely hevítésnél a Szén által ismét reducáltatik, bizonyítják azon kísérletek, a melyeknél a Szén Szénsavat nyelt el; minél szárazabbak voltak az anyagok, annál több Szénsavat lehetett a Szénből nyerni, tehát fordítva mint az Oxigén elnyelésénél. N. Gy.

96. A gázok elnyelése Petroleum által.

Gnievosz St. és Walfisz Al. Zeitschr. f. physical. Chemie 1887. Bd. I. p. 170. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 195.

Mivel itt-ott még azon nézet uralkodik, hogy vizes oldatokat a levegő hatása ellen, petroleum réteg által meg lehet óvni, szerzők a gázok egész sorozatának elnyelési tényezőjét határozták meg, 20° és 10° közt, tiszta orosz Petroleumban. Vizsgálataik eredménye az, hogy 8 vizsgált gáz közül 7-nek a Petroleumban nagyobb az elnyelési tényezője, mint vízben. Így egyenlő hőmérsék mellett a Hydrogén elnyelési tényezője Petroleumban 0.0582, Vízben 0.0193; az Oxigén petroleumban 0.202, vízben 0.0284; a Szénsavé Petroleumban 1.17, Vízben 0.901. N. Gy.

97. A fény hatása a Chlor-durrlegre.

Pringsheim E. Verhandlungen der physikal. Gesellschaft zu Berlin 1887. p. 23. Naturwissenschaftl. Rundschau II. p. 140.

A Chlor a Hydrogénnel a fény behatása alatt nem egyesül rögtön Sósavvá, hanem hosszabb vagy rövidebb idő telik el, melyben a gáz elegy, a megvilágítás daczára, látszólag változatlan marad. A gázok ezen állapotát, melyet már Bunsen és Roscoe „photochemiai inductio“-nak neveztek Pringsheim beható tanulmány tárgyává tette; eljárása s a nyert eredmény a következő:

Készülékül egy hengeralakú üvegedény szolgált, mely félig telített Chlorvizzel, a másik fele pedig tiszta Chlor és Hydrogén keverékével volt megtöltve. Az üvegedény felül vízszintes hajszálcsőben végződött, mely egy csepp vízzel volt elzárva. A víz tökéletesen védve volt a megvilágítástól és csak a gáz volt a fény hatásának kitéve. Ha a készülékben a fény hatása alatt a durrlégből Sósav képződik, azt a Víz elnyeli, a gáztér fogat kibebbedik, s a hajszálcsőben levő vízecspe mozgást mutat.

Az inductio állapotában, mely néha 20 perczig is eltarthat, ámbár Sav nem képződik, még is valami változásnak kell a gázkeverékkel tör-

ténnie, mivel az ezen idő alatt azon tulajdonságot nyeri, hogy tovább folytatott megvilágítás mellett Savat képez; a mely tulajdonsággal azelőtt nem bírt. Ezen változás a készüléken is jelezve lesz, ha fényforrásul a leydeni telep szikráját használjuk, ugyanis a vízcsepp eltolatása és visszatérése eredeti helyére, hirtelen keletkező és elmuló térfogat növekedést mutat. Ha azonban a gázt előbb Petroleum-láng vagy számos egymásra következő villanyos szikra fénye által inducáltuk, a gyorsan elmuló térfogat növekedés szintén mutatkozik, ámbár most jelentékeny mennyiségű Sósav képződik.

Ebből az következik, hogy a térfogatnagybodást nem okozhatja a Sósav képződésnél szabaddá levő hőmennyiség. Épen oly kevésbé lehet a tűneményt a gáznak a fény elnyelése által való melegeződéséből kimagyarázni; mivel a legkisebb mennyiségű levegő hozzákeverése, mely a gázt photochemiailag érzéketlenné teszi, a térfogat nagyobbodást is megakadályozza. Ezek szerint a tűneményt csak a gáz vegyi változása által lehet kimagyarázni s mivel a térfogat nagyobbodás igen gyorsan eltűnik, oka nem lehet egyéb, mint a dissociatio, a tömecskek szétválása parányokra, a mi az új tömecskek képződését megelőzi. Ez lenne az első eset, midőn minden vegyi átalakulásnak ezen elméletileg felvett előfeltételét tényleg észlelhetjük.

Mivel a térfogat ismét eredeti nagyságát veszi fel, a dissociált parányok okvetlen ismét oly tömecsökké egyesülnek, melyek az előbbiekkal egyenlő térfogattal bírnak; ámbár sem Sósav nem képződött, mert ezt a víz elnyelné, sem az eredeti tömecskek nem lehetnek, mert a gáz inductio állapotban van. A legnagyobb valószínűség szerint a fény hatása alatt a jelenlevő vízgőz segélyével egy átmeneti anyag képződik és ezen átmeneti anyag képződésén alapúl a Chlor-durrleg inductiója.

Ezen átmeneti anyagról több elméletet lehet felállítani, s a további kísérleti vizsgálatok feladata lesz most ezek közül a helyest megállapítani.

N. Gy.

98. A fény hatásáról szerves vegyületek ódatára.

Ciamician G. Klinger H. Silber P. Duclaux E. Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIX. p. 551. (Ref.); ugyanott p. 1865, ugyanott p. 2899; Compt. rend. CIII. p. 881. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 35.

Ciamician és Klinger egymástól függetlenül, érdekes észleleteket tettek a fény hatásáról a szerves vegyületek ódatára. Reducálható testeket oxydálható oldószerekben feloldva, a fény hatásának tettek ki, s úgy találták, hogy a feloldott test reductiót, az óldószert oxydatiót szenved, míg sötétben tett, hónapokon át folytatott kísérleteknél az ódat semmi változást sem mutat. A vizsgált példák túlnyomó része a Chinon-csoporthoz tartozott. A Chinonok az aromaticus Szénhydrogenek származékai; tömecsökben két atom Oxygént tartalmaznak és reducáló anyag hatása alatt két Hydrogenatom felvétele mellett könnyen Hydrochinonokká alakulnak át. Ezen átalakulás történik akkor is, ha különben egész indifferens óldószerekben, a fény hatásának lesznek kitéve. Ciamician Alkoholt, Klinger viztartalmú Aethert használt; mindkét esetben Aldehyd képződik, mint az oxydatio terméke. Az első esetben a vegyfolyamatot

úgy lehet kimagyarázni, hogy az Alkohol Hydrogeniumra és Aldehydre bomlik: $C_2H_6O = H_2 + C_2H_4O$, és a Chinon a Hydrogénnel egyesül; a második esetben f-l lehet venni, hogy a víz bomlik szét alkotó részeire Oxygén és Hydrogenre, a mely alkotó részek közül a Hydrogén a Chinonra reducálólág, az Oxygén az Aetherre oxydálólág hat.

Egészen hasonló vegyfolyamatot észlelt Ciamician és Silber a Nitrobenzolon is. Mint tudjuk a Nitrobenzol reducáló anyagok hatása alatt Anilinná ($C_6H_5NH_2$) alakul át; ugyanezen vegyfolyamatot idézi elő a fény hatása is Alkohol jelenlétében, míg az Alkohol Aldehyddá élegítettik.

Ezen tényekkel szoros kapcsolatban állanak Duclaux kísérletei a fény hatásáról alkalikus Szőlőcukor oldatra levegő jelenlétében és annak kizártával. Mind a két esetben a cukor egy része Szénsavvá, Oxálsavvá stb. oxydáltatik, míg más része Alkoholhá reducáltatik.

N. Gy.

99. A Phosphorescentiáról.

Lommel P. E. Sitzungsberichte d. Münchener Akademie d. Wissenschaften. 1886. p. 283.
Naturwissenschaftl. Rundschau II. 169.

Szerző 16 különböző színben phosphoreskáló anyagot vett vizsgálat alá, a melyek közül tizenkettő Calciumkénegből, négy pedig Strontiumkénegből állott, rész'en kevés Kévanthimon tartalommal. Vizsgálatai alapján azon eredményhez jutott, hogy a színek különbözősége nem a készítmények vegytani összetétele, hanem valamely azok előállítását kísérő körülmény, tehát tisztán physikai különbség által van feltételezve.

A különböző testek nap vagy elektromos fény által oly módon lettek megvilágítva, hogy a fény először kék, vagy violaszínű ernyőkön ment keresztül s így a testeket csak a kék, viola és ultraviola színű sugarak érhatték. A testek által a megvilágítás alatt és azután kisugárzott phosphorescentia-fényt szerző színeképíleg elemezté és a következő eredményt nyerte: bármily különbözők legyenek is a színárnyalatok, melyet a Calciumkéneg phosphorescentia fénye mutat, mindegyik készítmény oly szint sugárzik ki, a mely a színeképíleg ugyanazon helyére eső három maximumot mutat. Ezen három maximum helyzete a következő: I. $\lambda=584$, II. $\lambda=517$ és III. $\lambda=462$. A phosphorescentia-fény csak ezen három maximum, melyek közül egy, sőt kettő is hiányozhatik, különböző erősségű kiképződése által különbözik.

Kevesebb összhangzást mutattak a különböző Kénstrontium-fajok; de annyi határozottan áll, hogy a Calciumkéneget Strontiumkénegtől színeképíleg még akkor is meg lehetne különböztetni, ha phosphorescentia fényök egyenlőnek vagy hasonlóknak látszanék is.

