

PHYSIKAI-CHEMIAI MÉRŐMÓDSZEREK

IRTA:

BUCHBÖCK GUSZTÁV

✻ A MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT ✻
XXI—XXII. ÉVFOLYAMÁNAK MELLÉKLETE

211 RAJZZAL



BUDAPEST

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT KIADÁSA

(Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16)

1922

PHYSIKAI-CHEMIAI
MÉRŐMÓDSZEREK

BUCHBÖCK GUSZTÁV

NYELV-ÉS IRODALMTUDOMÁNYI TUDOMÁNYOS
KÖNYVTÁR

ELŐSZÓ.

Emunkával első sorban azon egyetemi vagy főiskolai hallgatóknak, kik a physikai chemia fontosabb módszereit gyakorlatilag elsajátítani óhajtják, vezérfonalat kívántam nyújtani, melyben úgy a mérés kiviteléhez szükséges útmutatásokat, mint a módszer megértéséhez szükséges fogalmak és törvények ismertetését megtalálják. Azzal, hogy physikai-chemiai practicum célján és keretén kívül eső mérő-módszerekről is igyekeztem legalább tájékoztatóan megemlékezni, azoknak is kívántam szolgálatot tenni, kik e módszerek egyikének-másikának vizsgálataiknál hasznát vehetik, de a physikai chemiával szakszerűen nem foglalkozván, e módszerek alkalmazásában kellő jártassággal nem rendelkeznek. Minthogy hazai irodalmunkban különböző igényeket kielégítő ilyenmű szakmunkákkal még nem rendelkezünk, úgy vélttem, hogy a didaktikai és a gyakorlati szempontot egyesítő munka az első szükségletnek legjobban megfelel.

A radioaktivitás mérőmódszereinek ismertetését mellőztem, mert kívánatosnak tartom, hogy ezek megírására e munka szerzőjénél illetékesebb szakférfiú vállalkozzék. A photochemia rendszeres tárgyalásától is elállottam, mert e téren a kívánatos tapasztalatokkal nem rendelkezem s az ilyenmű vizsgálatok különben is a szaktársaknak csak egy kisebb csoportját érdeklik.

E könyv megírásánál kitünő külföldi szakmunkákra támaszkodhattam, melyekre több helyen hivatkoztam is. Ilyenek, hogy csak a fontosabbakat említsem, Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, III. kiadás (1910), W. A. Roth, Phys.-chem. Übungen, II. kiadás (1916), Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, XII. kiadás (1914), Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. kiadás (1916), K. Arndt, Handb. d. phys.-chem. Technik (1915) cz. ismert munkái és A. Stähler, Handb. d. Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie cz., 5 kötetre tervezett kézikönyve. A rajzok egy része is e munkákból, valamint Müller-

Pouillet physikai tankönyvéből és külföldi czégek árjegyzékéből véte-
tett, az eredeti rajzok túlnyomó részét Fésűs Imre okl. gépészmérnök
úr készítette.

A munka a Magyar Chemiai Folyóirat 1915-iki és 1916-iki évfolya-
mának mellékletéül volt szánva, befejező ívei azonban közbejött akadá-
lyok miatt csak elkésve, most jelenhettek meg. Ezért a Folyóirat elő-
fizetőinek elnézését kérem.

A kézirat jelentékeny részét kérésemre Winkler Lajos egyetemi
tanár úr volt szíves elolvasni és sok helyen becses tanácsaival támogatott.
Fogadja érte e helyen is köszönetemet.

Budapest, 1921 november havában.

Buchböck Gusztáv.

TARTALOM.

	Lap
A tömeg	1
<i>Általános megjegyzések a mérésről. A mérleg és használata</i>	1
<i>Léghijas térre való reductio és egyéb javítások (correctiók)</i>	10
Hosszúság-, felület- és térfogatmérés	18
<i>Hosszúságmérés</i>	18
<i>Felület és térfogatmérés</i>	24
<i>Példák</i>	25
A hőmérséklet mérése. Thermostatok	29
A hőmérséklet fogalma	29
<i>Folyadék hőmérők</i>	30
<i>A hőmérséklet szabályozása. Thermostatok</i>	36
A nyomás mérése	49
<i>Manometerek</i>	49
<i>A barometer</i>	54
A sűrűség	57
<i>Általános megjegyzések</i>	57
1. Folyadékok sűrűségének meghatározása	60
<i>a) Pyknometerrel 60. b) Archimedes elve alapján 61. c) Araometerrel 64.</i>	
2. Szilárd testek sűrűségének meghatározása	64
<i>a) Pyknometerrel 64. b) A lebegésen alapuló módszer 65.</i>	
3. Gázok sűrűségének meghatározása	65
<i>A gáztörvény. Absolut és viszonylagos sűrűség 65. Szokásos eljárás a gázok sűrűségének közelítő meghatározására 69.</i>	
4. Gőzök sűrűségének meghatározása	71
<i>a) Winkler Lajos módszere 72. b) Meyer Victor módszere 74.</i>	
A molekulasúly meghatározása	76
<i>Általános megjegyzések</i>	76
<i>Gázok molekulasúlya</i>	77
<i>Oldott testek molekulasúlya</i>	78
<i>A fagyáspontcsökkenés módszere</i>	80

	Lap
a) A hőmérő hibái 86. b) A környezet (fürdő) hőmérsékletének hatása 87.	
<i>A forráspontemelkedés módszere</i>	91
<i>Homogen folyadékok molekulásúlya</i>	96
Physikai egyensúlyok	102
<i>Olvadáspont</i>	102
<i>Az átváltozás hőmérséklete</i>	104
a) Thermikus módszer 107. b) Dilatometeres módszer 109.	
<i>Gőznyomás és forráspont</i>	110
A tensio meghatározása 111. A forráspont meghatározása 114.	
<i>Oldékonyság</i>	116
Folyadék és gáz egyensúlya 119. Cseppfolyós phasisok egyensúlya 125.	
Szilárd anyagok és folyadékok egyensúlya 126.	
Belső súrlódás	133
Diffusio	135
Calorimetriás mérések	141
<i>Fajhő</i>	152
<i>Olvadáshő</i>	156
<i>Oldáshő (hígítás- és elegyítéshő)</i>	157
<i>Párolgáshő</i>	160
<i>Chemiai változások reactionhője</i>	163
<i>Égéshő</i>	164
<i>Jégc calorimeter</i>	168
Optikai mérések	170
<i>A fény törése</i>	170
Pulfrich refractometere 173. A Zeiss-féle merülő refractometer 181.	
Az interferometer 184.	
<i>Spectrumanalysis</i>	188
<i>Polariméteres mérések</i>	190
<i>A fény sugárzása</i>	198
<i>Fényabsorptio</i>	204
Elektromos mérések	211
<i>Alapfogalmak</i>	211
<i>Gyakrabban használt segédeszközök</i>	218
Áramforrások 218. Normal elemek 219. Szorítók, kapcsolók, ellenállások 222.	
Árammérők; coulometerek 230. Feszültségmérők 242.	
<i>Feszültségkülönbségek mérése</i>	246
Általános tudnivalók 246. Galván-elemek elektromotoros ereje 246. Elektrod-potentialok 257. Folyadékpotentialok 262. Az elektrodok előállítása 263.	
Feszültségkülönbségek kísérleti meghatározása 268. Galvánelemek elektromotoros erejének mérése 268. Ampèremeter és voltmeter osztályzatának hitelesítése 273. Polarizatio és annak meghatározása 274. A hőmérséklet mérése thermocellemmel 282.	

Az ellenállás (vezetőképesség) mérése	
<i>Általános megjegyzések 289. Fémes vezetők ellenállásának kísérleti meghatározása 291. Wheatstone híd-módszere 291. Mérődrót calibrálása ellenállássorozattal 295. Mérődrót calibrálása Schuller módszere szerint 296. A Wheatstone-féle módszer pontossága 300. Thomson híd-módszere 304. Kohlrausch különbözeti módszere 306. A compensációs módszer 309. A hőmérséklet mérése az ellenálláshőmérővel 310. Galvanometer (ampéremeter, voltmeter) ellenállásának meghatározása 316. Elektrolitek ellenállásának (vezetőképességének) meghatározása 316. A vezetőképesség meghatározásának néhány alkalmazása 327. Elektrolitek dissociatioállandójának meghatározása 329. Savak basicitásának meghatározása 331. Kevésbé oldódó sók oldékonyságának meghatározása 331. Savak és bázisok titrálása a vezetőképesség mérése alapján 333. Galvánelem belső ellenállásának meghatározása 333.</i>	
Átviteli szám és ionmozgékonyosság	334
<i>Hittorff módszere 335. Az ionok elmozdulásának közvetlen megfigyelésén alapuló módszerek 342.</i>	
Dielektromos állandó	342
Chemiai statika és kinetika	350
Chemiai statika	350
<i>Alapfogalmak és általános tudnivalók 350. Nernst hőtétele 354. Egyensúlyok kísérleti meghatározása 360. Folyékony rendszerek 360. Gázalakú rendszerek 363. Heterogen rendszerek 364.</i>	
Chemiai kinetika	364
<i>Alapfogalmak és általános tudnivalók 364. A reactiosebesség kísérleti meghatározása 371.</i>	

Táblázatok.