Az eredeti fény elemzésének összehasonlítása a phosphorescentiafényvel azt mutatja, hogy a Calciumkénegnél határozottan, a Strontiumkénegnél pedig minden valószínűség szerint, épen az eredeti fény legnagyobb törésű sugarai idézik elő a phosphorescentia fény kisebb törésű sugarait.

N. Gy.

100. A Mangán hatása a Szénsavas mész phosphorescentiájára.

Becquerel E. Comptes rendus. T. CIII. p. 1098. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 30.

Mint ismeretes, az islandipát megvilágítás után narancsszínű fényt lövel ki, melynek intensitása az egyes pát példányoknál nagyon különböző. Mivel már régen tapasztalták, hogy idegen anyagok jelenléte bizonyos anyagok phosphorescentiájára, sőt ennek színére is befolyással van, Becquerel megvizsgálta, vajjon a különböző islandipát példányok különböző erősségű phosphorescentiáját nem okozza-e szintén idegen anyag jelenléte.

Azon tapasztalatok, melyeket a Calciumkéneg phosphorescentiája tanulmányozásánál a Mangan hatásáról gyűjtött, arra indították, hogy a birtokában levő islandipát példányokat Mangan tartalomra vizsgálja meg. Az eredmény következő volt: a leginkább világító jegeczek jelentékeny mennyiségű Mangant (2·7% oxydult) de semmi Vasat sem tartalmaztak; más szintén jól világító-példányok kevesebb Mangant, míg a kevésbé világító példányok épen semmi vagy nagyon kevés Mangant tartalmaztak.

A syn heis a természetes jegeczek elemzése által nyert eredményeket teljesen megerősítette. Becquerel Szénsavascalciumot állított elő az által, hogy Chlorcalciumot Szénsavasammoniummal telített, a próbák egy részéhez Manganchlorürt adva. A kicsapódott port megszáritotta és csillámlemezekre ragasztotta; azok, melyek Mangant nem tartalmaztak, még napfény hatása után sem phosphoresáltak, míg azon óldatokból, melyekhez 4% Mangant adott, oly csapadékot nyert, mely épen oly élénk narancsszínű phosphorescált, miut a természetes islandipát.

Miután maga a Szénsavasmangan vagy épen nem, vagy nagyon kis mértékben phosphorescál, azon kérdés merül fel, min alapszik a Mangan hatása. Erre csak két felelet lehetséges, vagy a Mangannak a Calciumcarbonattal kettős vegyülete képződik, vagy a Mangan physikailag hat a Calciumvegyület tömegeinek elhelyezkedésére, mi által ez azon képességet nyeri, hogy narancsszínű phosphorescál. Csak további kísérletek, melyek azon tényre is kiterjeszkednek, hogy más anyagok még nagyobb mértékben befolyásolják a Calciumkéneg phosphorescálását, adhatnak feleletet ezen érdekes kérdésre.

N. Gy.

101. A Mangan és néhány más anyag szerepe az aczélban.

Osmond F. Comptes rendus. T. CIV. p. 985. Naturwissenschaftl. Rundschau II. p. 218

Ha az aczél igen magas hőmérsékről egyenletes gyorsasággal hűl le, a hőmérsékcsökkenés rendes menetében érdekes eltérések észlelhetők; először bizonyos hőmérséknél a lehülés lassodik és egyszersmind az aczél delejes magatartásában változás történik, mi a tömeg módosulására mutat; ezután a lehülés egy darabig ismét szabályos, míg egy bizonyos alacsonyabb hőmérséknél a lehülés teljesen megszűnik, felmelegedés (recalescentia) mutatkozik, mely csak később ad helyet ismét a szabályszerű lehülésnek. Azon befolyást, melyet a vas széntartalma ezen két érdekes pont beállítására gyakorol Osmond már korábban tanulmányozta, jelenleg vizsgálatait a Mangan és más anyagokra terjesztette ki.

Négy aczélfajnál A., B., C. és D., melyek Mangantartalma 0·27, 0·50, 1 és 1·08% tett, ha azok 1100°-ról lehűtettek, a lehűlés első lassudása a következő foknál mutatkozott: A. 800—715°-nál, B. 760—690° nál, C. 725—690°-nál és D. 720—643°-nál; a recalescentia A. 685°-nál, B. 664°-nál, C. 648°-nál és D. 643°-nál állott be. Két darab 20 és 50% Mangant tartalmazó Vasmangan sem egyik, sem másik anomaliát nem mutatva. Ezek szerint a Mangan késlelteti a Vas molekuláris átalakulását és recalescentiáját és pedig annál inkább, minél nagyobb a mennyisége. Ezen hatás teljesen hasonló ahhoz, melyet Manganmentes, egyenlő széntartalmú Vas hirtelen lehűtése előidézne; egyenértékű a keményítéssel, mi a Mangantartalmú aczél ismert mechanikai tulajdonságaival megegyezik.

A Wolfram hatása hasonló a Manganéhoz, sőt azt még határozottabban mutatja. A Chrom ugy látszik, semmi befolyással sincs a Vas molekuláris átalakulására, de a recalescentiára ellenkező hatással van, mint a Mangan, emeli a hőmérsékét, melynél az beáll. Silicium, mely sohasem fordul elő a Vasban nagyobb Mangantartalom nélkül, semmi hatással sincs a vizsgált tűneményekre. A Kén úgyszólván közönyösíti a Mangan egy részét. Oly aczél, mely 0·28%-ként és 0·51% Mangant tartalmazott, a recalescentiát 696°-nál, míg B. aczél, mely egyenlő mennyiségű Mangant tartalmazott, azt 664° nál mutatta. Végre a Phosphor sem a molekuláris átalakulásra, sem a recalescentiára nem mutatott semmi! határozott befolyást.

Ezek szerint minden az aczélban jelenlevő idegen test, határozott szerepet játszik és az idegen testek határozott mennyisége rendszeren csak egyetlen egy physikai tulajdonságra gyakorol egyenlő befolyást, míg a többi tulajdonságok más törvények szerint változnak.

N. Gy.

102. A rosszúl vezető vagy elszigetelő folyadékokban oldott $C_n H_{2n+2}O$ Alkohokok elektrom-vezető képessége és a hőmérsék közti összefüggésről.

Bartoli A. Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti 1886. Ser. 4. Vol. II. (2), p. 122. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 23.

Szerző úgy találta, hogy a legtöbb Szénvegyület oldata, kevésbé vezető vagy elszigetelő folyadéokban, a hőmérsékkel növekedő vezető képességet mutat, és pedig a vegyületek ezen osztályánál általános szabályul állítható fel, hogy ha a hígított oldatok a hőmérsékkel növekedő vezető képességgel bírnak, a tömény oldatok is hasonló magatartást mutatnak. Ellenben a Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl, normalis Butyl-, Isobutyl-, Amyl- és Allyl-Alkohol oldatának vezető képessége az emelkedő hőmérsékkel csökken, vagy változatlan marad, bármelyik is a rosszúl vezető, vagy elszigetelő folyadék, melyet oldószerül használt és bármily arányban álljon az Alkohol és az oldószer egymáshoz, ha az utóbbi bizonyos értéket nem halad felül; ha ezt felhaladja (t. i. Alkoholdúsabb oldatokban) akkor a vezetőképeség az emelkedő hőmérsékkel növekedik.

N. Gy.

103. Nehány közönyössé hatása a Methylacetat katalysisére Sósav és Kénsav által.

Trey H. Journ. f. prakt. Chem. N. F. XXXIV. p. 353. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 31.

Ostwald úgy találta, hogy a két aljú savak hatása közönyös sósav jelenléte által gyengül, ellenben az egyaljúaké jelentékenyen növekedik. Ostwald felszólítására Trey másnemű vegyfolyamatokra terjesztette ki irányú kísérleteit. A Methylacetat híg savak hatása alatt, mint minden Eszter, Hydrogén felvétele mellett az illető savra és Alkoholra, tehát Eczetsavra és Methylalkoholra bomlik. S továbbá úgy találta, hogy Sósav hatása alatt ezen vegyfolyamat Chlornatrium, Chlorlithium stb. jelenlétében gyorsabban következik be, míg Kénsav hatása alatt, Kénsavsnatrium vagy más Kénsavsó hozzáadásával a vegyfolyamat gyengül.

Azon gyengülésben, melyet a kétaljú savak közönyös sóik jelenléte által hatásukban szenvednek, nincs semmi feltűnő. A kétaljú savak alkotása lehetővé teszi, hogy savanyú-sókat képezzenek. Így a szabad Kénsav pl. ha Kénsavsnatriumra hat, savanyú Kénsavsnatriumot képez. Ezen vegyhatás által bizonyos mennyiségű Kénsav el lesz használva és így a fő vegyfolyamattól elvonva. De azon tüneményt, hogy az egyaljú savak sóik jelenlétében fokozott hatást mutatnak, még nem sikerült kellőleg kimagyarázni.

N. Gy.

104. Általános módszerek a diffusio általi kristályosításra. Ásványok előállítására.

Guignet Ch. Er. Comptes rendus T. CIII. p. 873. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 31.