1. Sárgarézsúlyokkal mért S sűrűségű tömeg reduciója léghijas térre	I
2. Vizzel, vagy higanynyal calibrált üvegedény térfogata	II
3. Meniscuscorrectio 20 ^o -on	III
4. Higanyos hőmérők kiálló higanyfonala esetén alkalmazandó hőmérsékletcorrectio	IV a, b, c
5. Üveg-, vagy sárgarézosztályzaton leolvasott higanyoszlop reduciója 0 ^o -ra	V
6. A víz sűrűsége	VI
7. A víz tensiója	VII
8. Száraz gáz térfogatának reduciója 0 ^o -ra és 760 mm-re	VIII
9. Vizgőzzel telített gáz térfogatának reduciója 0 ^o -ra és 760 mm-re	IX
10. Néhány elektrodolyamat normal potentialja	X, X a
11. O b a c h táblázata a W h e a t s t o n e - féle híd használatához ($\frac{a}{1000-a}$ értéke)	XI, XI a
12. Néhány ion mozgékonyága (aequ. vezetőképessége) és végtelen hígítású oldatban, 18 C ^o -on és hőmérsékleti együtthatója c 18 C ^o -on	XII

Helyreigazítások.

63. l., 1. sor alulról *súly* helyett olv. *súlyok*.
 69. l., 5. sor felülről a) jelzés elmarad.
 72. l., 16. sor felülről *a levegővel telt és az ismert sűrűségű gázzal vagy gőzzel telt* helyett olv. *az ismert sűrűségű gázzal vagy gőzzel telt és a levegővel telt*.
 74. l., 2. sor alulról Wiener Gyula helyett olv. Wiener Jenő.
 110. l., 8. sor alulról Van t'Hoff helyett olv. Van't Hoff.
 152. l., 12. sor felülről *a hőmérséklet szerinti differenciálása útján* helyett olv. *és a hőmérsékletköz szorzatának a hőmérsékletköz szerinti differenciálása útján*.
 158. l., 17. sor felülről $lc_2 - lc_1$ helyett olv. $lc_1 - lc_2$.
 258. l., 9. sor felülről $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} l[H\cdot]^4$ helyett olv. $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} l[H\cdot]^4 |SO_4''|$.

Pótlások.

290. laphoz, 18. sor felülről. Tubandt újabban kimutatta [Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 358 (1920)], hogy az ezüstsulfidnak 179° fölött stabilis módosulata csak elektrolytosan, a 179° alatt stabilis módosulat azonban egyidejűleg elektrolytosan és fémesen vezet; a pozitív elektromosságot az ezüst-ionok, a negatívot a szabad elektronok szállítják.
 146. laphoz, 15. sor felülről és 165. laphoz, 12. sor alulról. A caloriméterrészek vízértékének elektromos energiával való meghatározására E. Cohen és A. L. Th. Moesveld ír le [Zeitschr. f. phys. Chemie 95, 305 (1920)] alkalmas ellenállást és mérő eljárást. Ugyanezen értekezésben oldatok fajhőjének igen szabatos mérésére alkalmas adiabatikus calorimetriás módszert ismertetnek.

A tömeg.

Általános megjegyzések a mérésről. A mérleg és használata.

A tömeg egysége a *gramm* (*g*), amely ezredrésze a *Sèvres*-ben (*Paris* mellett), a „Bureau international des poids et mesures“ pavillonjában őrzött, platina és 10% iridium ötvözetéből készült kilogramm-etalonnak (prototype international de kilogramme).¹ A nevezett egységgel 1 cm^3 , pontosabban $1\cdot000027\text{ cm}^3$ 4 C^0 hőmérsékletű víz tömege egyenlő. Valamely test tömegét *n g*-nak mondjuk, ha az az imént megállapított egységnél *n*-szer nagyobb. Minden méréskor azt keressük, hányszor tartalmazza a mérendő mennyiség az egységül elfogadott mennyiséget; a mérőszám tehát két egynemű mennyiség viszonya.

A tömegek helyett összehasonlíthatjuk az azokkal arányos erőket is, amelyekkel a tömegeket a föld adott helyén a föld vonzza. Azt az erőt, amelylyel valamely test *léghíjas térben* a földhöz közeledni törekszik, az illető test *nehézségének* nevezzük. *Két test tömege úgy viszonylik egymáshoz, mint a föld ugyanazon helyén mért nehézségeik.*

Két test nehézségének² és így tömegének összehasonlítására is a *mérleget* használjuk, amely szokásos alakjában kétkarú és pedig igen közelítőleg egyenlőkarú emelő. Úgy a mérleg rúdja, mint az arra fel-függesztett csészék achátlapokon nyugvó, gondosan csiszolt aczélelékre

¹ Valamely physikai mennyiség (tömeg, hosszúság, elektromos erő, ellenállás, stb.) etalonján olyan testet, vagy kísérletileg megvalósítható és mérésre alkalmas berendezést értünk, amely e mennyiség egységének, vagy az egység szabatosan ismert többszörösének reprodukciójára és ez alapon az illető physikai mennyiségnek összehasonlítás útján való pontos mérésére alkalmas. Így a fentemlített kilogramm-prototype, valamint az azzal egyidejűleg ugyanazon a módon készült és egyes államoknak átengedett, az eredetivel $\pm 0\cdot0022\text{ mg}$ pontossággal összehasonlított másolatok tömeg-etalonok; az ugyancsak *Sèvres*-ben őrzött méter-prototype hosszúság-etalon, de hosszúság-etalonnak tekinthetjük pl. a cadmium-szinkép vörös vonalának hullámhosszát (λv) is, amelyet *M i c h e l s o n* a méter-prototype-pal összehasonlított ($1\text{ m} = 1553163\cdot6\lambda v$). Az elektromotoros erő etalonja lehet valamely jól meghatározott megfordítható galván-elem, pl. a *Weston*-féle elem, amelynek elektromotoros erejét pontosan ismerjük; az elektromos ellenállás etalonjaként használhatunk pontosan ismert ellenállású fémdrótot és így tovább.

² Helyesebben *súlyának*. Ez utóbbinak értelmezését lásd az 5. lapon.

támaszkodnak; a desarretált, szabadon lengő mérleg rúdjának lengéseit a rúdra szerelt nyelvnek osztályzaton észlelhető elmozdulásaiból ítéljük meg. A mérleget talapzatának csavarjaival mindenekelőtt vízszintesre állítjuk, amit a mérlegre szerelt függőóonnal ellenőrzünk, majd desarretáljuk és lengéseit megfigyeljük. A surlódás okozta csillapodás folytán az egyensúlyhelyzet körül végzett jobb- és baloldali kilengések nem teljesen egyenlők, hanem állandóan kisebbednek; ennél fogva egy jobb- és egy baloldali kilengés középértéke nem adja meg szabatosan a mérleg egyensúlyi helyzetét. A csillapodás befolyását kiküszöbölhetjük, ha egy baloldali kilengést az azt megelőző és követő jobboldali kilengés középértékével hasonlítunk össze. A kettőnek középértéke adja a mérleg egyensúlyi helyzetét; czélszerű, hogy ez közelítőleg az osztályzat közepére essék. Nagyobb eltérés esetén a mérleget a rúdjának közepén alkalmazott kis zászló elfordításával, vagy az ugyanott, esetleg a rúd végén erre a célra szolgáló csavarható kis futósúlylyal úgy állíthatjuk be, hogy egyensúlyhelyzete közelítőleg az osztályzat közepének feleljen meg. Az egyensúlyi helyzetet pontosan az osztályzat közepére beállítani, mint az alábbiakból ki fog tűnni, nem szükséges. A mérleget rázkódtatásoktól és laboratóriumi gázoktól, továbbá a közvetlen napfénytől vagy a kályha sugárzó melegétől védett helyen, czélszerűen falbaépített állványokon állítjuk föl. A mérendő tárgyat a bal, a súlyokat a jobb csészére rakjuk; úgy a súlyok felrakását, mint azok eltávolítását csak a mérleg arretálása után végezzük. Az arretálás, valamint a desarretálás lassan, a mérleg megrázkódtatása nélkül történjék; a lengések észlelésekor a mérlegszekrény zárva legyen. A mérendő test hőmérsékletének nem szabad a mérlegétől különböznie; a mérést szükség esetén negyed-, vagy félóránként megismételjük és állandó súly eléréséig folytatjuk. A mérendő tárgyat, különösen azonban a súlyokat nem pusztá kézzel, hanem mindig fogóval fogjuk meg. A csészére tett súlyok összegét a súlyszekrényből hiányzó súlyok összegével ellenőrizzük.

A mérés módja attól a pontosságtól függ, amelyet el akarunk érni. A tömeget általánosságban pontosabban mérhetjük, mint a legtöbb egyéb fizikai mennyiséget. Így pl. 100 g tömeget jobbfajta analitikai mérlegen nehézség nélkül 0.1 mg-ig mérhetünk, ami a mért mennyiség 0.0001 százalékának felel meg. Ilyen pontosságra csak igen ritkán van szükség, mert a súlymérésekből és másfajta mérésekből levezetett valamely eredmény ez utóbbiaknak többnyire jóval nagyobb, elkerülhetetlen kísérleti hibáinál fogva gyakran 1, esetleg több százalékig bizonytalan lehet, sőt legtöbbször maga a mérendő tárgy sincsen elkerülhetetlen szennyezéseinel, vagy más okoknál fogva annyira definiálva, hogy tömegének ilyen nagy pontossággal való meghatározása indokolt volna. Általános szabályként elfogadhatjuk, hogy olyan esetekben, mikor valamely mennyi-

ség számértékét különféle, nem egyenlő szabatsósággal mérhető physikai állandók észlelésének adataiból kell levezetni, az egyes physikai állandók meghatározását oly pontossággal eszközöljük, hogy a szabatosabban mérhető hibájából eredő befolyás kisebb, pl. ötödrésze, vagy tizedrésze legyen a legkevésbé pontosan mérhető hibájának befolyásánál. Ha pedig az egyes méréseket közel egyforma pontossággal végezhetjük, akkor az eredménytől megkivánt pontosság szabja meg azt, hogy az egyes méréseket milyen gondosan kell eszközölnünk. Valamely vizsgálat megkezdése előtt ennél fogva elsősorban az egyes méréseknél elkövethető hibákról, továbbá ezeknek az eredményre gyakorolt befolyásáról kell tájékozódunk. A követendő eljárást gyakorlati példa kapcsán mutatjuk be.

Tegyük fel, hogy 1 liter olyan $1/10$ normal ezüstnitrát-oldatot kívánunk készíteni, amelynek összetétele 0.1% -ig pontos. A mérendő mennyiségek ez esetben: az oldandó ezüstnitrát súlya: p és az oldat térfogata: v . Az ezüstnitrát molekulásúlya 169.89 lévén, $p = 16.989$ g; $v = 1000$ cm^3 . A helyes összetételű oldat ennél fogva cm^3 -enként 0.016989 g ezüstnitrátot tartalmaz. Jelöljük az 1 cm^3 -ben foglalt anyag mennyiségét általánosságban c -vel, akkor

$$c = \frac{p}{v}.$$

c megengedett legnagyobb hibája 0.1% , vagyis értékének $1/1000$ -edrésze; a megengedett szélső értékek tehát

$$c \pm 1/1000 c = c (1 \pm 1/1000).$$

Ha a p mérésekor elkövetett hibát $\pm \Delta p$ -vel, v hibáját $\pm \Delta v$ -vel jelöljük, akkor

$$\begin{aligned} c (1 \pm 1/1000) &= \frac{p \pm \Delta p}{v \pm \Delta v} = \frac{p}{v} \cdot \frac{1 \pm \frac{\Delta p}{p}}{1 \pm \frac{\Delta v}{v}} \approx \\ &\approx \frac{p}{v} \left(1 \pm \frac{\Delta p}{p} \mp \frac{\Delta v}{v} \right), \end{aligned}$$

¹ E helyen czélszerű néhány szabálylyal megismerkednünk, amelyeket számításokban gyakran alkalmazunk.

Ha α az 1-hez viszonyítva kicsiny mennyiség, akkor a Newton binomiális tétele szerint kifejtett teljes összeg

$$(1 \pm \alpha)^n = 1 \pm n\alpha + \frac{n(n-1)}{1.2} \alpha^2 \pm \frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3} \alpha^3 + \dots$$

helyett elegendő annak első két tagját

$$(1 \pm \alpha)^n \approx 1 \pm n\alpha$$

írni, mert az α magasabb hatványait tartalmazó tagokat $n\alpha$ mellett elhanyagolhatjuk. Az \approx jel azt mondja, hogy ez a két kifejezés *közelítőleg* egyenlő. Ha pl. $\alpha = 0.001$, akkor α^2 csak 0.000001 , stb. Ha pl. α a vonalas kiterjedés együtthatóját jelenti, akkor

hol $\frac{\Delta p}{p}$, illetőleg $\frac{\Delta v}{v}$ a p , illetőleg v lemerésekor elkövetett *viszonylagos* hibát jelentik.

Ez egyenletből a következőket olvashatjuk ki:

1. Ha Δp és Δv egyező jelű, vagyis, ha mind p -t, mint v -t kelletnél nagyobbnek, vagy kisebbnek mértük, akkor a $\frac{p}{v} = c$ hányados viszonylagos hibája egyenlő a p és v viszonylagos hibáinak különbségével.

2. Ha Δp és Δv különböző jelű, vagyis ha a p és v közül az egyiket kelletnél nagyobbnek, a másikat kelletnél kisebbnek mértük, akkor a $\frac{p}{v} = c$ hányados viszonylagos hibája egyenlő a p és v viszonylagos hibáinak összegével.

Ha ez utóbbi *kedvezőtlen* esetet tételezzük föl — az eredmény lehetséges hibájának megítélésekor mindig ezt az esetet kell szem előtt tartanunk — és azt kívánjuk, hogy a c viszonylagos hibája $1/1000$ -nél kisebb legyen, akkor tehát arra kell törekednünk, hogy $\frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta v}{v} < 1/1000$ legyen. E követelésnek eleget tehetünk pl. olymódon, ha úgy p -t, mint v -t egyenkint legalább $1/2000$ pontossággal mérjük, azaz arra ügyelünk, hogy a mérés hibái a következő határokon belül maradjanak:

$$p = 16.989 \pm 0.008 \text{ g és } v = 1000 \pm 0.5 \text{ cm}^3.$$

1^0 -kal való fölmelegítéskor a koczkalakú test élhossza $1 : 1 + \alpha$ arányban, térfogata tehát $1^3 : (1 + \alpha)^3$, vagy a fentebbi szabály értelmében $1 : 1 + 3\alpha$ arányban növekedik. A *köbös kiterjedés együththatója* eszerint a *vonalsnak közelítőleg háromszorosa*.

Hasonlóan írhatjuk

$$(1 \pm \alpha)^{1/n} = \sqrt[n]{1 \pm \alpha} \approx 1 \pm \frac{\alpha}{n}$$

és

$$(1 \pm \alpha)^{-1} = \frac{1}{1 \pm \alpha} \approx 1 \mp \alpha.$$

Ha $\alpha, \beta, \gamma \dots$ az 1-hez viszonyítva kicsiny számok, akkor szorzatukat az egyes számok mellett elhanyagolhatjuk, vagyis írhatjuk:

$$(1 \pm \alpha)(1 \pm \beta)(1 \pm \gamma) \dots \approx 1 \pm \alpha \pm \beta \pm \gamma \pm \dots$$

vagy

$$\frac{(1 \pm \alpha)(1 \pm \beta)}{1 \pm \gamma} \approx (1 \pm \alpha)(1 \pm \beta)(1 \mp \gamma) \approx 1 \pm \alpha \pm \beta \mp \gamma.$$

Ha az x_1 és x_2 igen közelítőleg egyenlő mennyiségek, úgy, hogy $x_1 - x_2 = \alpha$ az x_1 -hez viszonyítva kicsiny szám, akkor írhatjuk:

$$\sqrt{x_1 x_2} \approx \frac{1}{2} (x_1 + x_2),$$

$$\begin{aligned} \text{mert } \sqrt{x_1 x_2} &= \sqrt{x_1 (x_1 - \alpha)} = \sqrt{x_1^2 \left(1 - \frac{\alpha}{x_1}\right)} = x_1 \sqrt{1 - \frac{\alpha}{x_1}} \approx x_1 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha}{x_1}\right) \approx \\ &\approx \frac{2x_1 - \alpha}{2} \approx \frac{x_1 + (x_1 - \alpha)}{2} \approx \frac{x_1 + x_2}{2}. \end{aligned}$$

A mérés közvetlen hibáin kívül azonban legtöbbször, így ebben az esetben is, az eredményre más tényezők is lehetnek hatással, amelyeket gondosan figyelembe kell vennünk, ha a kívánt pontosságot csakugyan el akarjuk érni. Ilyen tényezők elhanyagolásából, vagy nem kellő ismeretéből magyarázhatjuk azt a körülményt, hogy különböző szerzőknek ugyanazokra a mennyiségekre vonatkozó mérései különböző módszerek alkalmazása esetén gyakran sokkal nagyobb mértékben térnek el egymástól, mint amekkorák az illető szerzőktől föltételezett látszólagos kísérleti hibák. Így minden súlyméréskor figyelembe kell vennünk azt a körülményt, hogy a mérést nem léghijas térben, hanem levegőben végezzük. A mérlegkarra ható erő ez okból nem a csészére helyezett test *nehézsége*, hanem annak *súlya*, azaz a *test és a helyéből kiszorított levegő nehézségeinek különbsége*. A fent említett példa esetében tehát föl kell vetnünk azt a kérdést, hogy mekkora az a hiba, amelyet e körülmény figyelmen kívül hagyásával elkövetünk. A 11. lapon adott képlettel kiszámíthatjuk, hogy a sárgarézszúlyokkal mért $16\cdot989$ g ezüstnitrát tényleges nehézsége $0\cdot0024$ g-mal nagyobb ennél az értéknél; e hibaforrás tekintetbevételével az ezüstnitrátból lemérendő mennyiség $p = 16\cdot9866 \pm 0\cdot008$ g, vagy kikerekítve $p = 16\cdot987 \pm 0\cdot008$ g. Meg kell továbbá gondolnunk, hogy a hőmérséklettel az oldatok térfogata és így azok koncentrációja is változik; a hőmérséklet befolyását tehát ismernünk kell, ha adott hőmérsékleten készült oldatot más hőmérsékleten is használni kívánunk, illetőleg, ha tudni kívánjuk, hogy az adott hőmérsékleten készült oldatot milyen hőmérsékleti határokon belül tekinthetjük helyes összetételűnek. A víz térfogata (és közelítőleg a vizes oldatoké is) 18°C körül fokonként mintegy $0\cdot00017$ -edrészszel, 1000 cm^3 oldaté tehát $0\cdot17\text{ cm}^3$ -rel változik. Ez a hőmérséklet okozta hatás a fentebb elfogadott, megengedhető legnagyobb eltéréshez ($\pm 0\cdot5\text{ cm}^3$) viszonyítva, elég jelentékeny, amennyiben már $\pm \frac{0\cdot5}{0\cdot17} = \pm 3^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletváltozás az oldat koncentrációját $\pm 0\cdot05\%$ -kal megváltoztathatja. A fenti $\pm 0\cdot5\text{ cm}^3$ térfogathiba tehát csak abban az esetben engedhető meg, ha a hőmérsékletet az oldat használatakor állandónak tekinthetjük. Ha a hőmérséklet néhány fokkal megváltozhatik, akkor vagy az oldat térfogatát, vagy az ezüstnitrát súlyát a fent megállapítottnál pontosabban kell mérnünk. Nem járna pl. nehézséggel olyan $\frac{1}{10}$ normal ezüstnitrát-oldat készítése sem, amelynek titerét $\pm 5^\circ\text{C}$ -on belül $0\cdot1\%$ -ig pontosnak tekinthetjük. E célból csak arra kell törekednünk, hogy a hőmérséklet változásából eredő hiba ($5 \times 0\cdot00017 = 0\cdot00085$), továbbá a térfogat észlelésekor, a lombik calibrálásakor és az ezüstnitrát lemérésekor elkövetett hibák összege az $\frac{1}{1000}$ -et meg ne haladja, vagyis, hogy az utóbbi hibák összege $0\cdot001 - 0\cdot00085 = 0\cdot00015$ -nél nagyobb ne legyen. Ha pl. az ezüst-