Bequerel kísérleteit az úgynevezett „elektro capillaris hatásokról“ Guignet általánosította és kimutatta, hogy ily módon tetszésszerűnti nagyságú jegeczeket lehet előállítani. A módszerek két csoportra oszlanak: 1. Ha egy szilárd testet A. egy másik, B. tömény oldatába teszünk akkor az, ha a folyadékban oldható, B t kiválasztja. Paraffin a Kénnek Szénkéneges oldatából szép Kénjegeczeket, s megfordítva Kén pór, Paraffinnal telített Szénkénegből hosszú fénylő Paraffin tűket választ ki. Natriumphosphat a Kénsavsmagnesium oldatából szép Phosphorsavsmagnesium jegeczeket választ ki stb.

2. A szilárd test telített oldatára először az oldószerből öntünk keveset, azután más folyadékot, mely az előbbivel keveredik, és a szilárd testet, kisebb mértékben szintén oldja; a két folyadék egymás felé diffundál és a szilárd test szép jegeczekben válik ki. Pl. Ha Kénnek tömény Szénkéneges oldatára kevés Szénkéneget és azután olajat, absolut Alkoholt, Eczetsavat, Benzint vagy Petroleumot öntünk, a Kén jegeczekben válik ki. Kénsavsnatrium és Chlorcalcium tömény oldatai, ha azokat külön edényekben, melyek egyike lapos széllel bír és a másikban áll, óvatosan vízzel befedjük, hogy a két folyadék a vizen keresztül diffundálhat, szép Kénsavascalcium jegeczeket adnak stb.

Nagy tömegek által, melyek terjedelmes edényekben heteken át állandóan diffundálhatnak, ily módon terjedelmes jegeczek állíthatók elő.

N. Gy.

105. Az Alkali fémek új előállítási módja.

H. J. Castner. Chemical News. Bd. 54. p. 218.

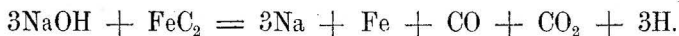
Castner szerint a Nátrium szokásos előállítási módja, — melynél 9 rész Szóda, 4 rész faszén s egyrészt Mész elegye kovácsolt vasból készült cylindrikus edényekben lesz hevítve, s a fejlődő gőzök a kapcsolatban levő hűtőkbe vezetve, hol a Nátriumgőzök condensálódnak — igen sok hátránnyal jár. Az egyik hátránya ezen eljárásnak az, hogy daczára, hogy a Szóda fém Nátriummá való reducálása már a ZnO olvadási hőfokánál kezdődik, mégis a folyamat befejeződéséig, hogy csak félig-meddig kielégítő eredményt is nyerhessünk, oly magas hőmérséket kell alkalmaznunk, melynél a kovácsoltvas már olvadni kezd. Ezen hőmérséknél természetesen az edények oly nagyon megtámadtatnak, hogy rövid használat után további alkalmaztatásuk lehetetlen.

A fentebbi keveréket továbbá, hogy a feldolgozásra alkalmas legyen, előbb calcinálni s később finom porrá őrölni szükséges. A nyereségy ezen eljárásban mégis csak a theoretikus Nátrium mennyiség 30%-át teszi.

Szerző módosított eljárása a következő. Szóda vagy jobban Nátronhydrát hevítetik, valamely fém szénvegyével, vagy ehelyett a megfelelő mennyiségű szén és fém finom elegyével.

A gyakorlatban a Vascarbüret használtatik e célra (FeC_2), mely akép állítható elő, ha finom eloszlású vasat, (előállítva Vasoxydnak Hydrogén vagy Szénoxyddal reductiója által) kátránnyal hevítünk s lassan elkokszoljuk. Ezen módon egy nehéz koks-féle anyagot nyerünk, melynek %-os összetételéből levezetett legegyszerűbb képlete FeC_2 , s melyből a vas csak hígsavak által távolítható el. Ezen elegy Castner által „Carbid“-nak lett elnevezve s őrölt állapotban vétetik alkalmazásba.

A Nátronhydrát, melynek előnye könnyű olvadákonyságában van, a theoretikus mennyiségű „Carbid“-dal hevítettván, a következő schema szerint bomlik föl:



100 rész NaOH megfelel 75 rész Carbidnak, mely 22 rész Carboniumot tartalmaz. A hevítés alkalmas öntött vas tégelyekben, gáztüzelés és hevített levegővel történik. A reductio már 1000°-nyi hőben s mindig az edény legforróbb falain kezdődik. A folyamat befejeződése után a tégelyben kevés Szóda s csaknem az egész alkalmazásba vett Vas finom por alakjában, kevés Szénnel marad hátra. Ezt kilúgozva szűrés által a Vastól elválasztjuk, melyet megszártva és kátránnyal összeolvasztva, újból alkalmazhatunk reductióra. A nyert Natrium az elméletileg számított mennyiség 90%-a. Szerző felemlíti, hogy a Natrium előállítására használt ezen eljárás, a többi alkáli fémeknél, főleg a Kalium előállításánál is alkalmazható.

G. J.

106. Jodhydrogénsav előállítása.

Lothar Meyer. Berichte d. deutschen chem. Ges. Nro 18. p. 3381.

Az eddig a Jodhydrogén előállítására ajánlatba hozott előállítási módok között egy sincs, mely kényelem s biztonság, másfelől a készítmény tisztaságára s a nyereségy mennyiségére való tekintetből kívánni valót

ne hagyja hátra. Az egyik legnagyobb közös hiba az, hogy mindenik előállításban Phosphorossav s e mellett Phosphorhydrogén és Jódphosphonium lépnek fel, mely kellemetlen mellékterményeket pedig könnyen ki lehet kárúlni, a szokásos eljárás csekély módosítása által. Egyre kell ügyelni s ez az, hogy fölös Phosphor Joddal ne hozassék egybe, mert ekkor Phosphorhydrogén áll elő, hanem mindig Jód legyen fölös mennyiségben. Célszerűtlen továbbá az elszálló Jódhydrogénsavval elragadott Jód visszatar-tására rendszeren alkalmaztatni szokott, nedves vörös Phosphornak beiktatása, mert itt nagy mennyiségű Jódphosphonium áll elő, mely az elnyelőben a vízzel bomlani fog s a bekerült levegővel pedig heves robbanásra is adhat alkalmat.

Ezen megfontolások tekintetbevételével kezünkben van a helyes eljárás.

Ez egyenlet: $P + 5J + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HJ$ szerint 100 gr Jódra közel 5 grm. Phosphor és 12 grm. víz helyett 20 grammot veszünk. Az előállításnál egy fölfelé állított lyukas görebe tesszük a 100 gr. Jódot és ezt 10 gr. vízzel megnedvesítjük, míg a Phosphort a többi vízzel elkeverve a göreb lyukába alkalmazott csepegtető tölcserbe hozzuk s a görebet pedig hosszabb, lehetőleg függőleges csővel összekötjük egy U alakú mosóval, s erre egy lopóval ellátott, vizet tartalmazó Woulf-féle elnyelővel. Erre a folyamatot megindíthatjuk. A csepegtető tölcserből egy csepp vizes Phosphort csepegtetünk a vizes Jódra, mire rendszeren heves reactio áll be s az a pont az előállításnál az, melynél óvatosan kell eljárunk. Ha a folyamat hevélye csökkent, hosszabb időközökben hozzácsepegtethetjük minden veszély nélkül a többi Phosphort is. A reactio csendesesen folyik le, minden melegítés nélkül. A Jódhydrogénsavval eltávozó Jódgőzök részint a göreb szárában, részint a göreb szárával összekötött üvegcsőben lerakódnak. Később, ha a fejlődés nagyon alászáll, a görebet melegítjük s ekkor a csőben lerakódott Jód a condensált vízzel visszamosatik a görebebe. Ha a görebben a Jód színe hosszasabban fellépne, kevés vörös Phosphort adhatunk be.

Ha már vízfürdőben való hevítés mellett nem fejlődik Jódhydrogén-sav, a fejlesztőt lekapcsoljuk az elnyelőről s jól hűtött szedővel kötve össze, lepároljuk.

A görebben ilyenkor szörp sűrűségű, színtelen Phosphorsav marad hátra.

Önként értetődik, hogy annál több gázalakú Jódhydrogénsavat nyerünk, minél kevesebb vizet használunk fölösbe az elméletileg számított-nál. 100 gr. Jód 5 gr. Phosphor és 35 gr. vízből nyeretett 57.5 grm. gázalakú Jódhydrogénsav s 37.5 gr. lepárolás útján, tehát összesen 95 grm.

Ellenben a 35 gr. víz helyett 20 grmmot véve gázalakban nyeretett 74.1 gr., átdestillálás útján pedig 23.7 gr. Jódhydrogénsav. Hogy csekélyebb és csekélyebb mennyiségű víz alkalmazása mellett az összes Jódhydrogénsav gázalakban kinyerhető-e, arra nézve szerző eddig nem tett kísérletet.

107. Az Acetatok megfordítható szétbontásáról víz által.

Fousserau G. Comptes rendus. 1887. T. CIV. p. 1265. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 251.

Azon változásoknak, melyek vízben oldatokban külső befolyások által lesznek előidéztve, mennyileges viszonyait csak igen nehezen lehet meghatározni. Fousserau e célra az elektromos vezetés változását használja. Ezen eljárást alkalmazta azon változások meghatározására, melyek Eczetsavsóknak vízben való oldatában a hőmérsék változásával történnek.

Már régebben ismert dolog, hogy ha Eczetsavsóknak (réz, zink és ólom) vízben való oldatát 100°-ra hevítjük, a sónak egy része szétbomlik, Eczetsav lesz szabaddá és aljas só képződik. Az elektromos vezető képesség ezen átalakulásnak megfelelő változást mutat, az ellenállás ugyanis növekszik, mert az Eczetsav rosszabb vezető, mint a só. Ha az Acetat oldatát lehűtjük, a vegyfolyamat megfordul, közönyös só képződik és az ellenállás csökken. Az ellenállás változása igen jelentékeny volt a Réz-, gyengébb a Zink- és a leggyengébb, de azért még észlelhető, az Ólom-sóknál.

Az oldat töménysége szintén befolyással van az átalakulásra. Az Acetatok bizonyos határozott töménységű oldatokban bírnak legnagyobb átalakulási képességgel, úgy, hogy azokat ha még tovább hígítjuk, az átalakulás ismét csökken. Oka ennek az, hogy az Acetatok átalakulásánál aljas só képződik, melyhez a szükséges aljat a közönyös sóból kell venni, tehát bizonyos hígítási fok túllépésével az átalakulás korlátozva lesz.

N. Gy.

II. Szerves vegytan.

124. Eljárás Tetrachlor-, Brom-, Jodpyrrólok előállítására.

Kalle et Comp. in Biebrich a. Rh. Chem. Ind. 1887. S. 66.

A Tetrachlorpyrról Ciamician és Silber által 1883-ban állított elő a Perchlorpyrokollnak, Jégeczet és Zinkliszteli reductiója, vagy pedig a Dichlormaleinimid Phosphorpentachloriddal hevítése és a Pyrrolnak Alchlorosavsnatriummal kezelése által. Az utolsó előállítási mód szerint dolgozva a nyert Tetrachlorpyrrol mennyisége felette csekély, s nem csoda, ha Ciamician és Silber Albromosavsnatriumnak Pyrrolra való hatása által Tetrabrompyrrolt nem is állíthattak elő.

Célszerűbben járunk el, ha 1 rész Pyrrolt feloldunk 30 rész Alkoholban, hűtjük s hozzáadunk 6 rész Bromot s erre a folyadékot 10 szer annyi vízzel hígítjuk, mire kiválik a Tetrabrompyrrol. A nyert vegyhez most annyi alkali adunk, hogy feloldódjék s szűrés után ez oldatból Kénssavval választjuk le.

Mind a két test előállítható még a Pyrrolcarbonsavak chlorozása, illetve brómozása által.

A Tetrabrompyrrol fehér tükben jéged, s 120°-nál barnulni kezd s magasabb hőmérsékben szétbomlik. Hideg vízben nehezen, Alkoholban pedig könnyen feloldódik.

Hasonló eljárással chlor- vagy bromozhatók az alkyles Pyrrol-származékok is. Az összes Chlor, Brom Pyrrol vegyek alkoholos oldatban Jód-kaliummal hevítve, a megfelelő Jódvegyekbe mennek át.

G. J.

126. Pyrenolin, a Chinolin magasabb homologja.

R. Jahoda. Monatshefte für Chemie 1887. Bd. 8. p. 442.

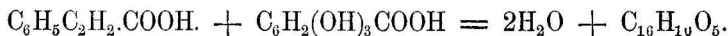
Skraupnak a Chinolin és homologjai előállítására megállapított szép eljárása szerint Jahoda a Pyren $C_{16}H_{10}$ -ből a Chinolin egy magasabb homologját állította elő, melyet Pyrenolin-nak nevezett el. A nyert Pyrenolin a számított mennyiség 60%-át tette ki. Híg oldataiban gyönyörű zöld fluorescentiát mutat. Savakkal jól karakterizált sókat alkot, melyek mind vörös barnavörös színűek s forróvízben könnyen feloldódnak.

G. J.

127. Eljárás a Styrogallol előállítására Gallussavból.

E. Jacobsen. Chem. Industrie 1887. S. 516.

Fahéjsav és Gallussav tömeviszonyban elkeverve, tömény Kénsavval 45—55°-nál víz kiválása mellett egyesül:



A terményt vízbe öntvén, zöld színű apró tűkben nyerjük az az új testet, melyet E. Jacobsen Styrogallol névvel látott el. Ezen új test a legtöbb oldószerben nehezen, vagy egyáltalán nem is oldható. Alkoholból jegecztve, világos sárga kristályokban nyerhető, mely kristályok 360°-ig hevítve nem oldvadnak meg, de szép narancs-vörös tűkben sublimálódnak. Alkaliákban szép zöld színnel oldható fel a Styrogallol s melegítve vörös színt ölt. Conc. H_2SO_4 sárgászöld színnel oldja. Ecet-savanhydriddal halványsárga Triacetyl-származékot képez.

G. J.

128. Chinolinveres.

Hofmann. Berichte der deutschen Chem. Ges. Bd. 20. S. 4.

Chinolinveres név alatt már néhány év óta egy szép festőanyag ismert, melyet Dr. E. Jacobsen fedezett fel. Hofmann most ezen anyagot főleg képződési viszonyaira tekintettel vette vizsgálat alá. E festőanyag képződik, ha a kőszén-kátrányból előállított Kőszén-kátrány-chinolin hasonló kezelésnek vettetik alá, mint a milyennek Doebner a Dimethylanilint vetette alá a Malachitzöld előállításánál.

Ugvanis vétetik 100 grm. Chinolin, s ez 25 gr. Zinkchloriddal s 40 grm. Benzotrichloriddal 120—130°-ra lesz melegítve. A nyert termék mézszejjel elegyítendő, s a fölös Chinolin vízgőzzel áthajtandó, mire Sósav hozzáadására a festőanyag kristályosan válik le. A nyereség igen

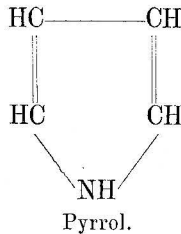
csékély s az alkalmazásba vett Chinolinnak csak 10%-át teszi. A folyamatoknál már egyszer használt Chinolin új festőanyag képzésre többé nem alkalm. Ezen tény Jacobsen és Riemer szeptemberben lelté magyarázatát, hogy a Kátránychinolin Chinaldint tartalmaz s éppen ez lenne szükséges a Chinolinveres képzésére. Hofmann most azt találta, hogy ezen feltevés nem helyes, a mennyiben Chinolin és Chinaldin keverékéből hasonló folyamatban egészen más festőanyag képződik, mint a Chinolinveres s kimutatta, hogy a valódi Chinolinveres képződése az Isochinolin-nal kapcsolatos. Ebből ő elő is állította a jegeczs Chinolinvereset, mely a következő összetétellel bír: $C_{26}H_{19}N_2Cl$. Kénammóniummal reducálva megkaphat Benzylmerkaptánra s egy $C_{19}H_{14}N_2$ összetétellel bíró aljra. Sósav is megkaphatja a Chinolinvereset Benzaldehiddel s Chinolin nemű folyadékot adva. Zinklisztrel ledestillálva pedig előáll egy $C_{17}H_{15}N$ összetételű alj. Jól lehet, hogy ezen eredmények azt mutatják, hogy a Chinolinveres összetételében igen közelít a Malachitzöldhöz, Hofmann mégis azon nézetben van, hogy ettől eltérő alkotással bír, a minek felderítésére a kísérletek folyamatban vannak.

G. J.

129. A Gelatinról.

Schützenberger P. Comptes rendus CII. 1296. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 54.

Szerző a csontok enyvadó anyagát, a fehérje anyagokhoz közel álló Osseint vette vizsgálat alá. Ez 200°-nál Bariumhydrattal a következő terményeket adta: 1. Ammóniákat, Szénsavat és Oxalsavat ép oly viszonyban, mint azok az Uream és Oxamid szétbomlásánál képződnek; 2. Amidózsírsavakat, melyek $C_n H_{2n+1}NO_2$ (hol $n = 6$ v. 7) és 2. oly savakat, melyek $C_n H_{2n} N_2 O_5$ (hol $n = 8$ v. 9) általános képletnek felelnek meg. Az utóbbiak Zinkporral lepárolva C_6H_7N és C_5H_9N összetételnek megfelelő aljakat adnak; Schützenberger ezen aljakat a Pyrrol Hydrogén terméneinek tekinti:



és valószínűnek tartja, hogy a Nitrogén azon savak is az — NH — csoport alakjában tartalmazzák.

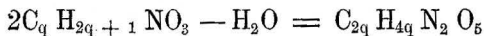
Az Ossein ezen bomlása alapján Schützenberger az Ossein tömecs szerkezetéről a következő nézetét fejezi ki: Az Oxamid tömecs



két NH_2 csoportján egy-egy Hydrogén Glucoprotein maradékkal van helyettesít-

ve Ezen Glucoproteinek, melyeket az Osseinből Barythydráttal 100^o-nál lehet nyerni, valószínűleg $\text{CO}_2\text{H.C}_n\text{H}_{2n}.\text{NH} - \text{C}_m\text{H}_{2m}.\text{NH.C}_p\text{H}_{2p}.\text{CO}_2\text{H}$ általános képlettel bírnak.