nitratot 1 mg pontossággal mérjük, úgy, hogy annak léghijas térre redukált súlya $p: 16.989 \pm 0.001$ g legyen, ami $\frac{1}{16989} = 0.00006$ legnagyobb hibának felel meg: akkor a v érték megengedhető maximalis hibája (a lombik kalibrálásának és a térfogat észlelésének hibája) $0.00015 - 0.00006 = 0.00009$, vagyis

$$v = 1000 \pm 0.09 \text{ cm}^3.$$

Mindeme megfontolások során természetesen föltételeztük, hogy tiszta ezüstnitratot és tiszta (chloridoktól mentes) vizet használunk, amely föltevésék jogosultságát szintén meg kell vizsgálnunk. A tárgyalt példából láthatjuk, hogy milyen körültekintéssel kell még aránylag egyszerű feladatok esetében is eljárunk, ha a kívánt pontosságot csakugyan el akarjuk érni. A czélt így sem érjük el minden esetben biztosan, mert mindig megvan a lehetősége annak, hogy egyes hibaforrásokat figyelmen kívül hagyunk. Míg az ú. n. *esetleges* észlelési hibákat, amelyeket részben a megfigyelést végző érzékszerveink, vagy a használt eszközök tökéletlensége, részben pedig a mérés pontosságát hátrányosan befolyásoló és teljesen ki nem zárható, gyakran közelebbről meg sem határozható némely zavaró hatások (elkerülhetetlen hőmérséklet-, vagy nyomásingadozások, stb.) folytán törvényszerűség nélkül hol az egyik, hol az ellenkező értelemben elkövetünk, a mérések számának szaporításával bizonyos határig csökkenthetjük, ha az egyes mérések adatai helyett végleges értékül azok középértékét fogadjuk el,¹ addig az ismeretlen

¹ Ha ugyanazt a mennyiséget megegyező körülmények között ismételten mérjük, akkor e mennyiség legvalószínűbb értékének az egyes mérések középértékét tekintjük. Az egyes mérések adatainak a középértéktől való eltérése — az egyes mérések hibája — hol pozitív, hol negatív; a méréshibák négyzeteinek összege ez esetben — ha t. i. hibának a középértéktől való eltérést tekintjük — minimum.

Jelöljük az egyes mérések hibáját $\delta_1, \delta_2 \dots \delta_n$ -nel, ahol egyes δ értékek negatív számok; a $\delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_n^2$ összeg pedig legyen $\Sigma \delta_i^2$, akkor nagyobb-számú mérés esetén az egyes mérések középhibája

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \delta_i^2}{n-1}},$$

a mérések középértékének középhibája pedig

$$\Delta = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \delta_i^2}{n(n-1)}} = \frac{\delta}{\sqrt{n}}.$$

A középhiba $\frac{2}{3}$ -adrészét valószínű hibának nevezzük.

Az így megállapított hiba csak az *esetleges* hibák nagyságának, tehát az alkalmazott mérőeljárás megbízhatóságának mértéke lehet és nem tájékoztat arról, hogy az eredmény valóban mennyire pontos, mert e kérdés eldöntésére, mint láttuk, valamennyi hibaforrás ismerete szükséges.

A mérésekből levezetett eredmény számértékét *annyi számjeggyel írjuk, hogy*

hibaforrásoknak a mérés eredményére gyakorolt hatását pusztán a mérések számának szaporításával nem küszöbölhetjük ki. Az ilyen *rendszeres* vagy *módszeres hibákkal* szemben csak az nyújthat némi biztosítékot, ha a különböző eredetű vizsgálandó anyaggal, különböző módszerek alkalmazásával talált eredmények a mérés közvetlen hibáinak határain belül megegyeznek. Viszont az így megállapított adatok között mutatkozó esetleges eltérésekből figyelembe nem vett hibaforrásokra következtetünk. Az egyes mérések megengedhető, vagy elkerülhetetlen hibáiról való előzetes tájékozódás igen fontos; nemcsak azért, mert ez főlegesen munkától kimélíhet meg, mert hiszen minden mérést már időmegtakarítás szempontjából is csak azzal a pontossággal végzünk, amelyre csakugyan

az utolsó előtti még biztos legyen; az utolsó számjegy néhány egységig bizonytalan lehet. Ha tehát pl. egy mérőlombik calibrálásakor annak térfogatát 5 mérés középértékeként $100 \cdot 104 \text{ cm}^3$ -nek találtuk és ennek az értéknek valószínű hibája $\pm 0 \cdot 023 \text{ cm}^3$ -nek adódott: akkor a lombik térfogatát $100 \cdot 10 \pm 0 \cdot 023 \text{ cm}^3$ -nek, vagy röviden $100 \cdot 10 \text{ cm}^3$ -nek írjuk, nem pedig $100 \cdot 1 \text{ cm}^3$ -nek, mert az említett szabály értelmében ez azt jelentené, hogy az érték néhány tized cm^3 -ig hibás lehet.

Ha a keresett mennyiség több, kísérletileg meghatározandó adatból számítás útján adódik, azaz ezeknek ismert alakú függvénye: akkor a keresett mennyiség valószínű hibáját az egyes megmért mennyiségek valószínű hibáiból kiszámíthatjuk. Legyenek az egyes kísérletileg meghatározandó mennyiségek a, b, c, \dots és a belőlük kiszámítandó eredmény $u = f(a, b, c, \dots)$, akkor az a, b, c, \dots mennyiségek $\delta a, \delta b, \delta c, \dots$ változásainak megfelelő függvényváltozás

$$\delta u = \frac{\partial f}{\partial a} \delta a + \frac{\partial f}{\partial b} \delta b + \frac{\partial f}{\partial c} \delta c + \dots$$

Ha $\delta a, \delta b, \delta c, \dots$ az a, b, c, \dots meghatározásakor elkövetett hibákat jelentik, akkor $\frac{\partial f}{\partial a} \delta a$ az eredménynek az a hibás meghatározásából származó részlethibája, stb., δu pedig e részlethibák összege. Miután az egyes meghatározások hibái $+$ vagy $-$ előjelűek lehetnek, az eredmény hibája a legkedvezőtlenebb esetben a részlethibák abszolút értékeinek összegével egyenlő, valószínű hibája pedig

$$\Delta u = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c} \Delta c\right)^2 + \dots}$$

Az eredmény *relatív* hibáját hasonló módon a függvény logaritmikus differenciálása útján kapjuk meg:

$$\frac{\delta u}{u} = \frac{\partial \ln f}{\partial a} \delta a + \frac{\partial \ln f}{\partial b} \delta b + \frac{\partial \ln f}{\partial c} \delta c + \dots;$$

ez érték 100-szorosa adja a viszonylagos hibát százalékokban. A legkedvezőtlenebb esetet szem előtt tartva, megint a részlethibák abszolút értékeinek összegét kell vennünk. Az eredmény valószínű viszonylagos hibája

$$\frac{\Delta u}{u} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial \ln f}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial b} \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial c} \Delta c\right)^2 + \dots}$$

A hibaszámításról részletesebb felvilágosítás és irodalom található Stähler, Kohlrusch és Ostwald-Luther kézikönyvében.

szükségünk van; hanem azért is, mert előirt pontosságú eredményt csak tervszerű és céltudatos eljárással érhetünk el.

Ez általános megjegyzések után térjünk vissza tárgyunkhoz. Nagyobb tömegek mérésére, illetőleg kisebb tömegeknek $1\text{ cg} - 5\text{ mg}$ pontossággal való meghatározására való a *táramérleg*; ezeket a mérlegeket $1-5\text{ kg}$ megterhelésig használhatjuk. Chemiai laboratóriumokba célszerűen olyanokat szerzünk be, amelyeknek serpenyőjén a használatos mérőlombikokat elhelyezhetjük. 5 kg -nál nagyobb tömegek mérésére egyenlőtlen karú mérlegek használatosak, amilyen a *tizedes mérleg* is. Kisebb, $100 - 200\text{ g}$ -nyi tömegeknek $1-0.1\text{ mg}$, esetleg még nagyobb pontossággal való meghatározása az *analitikai mérlegen* történik; ilyen mérlegek készülnek nagyobb, pl. 1 kg megterhelésre is. Az analitikai mérlegen csak az 1 cg -ig terjedő súlyokat rakjuk a csészére, a *cg* törtrészeinek megfelelő súlyok helyett egy 1 cg súlyú lovast az osztályzattal ellátott mérlegrúdon tolunk el. Az analitikai mérleg részletes leírásába, valamint a mérleg elméletének fejtegetésébe itt nem bocsátkozunk; ez utóbbi minden fizikai kézikönyvben megtalálható.¹

Csak röviden említjük meg az újabban különösen a kémiai mikroelemzésben használt *mikromérlegeket*, amelyek nagyon csekély, néhány *mg*-os tömegeknek pontos mérését teszik lehetővé. E mérlegek leghasználatosabb alakja a Nernst-Riesenfeld-féle torsiós mikromérleg, amelyet újabban Riesenfeld és Möller tökéletesítettek² és amelynél a mérleg rúdja vékony üvegszál, amely nem éken nyugszik, hanem igen vékony, kifeszített quarczfonálhoz van ragasztva. Ez a mérleg, amelynél a súlyok okozta kitérést tükörrel olvassuk le, 5 mg megterhelést bír el, érzékenysége pedig $3.3 \cdot 10^{-8}\text{ g}$.

Ha az analitikai mérlegen a méréskor csak olyan pontosságra törekszünk, aminőt az egyensúlyhelyzetnek durva megállapításával elérhetünk, akkor a lovast addig toljuk el, amíg a mérleg nyelve deszarretálaskor az osztályzat középvonalától jobbra és balra egyenlő mértékben csillapodva tér ki. Ha azonban a mérendő tömeget azzal a pontossággal kívánjuk meghatározni, amelyet a mérleg szerkezete megenged, akkor az ú. n. *lengés-eljáráshoz* folyamodunk. Ennél az eljárásnál a terheletlen mérleget deszarretáljuk, majd néhány, pl. három egymásra következő kilengést az osztályzaton, amely előtt a mérleg nyelve leng, pontosan megfigyelünk és az észlelést ugyanazon az oldalon fejezzük be, amelyen kezdtük. Az ugyanazon az oldalon tett észlelések középértékét kiszámítjuk, majd az így talált középértékeknek, illetőleg, ha csak 3 kilengést észleltünk, az egyik oldalra eső 2 kilengés középértékének és a

¹ Lásd pl. R h o r e r L. : Physika (1914) cz. tankönyvét, továbbá St ä h l e r, Arbeitsmethoden III. 1. Gewichts- u. Volumbestimmung című fejezetét.

² Zeitschr. f. Elektrochemie 21, 131 (1915).

másik oldali kilengésnek újból középpértékét vesszük. Ez utóbbi adja a terheletlen mérleg egyensúlyhelyzetét. Az osztályzat részeit czélszerűen nem a középvonaltól jobbra (+) és balra (—), mely esetben az előjelre kell tekintettel lennünk, hanem az osztályzat balvégétől jobbra (0—20-ig) számítjuk; az egyes osztályrészek törtrészeit pedig megbecsüljük.¹ Pl.

Kilengés :	Középpérték :	Egyensúlyhelyzet :
6·0 6·3	6·15	
13·5	13·50	9·83

Most a mérlegelendő tárgyat a bal csészére helyezzük, a jobb csészére pedig annyi súlyt teszünk, hogy a mérleg közelítőleg egyensúlyban legyen. A lovast ecélből a jobboldali mérlegkar valamely egész számú osztályzatára akasztjuk. Ennek megtörténtével az előbbihez hasonló módon meghatározzuk a mérleg egyensúlyhelyzetét. Aszerint, amint ez az egyensúlyhelyzet a terheletlen mérlegétől balra, vagy jobbra van, a lovast 1 *mg*-mal balra, vagy jobbra toljuk el és újból meghatározzuk az egyensúlyhelyzetét. A két egyensúlyhelyzet különbsége, amely az 1 *mg* okozta kitérésnek felel meg, a mérleg ú. n. *érzékenysége*; jó mérlegnél ez a megterheléssel csak kevéssé változik.² Legyen pl.

Megterhelés:	Kilengés:	Középpérték:	Egyensúlyhelyzet:	1 <i>mg</i> -nak megfelelő:
5·236 g	5·2 5·4	5·30		
	12·1	12·10	8·70	
5·235 „	10·8 11·0	10·90		4·35 o. r.
	15·2	15·20	13·05	

Miután az 5·235 *g*-mal terhelt mérleg egyensúlyhelyzete a 13·05 osztályzatnak, a terheletlen mérlegé a 9·83 osztályzatnak felel meg, a különb-

¹ A kilengések pontos észlelése érdekében az osztályzat elé nagyító lencsét helyezünk. Nagyon szabatos súlyméréskor az észlelést távcsővel végezzük.

² Hogy az érzékenység a megterheléstől független legyen, annak föltétele az, hogy a mérlegkar forgástengelye a két csésze forgástengelyével egy síkba essék és különböző megterheléskor is egy síkban maradjon. Ez utóbbi követelésnek csak teljesen merev mérlegkarok felelnek meg, amelyeket — miután ezeknek a mérleg érzékenysége érdekében könnyűeknek is kell lenniök — nem állíthatunk elő. Ezért minden mérleg érzékenysége a megterheléssel változik és pedig az esetben, ha a terheletlen mérlegnél a csészék felfüggesztésének forgástengelyei a mérlegrúd forgástengelyével egy síkba esnek, a megterheléssel csökkenik; ha a mérlegrúd forgástengelye a terheletlen mérlegnél valamivel lejjebb van, akkor az érzékenység a megterheléskor növekedik, majd bizonyos legnagyobb értéket elérve, a további megterheléskor csökkenik. Egyébként az érzékenység annál nagyobb, mennél közelebb esik a mérlegrúd tömegközéppontja a forgástengelyhez, amelylyel azonban nem szabad összeesnie, mert különben a mérlegnek nincsen határozott egyensúlyhelyzete. Hogy a tömegközéppont helyzetét és így a mérleg érzékenységét bizonyos határig megváltoztathassuk, a mérleg nyelve többnyire emelhető vagy sülyeszthető tolosúlylyal van ellátva.

ségnek, $13\cdot05 - 9\cdot83 = 3\cdot22$ osztályrésznek megfelelő súlyt a következő arányból számíthatjuk ki:

$$1 \text{ mg} : 4\cdot35 \text{ o. r.} = x \text{ mg} : 3\cdot22 \text{ o. r.}$$

$$x = 0\cdot74 \text{ mg}$$

A tárgy pontos súlya ennél fogva $5\cdot235 \text{ g} + 0\cdot74 \text{ mg} = 5\cdot23574 \text{ g}$, ahol az utolsó számjegy bizonytalan.

Az érzékenységnek a megterheléssel való változásáról tájékoztat e fejezet végén a súlysorozat calibrálását magyarázó példa. Ha valamely edényt üresen, majd anyaggal együtt kell mérnünk és csak az illető anyag pontos súlyára van szükségünk, akkor, amint azt könnyen beláthatjuk, a terheletlen mérleg egyensúlyhelyzete helyett elegendő az edénnyel és a megfelelő súlyokkal megterhelt mérleg egyensúlyhelyzetét ismernünk; egyébként az eljárás az imént leirthoz egészen hasonló. A mérleg érzékenységét célszerű egyszersmindenkorra különböző megterhelésekre meghatározni, ami azután a minden egyes esetben való külön meghatározást fölöslegessé teszi.

Századmilligrammokig való mérésnek természetesen csak akkor van értelme, ha mindazokat a hibaforrásokat, amelyek a közvetlen súlymérés hibáit meghaladó hibákat okozhatnak, kizárjuk. Mivel ez a legtöbb esetben alig lehetséges, csak ritkán lesz módunkban, valamely tömeget $0\cdot1 \text{ mg}$ -nál nagyobb abszolút pontossággal meghatározni. Egyik legközönségesebb hibaforrás az, hogy minden test többé-kevésbé higroszkopos. Az olyan testeket, amelyeknek súlya mérés közben a levegőn változik, zárt edényekben kell mérni; ez edényeket lehetőleg kicsinyeknek választjuk. Lehetőleg kicsiny edényeket használni már azért is célszerű, mert különösen az üvegedények felületükön a levegőből vízgőzt adsorbeálnak; az ebből származó súlyváltozás a felülettel arányos. Ezt a hibát oly módon csökkenthetjük, hogy a mérleg jobb csészéjére is, amelyre a súlyokat rakjuk, a mérendő edénnyel azonos anyagú és lehetőleg ugyanolyan méretű és felületű, valami csekéllyel kisebb súlyú edényt teszünk és csak a két edény súlykülönbségét egyenlítjük ki mérősúlyokkal. Ez az eljárás azért előnyös, mert így a levegő nedvességtartalmának ingadozásaiból származó hibákat jórészt kiküszöböljük. Ez különösen fontos olyankor, ha csekély sűrűségű anyagokat, pl. gázokat nagy edényekben kell mérnünk.

Léghijas térre való reductio és egyéb javítások (correctiók).