200^o-nál a tömecs a — vonással jelölt helyen szét szakad: víz felvétele mellett egyrészt amidózsírsav $\text{CO}_2\text{H.C}_n\text{H}_{2n}.\text{NH}_2$ másrészt $\text{OH.C}_m\text{H}_{2m}.\text{NH.C}_p\text{H}_{2p}.\text{CO}_2\text{H}$ vagy rövidebben írva $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}\text{NO}_3$ összetételű sav képződik (Az utolsó képletben $q = m + p + 1$); ezen utóbbi savak a fentebb 3.) alatt említett $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{N}_2\text{O}_5$ savak törzs anyagai, a melyek azokból úgy képződnek, hogy két tömecs egy tömecs víz elvesztése mellett egyesül:

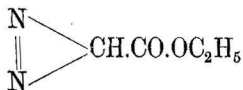


N. Gy.

130. A diamidról (Hydrazinról).

Curtius Th. Berichte d. deutsch. chemisch. Gesellschaft XX. kt. p. 1632. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 298.

Eddig a Nitrogénnek a Hydrogénnel csak egy vegyülete, az Ammoniak ismeretes. Egy másik vegyületet, mely a $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ képletnek felel meg, vagyis két amid maradékot tartalmazna, egymással összekapcsolódva, már rég keresnek a vegyészek. Hogy ezen vegyület létezhetik, bizonyítja azon tény, hogy származékainak egész sorozatát ismerjük, melyek egyes Hydrogénatomok helyén Szénhydrogén maradékokat tartalmaznak; ezek az úgynevezett „Hydrazinek“. Curtius Th. úgy véli, hogy neki sikerült nevezett diamidot előállítani; ő a Diazoeczetaetherből



indult ki, azt forró tömény Kalihydrattal kezelve egy Diazosav Kaliumsóját nyerte, melynek oldatából ásványi savak a szabad savat választják le. Ha ezen sav oldatát igen híg Kénsavval digeráljuk, kihülés után színtelen, jegeszes test válik ki, mely $\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{SO}_4$ képletnek, vagyis a diamid Kénsavsójának felel meg. Ezt Chlorbariummal kezelve a szintén szépen jégedő Chlorhydrat: $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HCl})_2$ képződik.

A szabad diamid légnemű testet képez és előáll ha sói alkáliák által bontatnak el. Tulajdonságairól a következőket közli: „kis mennyiségben szagja alig érezhető, de tömény állapotban igen sajátságos, mégis az ammoniakra alig emlékeztető szaggal bír, mely belélekezelve az orrot és torkot erősen megtámadja. A gáz vízben könnyen oldható, a vörös lakmus papirost élénken megkékíti s ha nincs erősen levegővel hígítva, sósavgőzökkel fehér ködöt képez.“ Ezen új alj vegytani magatartása megfelel a feltételezett Hydrazinénak; erősen reducálólág hat és áromás Aldehydekkel és Ketonokkal nehezen oldható, jegeszes vegyületeket képez.

Vajjon ezen vegyület csakugyan a régen keresett diamid-e, azt a további vizsgálatok mutatják meg, azonban mindenesetre a Nitrogénnek egy új Hydrogén vegyülete, melynek közelebbi megvizsgálása érdekes eredményeket ígér.

N. Gy.

III. Analytikai vegytan.

118. A szerves anyagok meghatározása a Levegőben.

Carnelley Th. és Mackie W. Proceedings of the Royal Society 1886. Vol. XLI. Nro. 247. p. 238. Naturwissenschaftl. Rundschau. II. 58.

Nevezett szerzők a szerves anyag meghatározására a következő eljárást követték: meghatározott mennyiségű Felmangansavaskaliumot tartalmazó oldatot bizonyos térfogat levegővel összeráztak és azután a Felmangansavaskalium redukálása által okozott elszíntelenedést normalóldat segélyével colorimetrikus úton meghatározták. Szerzők ezen eljárás hiányait elismerik, tudják, hogy ez úton tulajdonképpen nem a szerves anyag lesz meghatározva, hanem az annak elégetésére szükséges Oxigén, valamint hogy a levegőben még más anyagok is vannak, melyek a Felmangansavaskaliumot redukálják. Mindezek daczára az eljárás gyakorlati, viszonylagos meghatározásokra kielégítő és az általa nyert tapasztalatok általános érdekűek.

A külső levegő szerves anyag tartalma, bizonyos határok közt, napról-napra, sőt óráról-óra, jelentékeny ingadozást mutat. A változás egyik naptól a másikig az időjárástól függ; így esős vagy havas időben, vagy közvetlen ezek után a levegő valamivel kevesebb szerves anyagot tartalmaz, míg ködös éjszakákon a legnagyobb mennyiség (egy millio térf. levegőre 15·7—17·0 térf. élyen) észlelhető.

A levegő szerves anyag tartalma benső összefüggésben áll a kőszénégetéssel; legkisebb a szerves anyag tartalom éjfélkor, nagyobb reggel, jelentékenyen nagyobb délben és legnagyobb este. Ugyanezen tényt bizonyítja az is, hogy a levegő szerves anyag tartalmát Dundee közepében nagyobbak találták, mint a külvárosokban.

Rendesen, ha a levegő nagy mennyiségű szerves anyagot tartalmazott, annak Szénsavtartalma is nagy volt, és megfordítva; de ezen viszony nem volt egészen szabályszerű. A levegő ezen két alkatrésze még abban is különbözik egymástól, hogy a szerves anyagtartalom sokkal nagyobb határok közt ingadozik, mint a Szénsav.

A világító gáz égése (legalább a Dundee i gáz) nem növeli észrevehetőleg a levegő szerves anyag tartalmát. Olajlámpa égésénél a szerves anyag tartalom növekedése már észrevehető. A lélekzés zárt helyen szintén növeli a levegő szerves anyagtartalmát, de nem annyira, mint gondolható lenne; a lélekzés tartalmával a szerves anyag növekedik, de ezen növekedés az idővel nem arányos és lassúbb, mint a Szénsavé.

Az oly levegő, mely hosszabb ideig nyugodtan áll, kevesebb szerves anyagot tartalmaz, mint az előtt. A szerves anyag tartalom ezen csökkenésének nem csak az az oka, hogy a szerves por leülepedik, hanem az valószínűleg részben oxydálódik is.

N. Gy.

119. Csekély mennyiségű Aldehyd kimutatása a Spiritusban.

W. Windisch. Zeitschrift für Spiritus Industrie 1886. p. 519.

Szerző szerint kis mennyiségű Aldehyd kimutatására használható a Metaphenylendiaminchlorhydrat $C_6H_4\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}HCl$. Ha tiszta Acetaldehydet Só-

savasphenylendiaminra töltünk, sötét vörösbarna, kezdetben gyantás, későbbben szilárdá váló anyag áll elő, mely vízben és Alkoholban oldódik, Aether és Petroleumaetherben oldhatatlan. De ha tiszta Aldehyd helyett annak híg vizes vagy alkoholos oldatát vesszük s hozzátöltjük a Sósavas phenylendiamin vizes oldatát, úgy a folyadék áteső fényben vérvörös színt mutat, a visszavert fényben pedig zöldes fluorescentiát. Az oldat szabad elpárolgásával pedig finom kristályokat hagy hátra.

A kémlelnél kis mennyiségű Sósavasphenylendiamint oldunk forró vízben s a vizsgálandó Alkoholt fehér porcelláncsészébe téve, hozzáadjuk a fennebbi oldatot, mely miután a fajsúlya nagyobb mint az Alkoholé a csésze fenekére süljed alá s a hol a két folyadék érintkezett sárgászörcstől, egészen a gyenge sárgáié menő színezés áll elő.

Szerző kísérletei szerint ki lehet még ezen reactióval jól mutatni az Aldehydet oly híg oldatokban, melyeknek hígítási aránya 1:200,000, vagyis 1 cm. Aldehydet 2 Hectoliter Spiritusban.

A kémlelnél használt Diphenylaminchlorhydrátnak tisztának s az oldatnak mindig frissen készültnek kell lennie. S akkor vehető a reactio pozitívnak, ha a színezés a folyadékok elegyítése után rögtön, vagy legfőlebb 2—5 percznyi időre bekövetkezik, mert ezen idő eltelte után magának a tiszta Alkoholnak levegőn való oxydatiója következtében is bekövetkezik a reactio.

G. J.

C) VEGETES KÖZLEMÉNYEK.

A levegő Szénsav-tartalmáról.

Blochmann R. Liebig's Annalen d. Chemie. CCXXXVII. p. 39. Naturwissenschaftl. Rundschau II. 51.

Szerző a Dalton-Pettenkofer-féle Szénsav meghatározási módszeren némi javításokat tett s az így módosított eljárás szerint vizsgálta a levegő Szénsavtartalmát. Mintegy 1250 elemzést végzett; az így nyert adatok szerint a bolygónkat körülvevő levegő térfogat szerint középértékben 0.00030 rész Szénsavat tartalmaz.

A levegő Szénsavtartalma úgy a száraz föld, mint a tenger felett általában nyganz. A száraz föld felett a levegő 10000 térfogatban nappal középértékben 0.2—0.3 térf. Szénsavval kevesebbet tartalmaz, mint éjjel; a tenger felett hasonló különbséget nem lehet észlelni.

A levegő Szénsavtartalma, 10000 térfogat levegőt véve alapul, rendszeren 2.5 és 3.5 térf. közt váltakozik. Ezen ingadozás nagyobb időközökről vett középértékekben csaknem kiegyenlítődik. Pl. egy hónap alatt az eltérés középértékben 0.2, míg egy év alatt csak 0.1 térf.