Már említettük, hogy a levegőben mért tömeg kisebb annál, amelyet léghijas térben való méréskor észlelnénk, mert a mérlegkarra csak a test és a helyéből kiszorított levegő nehézségeinek a különbsége hat.

Ha valamely test valódi tömege $M \text{ g}$ és sűrűsége S , térfogata tehát $V = \frac{M}{S} \text{ cm}^3$, akkor a helyéből kiszorított levegő tömege, miután

1 cm^3 közönséges hőmérsékletű, rendes nyomású és nedvességtartalmú levegő tömege átlag 0.00120 g, a következő értékkel egyenlő: $V \cdot 0.00120 = \frac{M}{S} \cdot 0.00120$ g. A test látszólagos tömege tehát $M - \frac{M}{S} \cdot 0.00120 = M \left(1 - \frac{0.00120}{S}\right)$. E látszólagos tömeget ellensúlyozza a mérlegen a mérő súlyok látszólagos tömege. Ha a mérő súlyoknak a rajtuk megjelölt valódi tömege m g és sűrűségük σ , akkor térfogatuk $v = \frac{m}{\sigma} cm^3$ és az általuk kiszorított levegő tömege $\frac{m}{\sigma} \cdot 0.00120$ g. Látszólagos tömegük eszerint $m - \frac{m}{\sigma} \cdot 0.00120 = m \left(1 - \frac{0.00120}{\sigma}\right)$ g. A test látszólagos tömege egyenlő lévén a mérő súlyok látszólagos tömegével,

$$M \left(1 - \frac{0.00120}{S}\right) = m \left(1 - \frac{0.00120}{\sigma}\right)$$

és

$$M = m \frac{1 - \frac{0.00120}{\sigma}}{1 - \frac{0.00120}{S}}$$

vagy, ha $\frac{0.00120}{S}$ az 1-hez viszonyítva kicsiny érték (folyós és szilárd testeknél), egyszerűbben (l. 4. lap)

$$M = m \left(1 + \frac{0.00120}{S} - \frac{0.00120}{\sigma}\right) = m + m k,$$

ahol:

$$k = \frac{0.00120}{S} - \frac{0.00120}{\sigma}.$$

Ha a méréshez sárgarézsúlyokat használunk, akkor $\sigma = 8.4$. A levegő sűrűségét folyós és szilárd testek mérésekor mindig 0.00120 átlagos értékűnek vehetjük. A munka végén közölt 1. táblázatban sárgarézsúlyokkal mért, különböző sűrűségű anyagokra k értékét megtalálhatjuk.

Gázok pontos mérésekor a $\frac{0.00120}{S}$ tag aránylag nagy értéke miatt a tényleges hőmérsékletnek és nedvességtartalomnak megfelelő sűrűséget kell használnunk; ha ezt λ -val jelöljük, akkor a gáz látszólagos tömege $M - V \cdot \lambda$, ahol V a gáz térfogata, a súlyoké pedig $m \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma}\right)$, úgy, hogy a gáz valódi tömege:

$$M = m \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma}\right) + V \cdot \lambda.$$

A súlymérés szokásos módja a mérlegkarok egyenlőségét föltételezi. E föltételnek a jobb fajta analtikái mérlegek a gyakorlattól megkivánt mértékben többnyire eleget tesznek, úgy, hogy az ebből eredő hiba ritkán lesz nagyobb 0·01 % -nál. Ha csak viszonylagosan helyes mérésekről van szó, mint pl. valamely test kémiai elemzésekor, vagy a sűrűség meghatározásakor, stb., akkor az eredmény a mérlegkarok viszonyától független. Ha valamely test tömegének abszolút értékére van szükségünk, ha pl. bizonyos tömegű testből adott térfogatú oldatot kell készítenünk, akkor a mérlegkarok esetleges egyenlőtleniségétől a *Gauss-féle kettős méréssel* függetleníthetjük magunkat. Ez abban áll, hogy az illető m tömegű testet előbb a bal, majd a jobb csészén mérjük. Legyen az első esetben talált tömege m_1 , a másodikban m_2 , a bal mérlegkar hossza b , a jobbé j , akkor

$$m b = m_1 j \quad \text{és} \quad m j = m_2 b.$$

E két egyenletet egymással szorozva:

$$m^2 = m_1 m_2,$$

vagy:

$$m = \sqrt{m_1 m_2},$$

amely utóbbi kifejezés helyett nagy megközelítéssel írhatjuk (l. 4. lap):

$$m = \frac{1}{2} (m_1 + m_2).$$

A test valódi tömege tehát az így talált tömegek középértéke.

Nem egyenlő karú mérlegen a *helyettesítő eljárással* is tudunk helyesen mérni. E végből a mérendő testet segédsúlysorozat súlyaival, vagy más, tára gyanánt használt testtel, pl. tálaló gránáttal ellensúlyozzuk, az egyensúlyhelyzetet megfigyeljük és azután a testet a mérlegről levéve, helyébe annyi súlyt teszünk, hogy a mérleg egyensúlyhelyzete az előbbivel megegyezzen, illetőleg az új egyensúlyhelyzetből és a mérleg érzékenységből az előbbi egyensúlyhelyzetnek helyreállítására szükséges súlyt kiszámítjuk. Ez utóbbi — a léghijas térre való *reductio* után — közvetlenül adja a keresett tömeget.

Az eddigiekben hallgatólagosan föltételeztük továbbá, hogy a méréshez használt súlyok helyesek. Finom analtikái súlysorozatok csakugyan nagyon megbízhatók; ha azonban nagyon pontos méréseket kell végeznünk, a súlysorozat ellenőrzése kívánatos. A *súlysorozat calibrálásának* egyik igen alkalmas, *Richard*-tól származó módja a következő: A súlysorozat egyes darabjai legyenek rendre: 50, 20, 10, 10*, 5, 2, 1, 1*, 1**, 0·5, 0·2, 0·1, 0·1*, 0·05, 0·02, 0·01 és 0·01*. Az egyenlő névértékű súlyok megkülönböztetésére az 1 és 10 g-osak többnyire bevett csillaggal, a grammnál kisebb platinasúlyok különbözőképpen fölhajlított sarkokkal vannak ellátva. A calibráláshoz segédsúlysorozatra van szükségünk (amelynek nem kell helyesnek lennie) és egy harmadik centi-

grammosra, amelyet $0\cdot01^{**}$ -gyel fogunk jelölni.¹ Mindenekelőtt a $0\cdot01^{**}$ súlyt teszszük a jobb csészére, a segédsúlysorozat egy cg -ját és egy $5\ mg$ -ost (vagy körülbelül ilyen súlyú fémdrótot) a bal csészére, a lovast pedig a mérlegkar jobb oldalának közepére és a lengéseket megfigyelve, pontosan meghatározzuk a mérleg egyensúlyhelyzetét. Azután a $0\cdot01^{**}$ súlyt a $0\cdot01$ súlylyal helyettesítjük; újból meghatározzuk az egyensúlyhelyzetet, majd a lovast $1\ mg$ -mal eltolva, az érzékenységet és ebből a lovasnak azt a helyzetét számítjuk ki, amelynél az egyensúlyhelyzet a $0\cdot01^{**}$ súlynál találttal megegyezik. A lovasnak mostani és a $0\cdot01^{**}$ súlynak megfelelő helyzete között lévő különbség adja a $0\cdot01^{**} - 0\cdot01 = \alpha$ különbséget. Ebből

$$0\cdot01 = 0\cdot01^{**} - \alpha.$$

Most a $0\cdot01$ -et $0\cdot01^{*}$ -gyel helyettesítjük és egészen úgy járunk el, mint az imént; az érzékenységet természetesen nem kell újból meghatároznunk. Így megkapjuk a $0\cdot01^{**} - 0\cdot01^{*} = \beta$ különbséget, amiből

$$0\cdot01^{*} = 0\cdot01^{**} - \beta.$$

A jobb csészére már most a két egycentigrammost, $0\cdot01^{**}$ -et és $0\cdot01$ -et teszszük, a bal csészére $2\ cg$ -ot a segédsúlysorozatból (az $5\ mg$ -ost a bal csészén mindvégig rajta hagyjuk) és a lovast a mérlegkar közepére helyezve, az egyensúlyhelyzetet megint meghatározzuk. Azután $0\cdot01^{**} + 0\cdot01$ -et $0\cdot02$ -vel helyettesítjük, megfigyeljük az egyensúlyhelyzetet és ennek az előbbivel való összehasonlítása útján, ismervé a mérleg érzékenységét, kiszámítjuk a $0\cdot01^{**} + 0\cdot01 - 0\cdot02 = \gamma$ különbséget. Mivel $0\cdot01 = 0\cdot01^{**} - \alpha$ -t már ismerjük, ebből következik

$$0\cdot02 = 2 \times 0\cdot01^{**} - \alpha - \gamma.$$

Hasonlóképpen hasonlíthatjuk most össze $0\cdot05$ súlyt a már ismeretes súlyokkal. E végből a jobb csészére a $0\cdot01 + 0\cdot01^{*} + 0\cdot01^{**} + 0\cdot02$ súlyokat, a bal csészére a segédsúlysorozat $0\cdot05$ súlyát teszszük, meghatározzuk az egyensúlyhelyzetet, majd a $0\cdot01 + 0\cdot01^{*} + 0\cdot01^{**} + 0\cdot02$ súlyokat a $0\cdot05$ súlylyal helyettesítjük és újból észleljük az egyensúlyhelyzetet. Ily módon megkapjuk a $0\cdot01 + 0\cdot01^{*} + 0\cdot01^{**} + 0\cdot02 - 0\cdot05 = \delta$ különbséget és ebből

$$0\cdot05 = 5 \times 0\cdot01^{**} - 2\alpha - \beta - \gamma - \delta.$$

Ez eljárás megismétlése útján minden következő súlydarabot a megelőzőkkel összehasonlíthatunk és így valamennyit a $0\cdot01^{**}$ -re, mint egységre vonatkoztathatjuk. Az így helyesbített súlyok viszonylag helyesek; abszolút értékük azonban esetleg jelentékenyen eltérhet névértéküktől. Ez