A növényzet tenyészésének, a talajban végbemenő rothadási folyamatoknak, a városokban a nagyobb mennyiségben elhasznált fűtőanyagoknak stb. terményeit csak közvetlen közelben lehet a levegőben felismerni, nagyobb távolságban a levegő Szénsavtartalmának növekedését nem lehet kimutatni. Csak vulkani tünemények képesek a levegő Szénsavtartalmát annyira megváltoztatni, hogy az nagyobb távolságban is észlelhető.

Ha az ég borult, vagy a levegő ködös, a levegő Szénsavtartalma, csendes időben, valamivel nagyobb, mint ha az ég derült és az idő sze-

les. Az eső befolyásáról az eddigi vizsgálatokból semmi határozott törvényszerűséget sem lehetett megállapítani. Erős szél jelentéksny hatást gyakorol a levegő Szénsav tartalmára, mely a szél irányától és a vizsgálat helyének fekvésétől függ.

Városokban a levegő Szénsavtartalma nem mindenütt egyenlő, hanem a helyi viszonyok szerint változik. Így 10000 térf. levegőben London szabad téerein 3.08, a Themse környékén 3.43; és az utczákon 3.8 térf. (Smith A.) A népesebb városok és a vidék levegőjének szénsavtartalma közt csak kis, 0.2—0.3 térf. különbség van. N. Gy.

TÁRCZA.

Az erjedésről.

Dr. Nemes György.

Erjedés alatt különböző vegyfolyamatokat értünk, melyek mindnyájan bonyolódottabb összetételű tömeceknak egyszerűbb tömecekre bomlásán alapúlnak és rendszeren a képződött egyik termék szerint neveztetnek el, pl. szeszes-, tejsav-, vajsav-erjedés.

A szeszes erjedést először minden valószínűség szerint a szőlőmuston észlelték és a bort lehet a legrégebb szeszes itálnak tekinteni. A sör az aegyptomiak, görögök, németek és gallusok előtt, ha a mai árpából készült italtól eltérő minőségben is, ismeretes volt, de készítése későbbi időbe esik, mint a borkészítés.

Nem szükséges hangsúlyozni, hogy abban az időben tisztán tapasztalatilag jártak el, a nélkül, hogy a szeszes erjedésnek valamely tudományos magyarázatával bírtak volna. Csak a 10. és 11. században tanulták a borban levő szeszes, kábító anyagot, az Alkoholt ismerni, — ezt az arabok a bor lepárlása által nyerték, nyugaton spiritus vini, égetett bor vagy borszesznek nevezték.

A következő századokban, az Alchymia korában, zavart nézetek uralkodtak az erjedésről, csaknem minden vegyfolyamatot, hol a testek egymásra hatásánál gáz fejlődött, erjedésnek neveztek.

Basilius Valentinus (a 15. század közepe táján) a szeszes erjedést a még nem erjedt folyadékban levő Alkohol tisztulási folyamatának tartotta. Az erjedets ezen természetbúvár szerint, tisztító tűzhöz hasonlítható, mely az Alkoholt minden tisztátlanságtól, melyek annak valódi tulajdonságait elfedik, megtisztítja.

Libavius szükségesnek tartja, hogy az erjedő test vagy öldött,

*) Nägeli C. Theorie der Gärung. Dr. Mayer Adolf. Lehrbuch der Gärung-Chemie. — Langer Th. Lehrbuch des Chemie, — mit besonderer Berücksichtigung der Gärungsgewerbe. — Handwörterbuch der Chemie.

vagy finoman eloszlott állapotban legyen. Ezenkívül azon nézetét fejezi ki, hogy egy ható fermentum van, mely az átalakuló anyaggal substantialis rokonsággal kell hogy bírjon.

Van Helmont az erjedési tüneményeket más, azoktól távol eső vegyfolyamatokkal zavarja ugyan össze, de a dolog tapasztalati felfogásában egy lépéssel előre megy, megkülönbözteti az erjedésnél fejlődő gázt, a Szénsavat, az erjedt folyadékban maradó Alkoholtól. A fejlődő gáz azonosságát a már ismert Szénsavval csak későbbben mutatta ki Wren.

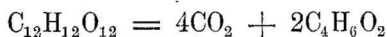
Becher — 1669 ben — azon tapasztalatra jut, hogy csak édes folyadékok jönnek erjedésbe; megtámadja azon általánosan elterjedt nézetet, hogy az Alkohol a mustban már jelen van; azon fontos s korát sokkal megelőző megjegyzést teszi, hogy az égés és az erjedés analog folyamatok, a mennyiben mindkettőhöz levegő szükséges, továbbá különbséget tesz az erjedés közt, mely az anyagot megnemesíti és a rothadás közt, mely azt megromtja.

Az erjedés tüneményét megmagyarázni akaró első elméletet Stahl állította fel 1697-ben. Ezen híres természetvizsgáló az erjedést tisztán mechanikai folyamatnak tekintette, hol a fermentum és az erjedő folyadék többi alkotó részei mozgásban vannak, a részecskék egymásba ütköznek, mi által egy részt a vegyületek felbomlanak, másrészt új anyagok képződnek. Ilyen újonnan képződött anyag az Alkohol. A mozgás átvitele egyik testről a másikra indítja meg tehát az erjedést. Hasonlóképen magyarázza meg Stahl a testek rothadását, melyről azt mondja: „a test, mely rothadásban van, más, a rothadástól még ment testet könnyen romlásba vihet.“

Említést érdemel a Stahl korabeli tudós Boerhave, ki észleletei alapján kimondja, hogy csak növényi anyagok erjedhetnek, míg az állati anyagok bomlásnál rothadásnak vannak alávetve.

A tizennyolczadik században lép fel Fabroni nézetével az erjedésről, ő ezt tisztán vegyrokonság által feltételezett vegyfolyamatnak tartja. Mint a Sósav valamely Szénsavsót (pl. krétát) szétbont és pezsgés közt Szénsavat választ ki, úgy bontja szét az élesztő is a czukrot Alkoholra és Szénsavra.

Mindeddig csak az volt ismeretes, hogy a szeszes erjedésnél Alkohol és Szénsav képződik, de azok mennyiségéről, hogy adott mennyiségű czukorból mennyi Alkohol és mennyi Szénsav fejlődik, semmi ismerettel sem bírtak. Cavendish, Theuard, Gay Lussac, de Saussure végeztek pontosabb czukor- és Alkohol elemzéseket, melyek alapján Gay Lussac felállította híres erjedési egyenletét:



vagy a most használatos írásmód szerint:



mely egyenlet értelmében 100 r. czukor 48.66 r. Szénsavra és 51.34 r. Alkoholra bomlik. Későbbi vizsgálatok a szeszes erjedésnek még más terményeit fedezték fel, miért a Gay Lussac egyenlete ma már nem tekinthető egészen helyesnek. Az egyúttal történő élesztőszaporodás folyamatát akkor még valami mellékesnek tekintették; oly hiba, melyet már Thénard megtámadott. Gay Lussacnak, az erjedés tanulmányozása céljából tett kísérlet-ei az úgynevezett Appert-féle conserválási módból indultak ki. Ismeretes dolog, hogy könnyen bomló szerves anyagokat, pl. nedves növényi tápláló anyagokat legtöbb esetben kitűnően és tetszés szerinti hosszú időn át lehet eltartani, ha azokat kifőzzük és a levegőtől jól elzárjuk. Ezen Appert-féle conserválást akkor, így Gay Lussac is, csak az élely kiűzésén és távoltartásán alapulónak tartották, mely különben rothadást, erjedést okozna.

A szeszes erjedés terményeit illetőleg később Pasteur (1857) normalisan erjedő czukoroldatokkal mennyileges kísérleteket tett és kimutatta, hogy a czukor nem csak Alkohol és Szénsavra bomlik, hanem e mellett rendszeren más testek is képződnek, melyek közül kettőt, a Glycerint és Borostyánsavat, meg is határozott. Pasteurtól függetlenül, sőt már előbb Schmidt C. Dorpatban szintén az erjedés termékéül ismerte fel e két testet. Pasteur az élesztő mennyileges változását is tekintetbe vette az erjedés folyamata alatt, bebizonyította, hogy annak szaporodása részben a czukor rovására történik, és ezen tényt az erjedési elmélet felállításánál tekintetbe vette. Pasteur erjedési elméletére később visszatérünk.

Pasteur előtt az élesztő tulajdonságaival nagyon keveset foglalkoztak. Erxleben (1818) az élesztőt élő szervezetnek ismerte fel, melyről Persoonig (1822) nem sokkal többet tudtak, minthogy az erjedést megindítja. Persoon az élesztőt szintén szerves lénynek ismeri fel, a gombákhoz számítja és mycodermanak nevezi, míg Desmazières, golyócskái élénk mozgásai miatt állati lénynek (Infusoriák) tartja, mely nézettel szemben Cagniard de Latour és Kützing újjolag megállapítják az élesztő növényi származását.

Ugyanazon nézetet támogatják Schwann munkái is, ki bebizonyította, hogy élő élesztősejtek nélkül szeszes erjedés lehetetlen. Schwann megczáfolta a Gay Lussac óta uralkodó nézetet, hogy a levegő vagyis inkább ennek Élelytartalma okozza az erjedést. Az élesztősejteket szeszes erjedő folyadékban főzés által megölte és csak izzított levegőt, a mely élő csirákat nem tartalmazhatott, bocsátott a folyadékhoz, ily körülmények közt erjedés nem állott be; az csak akkor kezdődött, miután közönséges levegőt eresztett a folyadékhoz. Ekkor az élesztőcsirák fejlődése és az élesztő szaporodása volt észlelhető; tehát a levegőben valaminek

kell lennie, mi a folyadékok erjedését okozza. Közel esik felvenni, hogy az élesztőcsíra, de bebizonyítva még korántsem volt.

Schwann észleletei eredményét a következő tételekben fejezi ki: „A must erjedése és a czukorgomba fejlődése közti összefüggést nem lehet tagadni és nagyon valószínű, hogy ez utóbbi okozza fejlődése által az erjedés tünetényeit. De mivel az erjedéshez czukron kívül Nitrogéntartalmú testek is szükségesek, úgy látszik, hogy ezek jelenléte is feltétel a növény élhetésére, a mint valószínű, hogy azon gomba Nitrogént tartalmaz.“

Csaknem egyidejűleg (1838), még egy harmadik természetbúvár, Turpin, ha csak egyszerű görcsövi észleletekre támaszkodva is, hasonló értelemben nyilatkozott és az erjedést következőképen határozta meg:

„Erjedés alatt víz és élőtestek összehatását kell érteni, melyek a czukor egyik alkotórészének felvétele által táplálkoznak és fejlődnek, mi alatt abból Alkohol és Szénsavat választanak le; tisztán élettani hatás, mely az infusió növényké (élesztő) vagy állatkák (bakteriumok) léteivel kezdődik és végződik, melyek élete csak a czukortalmú tápláló anyag teljes elfogyásával szűnik meg.“

Könnyen érthető, hogy mihelyt ez új, úgynevezett vitalistikus erjedési elmélet ismeretes lett, rögtön heves ellenmondásra talált, Berzelius, Mitscherlich és különösen Liebig léptek fel ellene.*)

Berzelius tagadta, hogy az élesztő élő szervezet és azon véleményben volt, hogy az csak a contact anyagok módjára hat, melyek pusztán érintkezés által bomlást idéznek elő, így a jelen esetben a czukor bomlását. Az élesztő látszólagos szervezett alakját, amorph csapadék természetes szerkezetének tartotta.

Mitscherlich elismeri ugyan az élesztő szervezett alakját, de nem hiszi, hogy az erjedésnél életműködési hatása van s ha nem is nyilván, de tényleg Berzelius véleményéhez csatlakozik. Hasonlólag nyilatkozott Berthelot is.

Liebig elmélete határozottan rokon a Stahléval; szerinte minden erjedés tömeccs mozgás, melyet chemiai mozgásban t. i. bomlásban levő test, más testekre, melyek elemei nem igen tartanak össze, visz át. Liebig szerint a szorosabb értelemben vett erjedés és a rothadás abban különbözik, hogy az utóbbinál a bomlást a bomló, rothadás anyagok (albuminátok) maguk viszik át, úgy, hogy a megkezdődött rothadás saját mozgás által halad tovább, miután az indító ok hatástalan lett. Az erjedésnél ellenben a bomlásban levő test (a czukor) nem képes a mozgást átvenni, ez más ok, fermentum (melyet az élesztő választ ki) által kell hogy történjék, mely így nem csak a mozgás megkezdésére, hanem annak folytatására is szükséges.

*) Az Annalen d. Pharmazie 29. Bd. 100 p. egy névtelen szerző épen gúny tárgyává tette.

Ezen 1839-ben felállított elmélet sokáig tartotta magát. Sch w a n n kísérleteit azonban hovatovább mind többen és pedig nagyobb technikai tökélyvel, ismételték s az eredmények mindinkább Sch w a n n felfogásának kedveztek. Így Helmholtz H. ki fiatalabb korában foglalkozott ezen tárggyal a Sch w a n n következtetéseit megerősítette és azon fontos tényt állapította meg, hogy a z erjedés hártványon keresztül nem terjed, minek Liebig elmélete szerint történni kellene. Schultze vizsgálata szerint a légköri levegő erősen ható vegyszerek által is oly módon megváltoztatható, hogy kifőzött keverékekben többé nem okoz erjedést. E szerint az erjedési tünetényt okozó anyagok szerves csírák lehetnek, mint ismeretes a szervezetek ily vegyszerek által szétromboltatnak.

Még fontosabbak Schröder es Dusch munkái (1854). E szerint sok esetben és különösen a sajátlagos erjedésnél elégséges a levegő egyszerű mechanikai szűrlése, gypaton keresztül, hogy annak bontó hatását, kifőzött erjedési keverékekre elvegye. Fontos ezen felfedezés azért, mert a kérdés ez által közelebb jött megoldásához, mi lehet ugyanis azon hő által szétrombolható és egyszersmind mechanikailag leszűrlézhető anyag a levegőben, ha nem szerves csira?

A kérdést P a s t e u r vitte a megoldáshoz közelebb, ő a fent írt kísérletet ismételte, csakhogy a közönséges gypatot lőgyapottal helyettesítette, ezen keresztül szűrlözte a levegőt, a lőgyapotot Aetherrel felöldötte, a maradékot górcsővel vizsgálta, és az tényleg a legkülönbözőbb alsóbb szervezetek alakját mutatta. De ezen kísérlet után lehetetlen volt ezen szervezetek csírázó képességét vizsgálni, mert az Aether azokat természetesen megölte. Azonban más szellemes módon, melyet itt ismertetni nincs helyünk, tett kísérletet a levegő porrézecskei által telített gypottal és ez csakugyan különböző tenyésztést és evvel együtt erjedési tünetényeket okozott. Továbbá kimutatta, hogy kifőzött folyadékokat hosszú ideig lehet eltartani, ha a levegő lefelé hajló hajszálcöveken férhet csak azokhoz; mivel a lassan mozgó levegőben levő testecskeknek idejük van lerakódni. Érdekes azon kísérlete is, hogy magas hegyeken, hol a levegő tisztább szerves csíráktól, az o't kinyitott edények húzamos ideig semmi változást sem mutattak.

P a s t e u r minden idevágó kísérletei szerint ha egy folyadékban szesz erjedés állott be, annak megfelelő, jellemző alakú, élesztő gomba tenyésztés észlelhető. Sikertült kimutatni azt is, hogy az erjedés erőssége szerint az élesztő-gomba tenyésztése is változik; a két tünetény tehát szoros összefüggésben áll egymással.

Ezen kísérletek által nyert tényeken állította fel Pasteur (1857) következő elméletét:

Az erjedés határozott szervezetek jelenlététől függ, melyek életműködése folytán történik az erjedő test bomlása. Az élesztő az erjedés alatt szaporodik, mint minden élő lény Oxygént vesz fel és a helyett Szénsavat választ ki. Ha szabad Oxygén (levegő) juthat hozzá, hatalmasan nő és az okozott erjedés nem tetemes; de ha nincs már több szabad Oxygén az erjedő cukoroldatban, a növés csökkenése mellett azt a cukorból veszi fel, mely ennek következtében az erjedés tünetenyei között Alkoholra és Szénsavra bomlik szét.

Pasteur az erjedés terményeit következő százalékokban fejezi ki:

100 rész cukorból lesz:
48.40 rész Alkohol,
46.60 „ Szénsav,
3.30 „ Glycerin,
0.61 „ Borostyánsav,
1.20 „ Sejtanyag, Zsír és más
anyagok
100.11 rész.

Függetlenül Pasteurtól, okszerű kísérletekre támaszkodva, csaknem mind ugyanazon felfedezéseket tette van der Broek is. Dumas 1872-ben a francia akadémiában tartott beszédében szintén Pasteur nézetét pártolja, kísérletekre támaszkodva, melyek ugyan nem újjak, de a már ismerteket megerősítik.

A következő évben (1858) ismét szaporodott az erjedésről szóló elméletek száma. Traube ugyanis a szeszes erjedést tisztán vegyi folyamatnak állította, mely az élesztő életműködésével csak annyiban áll összefüggésben, a mennyiben az utóbbi protoplasmájában a vegyi folyamat megindítására szükséges fermentumot előállítja. Ezen fermentum tevékenysége az erjedésnél következő: a cukor tömece kétféle atomcsoportból áll, egy reducálható *A* és egy oxydálható *B*-ből. Az élesztőben levő fermentum *A* csoporttól Oxygént vesz fel és *B* csoportnak adja át, ez által egy részt Alkohol, másrészt Szénsav képződik. Később ezen elméletet annyiban módosítja, hogy az erjedő folyadék vizének is szerepet ad. Egyrészt a fermentum vegyrokonsága által az Oxygénhez, másrészt az *A* atomcsoport vegyrokonsága által a Hydrogénhez először víz bomlik szét. Annak Hydrogénjét az *A* atomcsoport veszi fel, míg a víz Oxygenjét a fermentum veszi fel és *B* csoportnak adja át. Az *A* atomcsoport Alkoholhá, a *B* csoport Szénsavvá változik. Az élesztősejtnek növekedése csak annyiban bír befolyással az erjedésre, hogy az által több fermentum képződik.

Ezen elmélet alapelvét, hogy a protoplasma tartalmaz-e vegyületet,

mely fermentumként hatva, szeszes erjedést idéz elő Schumann tette kísérlete tárgyává. Ő csak tisztán protoplasmából álló gombával (nyákgombával), hol a burkoló sejthártya hiányzik, tehát a szabad, élő, semmi által nem gátolt hatású protoplasma hathatott a cukorra, tett erjedési kísérletet. Traube nézetét tévesnek találta, mert ily körülmények közt erjedés nem állott be.

Pasteur azon állítását, hogy az élesztő szabad Oxygen nélkül is nőhet Brefeld és Mayer A. tették vizsgálataik tárgyává.

Brefeld kísérletei alapján azon következtetésre jutott, hogy az élesztősejtek Oxygentől lehetőleg megszabadított gázokban még egész rövid ideig nőnek, azután a növény megszűnik, a sejtek bizonyos jellemző változásokat szenvednek, melyek az így kezelt sejtek halálával végződnek. Ebből azt következtette, hogy a sejtek még éppen addig sarjadznak, míg az Oxygen utolsó nyoma is felhasználatik; az Oxygen hiányával megkezdődik aztán a kóros elváltozás. A cukor erjesztése élesztő által abnormalis, tökéletlen életjelenség, mely életjelenség akkor áll be, ha az élesztő normális fejlődésére szükséges tápláló anyagok nem hatnak kellőleg össze. Tehát az élesztő szaporítására levegőt kell az erjesztendő folyadékhoz bocsátani, míg az erjedés előidézésére a levegő elzárása ajánlatos.

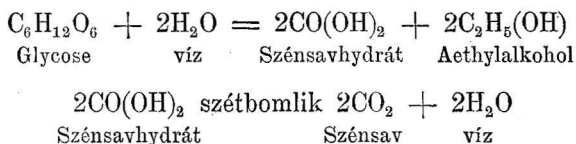
Mayer szerint a közönséges Alkoholerjedést okozó élesztőgombáknak, tisztán vegetáló stádiumban, nincs okvetlenül szükségük szabad Oxygenre, és ennek az erjedő folyadékhoz bocsátása, különben czélszerű táplálás mellett, nincs jelentékeny befolyással az erjedés folyamára. Ellenben bizonyos vegetatio szakokban, így a sporák kihajtásánál, idősebb élesztősejtek és olyak számára, melyek csak nehezen áthasonítható Nitrogéntartalmú tápláló anyagokkal rendelkeznek, okvetlen szükséges a szabad Oxygen és a direct lélegzés rendkívül előnyös az élesztősejtek szaporodására. A cukor szétbomlása Alkohol, Szénsav és a többi erjedési terményekre veszteséget jelent vegyi feszerőben és ennyiben a többi szervezetek lélegzésénél történő oxydatio tüneténynek analogonja.

Brefeld eredményei Pasteurt új kísérletekre indították, melyek nek részletes ismertetése azonban ezen rövid tanulmány keretét túlhaladná s azért csakis a kísérletekből levő következtetéseket közlöm. Pasteur ugyanis ezen új kísérletei után is fenntartja eredeti állítását, hogy az élesztő, szabad Oxygen hiányában is fejlődik. Brefeld szintén újabb kísérletek után elismeri, hogy Pasteurnak azon állítása, hogy az élesztő Oxygenmentes közegekben is nő, a mennyiben a cukorból kötött Oxygént vesz fel, helyes, de míg Pasteur azt állítja, hogy erjedés nem történhetik az élesztő egyúttali növése, fejlődése és szaporodása nélkül, Brefeld nézetét csak annyiban módosítja, hogy elismeri hogy Oxygenmentes közegben erjedés történhetik növéssel, de növény nélkül is történhetik az, a szerint a mint az erjedő folyadék többi tápláló

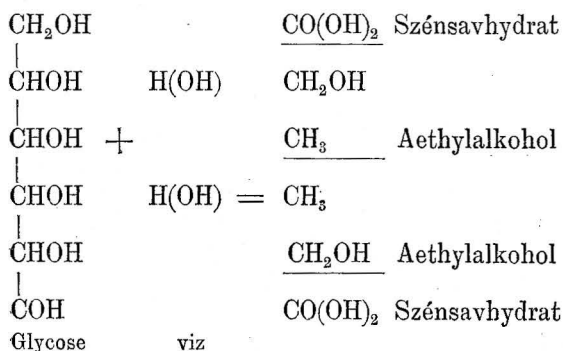
anyagai többé-kevésbé elegendők. Az erjedésnél növéssel, az élesztősejtek kóros állapota nélkül Brefeld szerint Alkohol és Szénsav képződik a cukorból, ellenben a növés nélküli erjedésnél Glycerin, Borostyánsav, kozmás olajok és az aroma (bouquet), melyek úgy tekinthetők mint az élesztő sejtek kóros állapotának és elpusztulásának terményei.

A legújabb időben Hoppe Seyler a fermentum elmélet hiveihez csatlakozik. Szerinte a fermentum a cukor tömecseteleinte két atomcsoportra és 2 tömecs vízre bontja.

A vízben levő Hydroxyl oxydálólág hat mindkét csoportra, a Hydrogén pedig reducálólág, miáltal 2 tömecs Szénsav és 2 tömecs Alkohol képződik.



Könnyebben érthető ezen vegyfolyamat a Glycose szöveti képletének segítségével:



Az élesztő hatása alatt a cukoroldatból kis mennyiségben képződő vegyületek mint Glycerin, Borostyánsav és más az Aethylalkohollal homolog Alkoholok (főképp Amylalkohol, igen kevés Propyl, Butyl, Caproyalkohol) Hoppe Seyler szerint nem közvetlen bomlási terményei a cukornak.

Az eddig tárgyalt elméletekhez újabb időben még egy sorakozik, a N ä g e l i-féle úgynevezett „molekular-physikai“. N ä g e l i szerint az erjedés az élő plasmát képező különböző vegyületek tömecsei, atomcsoportjai és atomok mozgási állapotának átvitele az erjedő anyagra, miáltal ennek tömecsei közt az egyensúly megzavartatik és így szétbomlanak.

N ä g e l i elméletének hasonlatosságát úgy a L i e b i g féle bomlási, mint a fermentum elmélettel elismeri, de alapjában ezektől még is különbözőnek állítja. Külömbözik a bomlási elmélettől az által, hogy szerinte az élő plasma vegyületei chemiai átalakulás nélkül, tisztán tömecsmozgásuk által hatnak az erjedő anyagra. Liebig is némelykor csak a mozgás közlés-

ről beszél, de ezen mozgást mindig mint chemiai mozgást, tehát bomlást fogta fel. Az alapgondolat, mely az elmélet minden változásánál megmaradt, az volt, hogy chemiai átalakulásban levő test, átalakulását más, a közelben levő testre viszi át. Több benső rokonsággal bír Nägeli elmélete a fermentum elmélettel, a mennyiben mindkettő szerént egy összetett tömeccs szétszakítása egy módon lesz megmagyarázva. A különbség abban áll, hogy a fermentum elmélet szerint a különböző erjedéseket épen anynyi különböző vegyület okozza, míg a molekulár-physikai elmélet szerint a különböző erjedéseket az élő plasma okozza, mely különböző szervezetének és állapotának megfelelőleg, úgy a táplálás, mint az erjedési tevékenységre egyenlőtlen chemiai hatásokat gyakorol.

A molekulár-physikai elmélet előnye, hogy kimagyarázza a különös viszonyokat, melyek az élesztősejt táplálkozása és az erjedés közt vannak, míg az eddigi elméletek a tényekkel vagy nem tudnak számolni, vagy azokkal részben ellentétben állanak. Nägeli ezen viszonyokat több évi kísérletei alapján a következőkben foglalja össze: a szabad Oxygén, mely minden gomba életműködésére szükséges, elegendő erjedési tevékenység-nél nélkülözhető; de a szabad Oxygén általi oxydatio elősegíti az erjedési tevékenységet. Egy sejt erjedési tevékenysége minden körülmény közt elősegíti saját növést. Ellenben valamely gomba erjedési tevékenysége hátráltatja mindazon gombák táplálkozását és növést, melyek más erjedések számára szervezvék.

Mint az előadottakból látható főképen három erjedési elméletet lehet megkülönböztetnünk: a vitalistikust, mely szerint a cukor az élesztő életfolyamata által szakítatik szét, az által, hogy az élesztő abból Oxygént von el, a fermentum elméletet, mely szerint az élesztő egy fermentumot termel s azután ez bontja víz segélyével szét a cukrot, és az úgynevezett molekulár-physikai elméletet, melyet épen most ismerttettem. Azt is láthatjuk, hogy az utóbbi évtizedek az előbbi korhoz viszonyítva rendkívül dúsabbak kísérletekben és eszmecserékben. A vegyészek és physiologusok egyesülve nem egy homályos pontját világosították meg az erjedésnek, de a kutatásnak és vizsgálódásnak még most is tág tere nyílik, még most is nem egy kérdés vár feleletre, melyeknek megoldása nem csak a tudománynak hanem az iparnak is kétségtelenül nagy hasznot foghat hozni.

Szerkesztőségi rovat.

Elháríthatlan akadályok folytán a „Vegyteni Lapok“ V-ik kötetének (1887 évi folyam) kiadását, csak Julius hóval kezdhettük meg. Azon leszünk, hogy a többi füzetek annál gyorsabb egymásutánban jelenhessenek meg, s e kötet is a rendes időben befejezést nyerjen.

Fölkérjük tisztelt előfizetőinket, hogy az előfizetést ez évfolyamra megújítani, — a mennyiben pedig a múlt évfolyamért az előfizetést még be nem küldötték volna, az e hó folyamán postai megbízással megküldendő előfizetési bér-czákat kiváltani — szíveskedjenek.