¹ A ** -gal jelölt centrigrammosnak választhatjuk pl. a segédsúlysorozat egyik centigrammját.

eltéréseknek a legkisebbre csökkentése céljából a következőképpen járhatunk el. Az egyes súlyokra talált kifejezések összege:

$$0.01 + 0.01^* + 0.01^{**} + 0.02 + 0.05 + \dots = 0.01^{**} - \alpha + \\ + 0.01^{**} - \beta + 0.01^{**} + 2 \cdot 0.01^{**} - \alpha - \gamma + 5 \cdot 0.01^{**} - \\ - 2\alpha - \beta - \gamma - \delta + \dots$$

vagyis, ha az összes eltérések összegét Σ -val jelöljük, ahol tehát

$$\Sigma = \alpha + \beta + \alpha + \gamma + 2\alpha + \beta + \gamma + \delta + \dots,$$

lesz

$$0.01 + 0.01^* + 0.01^{**} + 0.02 + \dots + 10 + 20 + 50 = \\ = 10100 \cdot 0.01^{**} - \Sigma = 10100 \left(0.01^{**} - \frac{\Sigma}{10100} \right).$$

Ha már most föltételezzük, hogy valamennyi súly összege helyes, vagyis, hogy az egyenlet bal oldala csakugyan 101 g, úgy

$$101 \text{ g} = 10100 \left(0.01^{**} - \frac{\Sigma}{10100} \right),$$

amiből

$$0.01^{**} = \frac{101}{10100} + \frac{\Sigma}{10100} \text{ g},$$

vagyis a 0.01^{**} súlydarab valódi súlya

$$0.01 + \frac{\Sigma}{10100} \text{ g},$$

a 0.01 súlydarabé tehát

$$0.01 + \frac{\Sigma}{10100} - \alpha \text{ g},$$

a 0.01^* súlydarabé

$$0.01 + \frac{\Sigma}{10100} - \beta \text{ g},$$

a 0.02 súlydarabé

$$2 \cdot 0.01 + 2 \frac{\Sigma}{10100} - \alpha - \gamma \text{ g stb.},$$

azaz a fentebb talált hibákat csak $\frac{\Sigma}{10100}$ valamely sokszorosával kell javítanunk.

Ha azt kívánjuk, hogy a súlyok ne csak viszonylag, hanem abszolút értékben is helyesek legyenek, akkor e súlyok egyikét egy normal (hitelesített) súlylyal kell összehasonlítani és az így talált javítást megfelelő módon valamennyi többi súlynál is alkalmaznunk.

Az elmondottak jobb megértése kedvéért a calibrálás során követhető eljárást egy példán részletesen is ismertetjük.

A calibrálandó súlyszorozat súlyai legyenek $0.01, 0.01^*, 0.02, 0.05, 0.1, 0.1^*, 0.2, 0.5, 1, 1^*, 1^{**}, 2, 5, 10, 10^*, 20, 50$. E súlyokat a

calibrálás céljából kiegészítjük egy másik súlysorozatból vett és a következőkben 0.01^{**} -gyel jelölendő, egyelőre helyesnek föltételezett súlylyal. A calibráláshoz szükséges segédsúlysorozat súlyait rendes nyomású számokkal jelöljük; p a bal csészére helyezett 5 mg -os súlydarab. A jobboldali mérlegkaron a mg -okat a mérlegkaron eltolható cg -lovással mérjük.¹ A méréskor talált adatok legyenek:

Bal csésze:	Jobb csésze:	Kilengés:		Egyensúly- helyzet:	Érzékeny- ség:
$0.01 + p$	$0.01^{**} + 0.005$	8.9	9.2	11.43	
		13.8			
"	$0.01^{**} + 0.006$	0.9	1.2	4.83	6.60
		8.6			
"	$0.01 + 0.005$	9.4	9.6	11.40	
		13.3			
"	$0.01^* + 0.005$	8.1	8.3	11.15	
		14.1			
$0.02 + p$	$0.01 + 0.01^{**} + 0.005$	6.5	6.7	9.45	
		12.3			
"	$0.02 + 0.005$	4.9	5.2	9.28	
		13.5			
$0.05 + p$	$0.01 + 0.01^* + 0.01^{**} + 0.02 + 0.005$	7.0	7.2	9.25	
		11.4			
"	$0.05 + 0.005$	8.4	8.6	10.40	
		12.3			
$0.1 + p$	$0.01 + 0.01^* + 0.01^{**} + 0.02 +$ $+ 0.05 + 0.005$	7.8	7.9	9.93	
		12.0			
"	$0.1 + 0.005$	8.1	8.4	10.68	
		13.1			
"	$0.1^* + 0.005$	7.5	7.7	10.65	
		13.7			
$0.2 + p$	$0.1 + 0.1^* + 0.005$	6.6	6.9	10.18	
		13.6			
"	$0.2 + 0.005$	7.5	7.7	10.40	
		13.2			
$0.5 + p$	$0.01 + 0.01^* + 0.01^{**} + 0.02 +$ $+ 0.05 + 0.1 + 0.1^* + 0.2 + 0.005$	6.4	6.6	8.75	
		11.0			
"	$0.5 + 0.005$	7.2	7.3	10.23	
		13.2			

¹ Hogy a mg -okat is az egyelőre helyesnek föltételezett 0.01^{**} súly törtrészeiben fejezzük ki, a lovas súlyának a 0.01^{**} súlylyal meg kell egyeznie, vagy ha attól eltérne, a számításkor a lovas helyesbített súlyát kell vennünk. A lovas súlyának megállapítására a bal csészére a segédsúlysorozat egy cg -ját (a p súly elhagyásával), a jobb csészére a 0.01^{**} súlyt helyezük és meghatározzuk a mérleg egyensúlyhelyzetét (11.38). Azután a bal csészén a 0.01 súlyt meghagyjuk és a jobb csészén a 0.01^{**} súlyt a lovassal helyettesítve, újból észleljük az egyensúlyhelyzetet (11.33). A két egyensúlyhelyzet különbségéből (0.05) és a mérleg érzékenységéből (6.60) kiszámítjuk a lovas helyesbített súlyát, amely a jelen esetben: lovas = $0.01^{**} + 0.008\text{ mg} = 0.010008\text{ g}$. Az eltérést az alább közlendő összes számításokban elhanyagolhatjuk.

Bal csésze :	Jobb csésze :	Kilengés :		Egyensúly- helyzet :	Érzékeny- ség :
1 + p	0·01 + 0·01* + 0·01** + 0·02 + 0·05 + 0·1 + 0·1* + 0·2 + 0·5 + 0·005	8·0	8·2	10·15	
„	1 + 0·005	9·8	10·0	12·25	
„	1* + 0·005	8·9	9·1	11·10	
„	1** + 0·005	7·7	7·9	11·60	
2 + p	1 + 1* + 0·005	8·3	8·4	10·58	
„	1 + 1* + 0·006	1·0	1·2	4·05	6·53
„	2 + 0·005	10·3	10·5	12·20	
5 + p	1 + 1* + 1** + 2 + 0·005	9·5	9·6	11·53	
„	5 + 0·005	8·0	8·2	10·80	
„	5 + 0·006	1·2	1·4	4·45	6·35
10 + p	1 + 1* + 1** + 2 + 5 + 0·005	7·1	7·3	10·10	
„	10 + 0·005	8·4	8·7	9·98	
„	10* + 0·005	8·8	9·0	10·65	
„	10* + 0·006	1·3	1·5	4·50	6·15
20 + p	10 + 10* + 0·005	7·5	7·8	11·73	
„	20 + 0·005	8·5	8·8	11·68	
„	20 + 0·006	2·4	2·6	6·10	5·58
50 + p	1 + 1* + 1** + 2 + 5 + 10 + 10* + 20 + 0·006	9·8	10·1	13·43	
„	50 + 0·006	0·2	0·4	2·20	
„	50 + 0·005	2·7	2·9	6·60	4·40

E mérés-adatok alapján az összes súlyokat a következő számítással a 0·01** súlyra vonatkoztathatjuk:

A 0·01** súlynak a 0·01-gyel való helyettesítésekor az egyensúlyhelyzet 11·43-ról 11·40-re, azaz 0·03 osztályrészszel balra tolódott el; ez megfelel

$$6·60 \text{ o. r. : } 1 \text{ mg} = 0·03 \text{ o. r. : } x \text{ mg}$$

$$x = 0·005 \text{ mg}$$

súlynövekedésnek és így

$$0·01 = 0·01** + 0·01 \text{ mg.}$$

A 0.01^{**} súlynak 0.01^* -gyel való helyettesítéskor az egyensúlyhelyzet eltolódása $11.43 - 11.15 = 0.28$ o. r., szintén balra; az ennek megfelelő súlynövekedés

$$6.60 : 1 = 0.28 : x \\ x = 0.04 \text{ mg,}$$

tehát:

$$0.01^* = 0.01^{**} + 0.04 \text{ mg.}$$

A $0.01 + 0.01^{**}$ súlynak 0.02 -vel való helyettesítéskor észlelt egyensúlyhelyzeteltolódás $9.45 - 9.28 = 0.17$ o. r. és pedig balra; ez megfelel

$$6.60 : 1 = 0.17 : x \\ x = 0.03 \text{ mg}$$

súlynövekedésnek, azaz

$$0.02 = 0.01 + 0.01^{**} + 0.03 \text{ mg}$$

és ha 0.01 helyébe annak fönt talált értékét, $0.01^{**} + 0.01$ mg-ot helyettesítjük,

$$0.02 = 2 \cdot 0.01^{**} + 0.04 \text{ mg.}$$

A $0.01 + 0.01^* + 0.01^{**} + 0.02$ súlyoknak 0.05 -tel való helyettesítéskor az egyensúlyhelyzet jobbra tolódott el $10.40 - 9.25 = 1.15$ o. r.-szel; ez megfelel

$$6.60 : 1 = 1.15 : x \\ x = 0.17 \text{ mg}$$

súlycsökkenésnek, tehát

$$0.05 = 0.01 + 0.01^* + 0.01^{**} + 0.02 - 0.17 \text{ mg}$$

és 0.01 , 0.01^* , 0.02 fönt talált értékeit helyettesítve:

$$0.05 = 5 \cdot 0.01^{**} - 0.08 \text{ mg.}$$

Hasonló módon számítjuk ki a többi súlyok correctióját is, amelyekre nézve a számítást már nem részletezzük; csak megjegyezzük, hogy mivel a mérleg érzékenysége a megterheléssel változik, azt 2 g-on felül minden egyes megterhelésre külön-külön határozzuk meg. A számított correctioértékeket a következő lapon közölt táblázat tartalmazza.

Mint a táblázat adataiból láthatjuk, a calibrált súlyok összege (S), ha a 0.01^{**} súlyt helyesnek tekintjük, -126.83 mg-nyira hibásnak bizonyul. Ha a calibrált súlyok összegét helyesnek fogadjuk el, azaz föltételezzük, hogy $S = 101$ g, akkor 0.01^{**} -nek kell más értéket tulajdonítanunk; ez az érték a

$$101 = 10100 \cdot 0.01^{**} - 0.12683$$

egyenletből

$$0.01^{**} = \frac{101 + 0.12683}{10100} = 0.01 + 0.000012557 \text{ g-nak}$$

adódik. Ez értéket 0.01^{**} helyébe írva, adódnak a táblázat második rovatában közölt correctioértékek és ezeknek fölhasználásával a javított súlyok.

	Javitás: (ha 0·01** = 0·01 g)		Javitás: (ha S = 101 g)		A súlyok javított értéke:
0·01** =	0·01** +	0·00 mg =	0·01 g + 0·01 mg		0·01001 g
0·01 =	0·01** +	0·01 " =	0·01 " + 0·02 "		0·01002 "
0·01* =	0·01** +	0·04 " =	0·01 " + 0·05 "		0·01005 "
0·02 =	2·0·01** +	0·04 " =	0·02 " + 0·06 "		0·02006 "
0·05 =	5·0·01** -	0·08 " =	0·05 " - 0·02 "		0·04998 "
0·1 =	10·0·01** -	0·10 " =	0·1 " + 0·03 "		0·10003 "
0·1* =	10·0·01** -	0·09 " =	0·1 " + 0·04 "		0·10004 "
0·2 =	20·0·01** -	0·22 " =	0·2 " + 0·03 "		0·20003 "
0·5 =	50·0·01** -	0·62 " =	0·5 " + 0·01 "		0·50001 "
1 =	100·0·01** -	1·33 " =	1 " - 0·07 "		0·99993 "
1* =	100·0·01** -	1·16 " =	1 " + 0·10 "		1·00010 "
1** =	100·0·01** -	1·23 " =	1 " + 0·03 "		1·00003 "
2 =	200·0·01** -	2·74 " =	2 " - 0·23 "		1·99977 "
5 =	500·0·01** -	6·35 " =	5 " - 0·07 "		4·99993 "
10 =	1000·0·01** -	12·79 " =	10 " - 0·23 "		9·99977 "
10* =	1000·0·01** -	12·90 " =	10 " - 0·34 "		9·99966 "
20 =	2000·0·01** -	25·68 " =	20 " - 0·57 "		19·99943 "
50 =	5000·0·01** -	61·63 " =	50 " + 1·16 "		50·00116 "
Összeg: S =	10100·0·01** -	126·83 mg =	101 g + 0·00 mg		101·00000 g

Hosszúság-, felület- és térfogatmérés.

Hosszúságmérés. A hosszúság egysége a *centimeter (cm)*, a *sèvres*i platina-irídium-ötvezetből készült méterrúdon (prototype international du mètre) jelzett távolságnak $1/100$ -adrésze. E meghatározáskor föltételezzük, hogy az említett etalon hőmérséklete a jég olvadáspontjának felel meg.¹ Valamely test hosszúságát rendszerint osztályozott mérőléczczel mérjük. Durva mérésekhez fából készült mérőrudat használunk, finomabb osztályzatot czélszerűen fémen vagy üvegen alkalmazunk. A papirososztályzatok hosszúsága a levegő nedvességtartalmával változik, ezért azokat csak szükség esetén használjuk. A hőmérséklettel minden osztályzat hosszúsága változik és ezért csak adott hőmérsékleten helyes. Erre a körülményre igen pontos mérések esetében tekintettel kell lennünk. Ha t_0 az a hőmérséklet, amelyen az osztályzat helyes (az ú. n. normális hőmérséklet) és ha β a mérőléc anyagának vonalas kiterjedési együtthatója, azaz egységnyi hosszúságú darabja t_0^0 -ról t^0 -ra való fölmelegítésekor $\beta(t-t_0)$ hosszúsággal terjed ki: akkor a normális hőmérsékleten (t_0^0 -on) l_0 hosszúságú lécz hossza t^0 -on:

$$l = l_0[1 + \beta(t - t_0)].$$

A mérőléczen leolvasott hosszúságot eszerint $1 + \beta(t - t_0)$ kifejezéssel kell megszorozni, hogy a t^0 -on mért tárgy valódi hosszúságát megkapjuk. A β értéke sárgarézre 0·000019, ezüstre 0·0000184, jénai 16 jel-

¹ A meter-prototyperól, éppen úgy, mint a kilogramm-prototyperól, az eredetivel gondosan összehasonlított másolatok készültek, amelyeket a nemzetközi intézet alapításának költségeihez hozzájáruló államok képviselőinek átadtak.

zésű üvegre 0'0000078, jénai 59 jelzésű üvegre 0'0000057, közönséges üvegre átlag 0'000008.

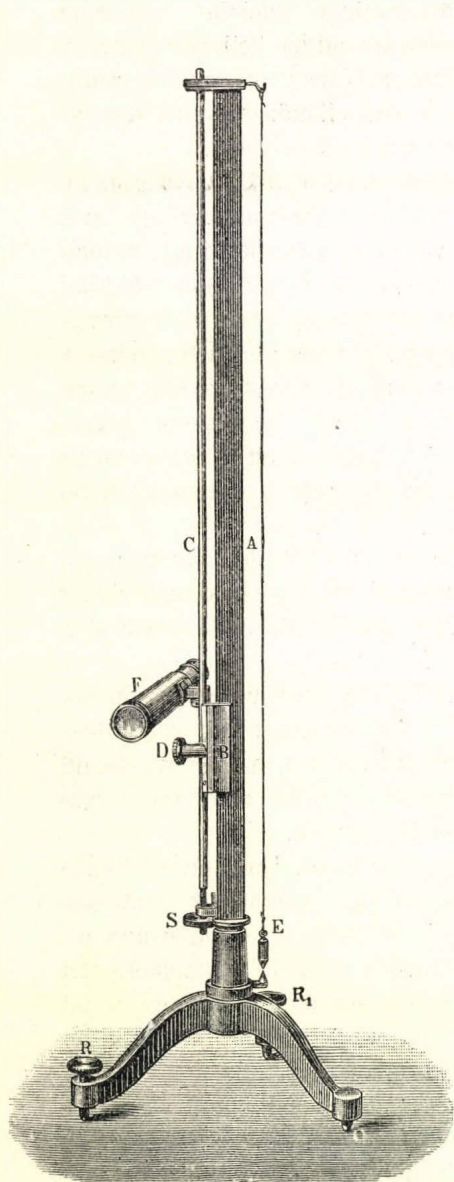
A méréskor a mérőléczet közvetlenül a mérendő tárgy mögé, vagy mellé helyezük; ha az osztályzat mm -es, akkor a $1/10$ mm -eket még becsülhetjük. Ha osztályozott csőben lévő folyadékoszlop hosszúságát kell megmérnünk (barometer, manometer, hőmérő, stb.), akkor, mivel ez esetben a megméréndő tárgy végpontja (a folyadék felszínének és a cső tengelyének metszéspontja) nem esik az osztályzat síkjába, a *parallaxisból* eredő hibákat el kell kerülnünk. Így nevezzük a leolvasásnak azokat a hibáit, amelyek arra vezethetők vissza, hogy nem az osztályzat síkjába eső pontot vagy vonalat az osztályzat különböző helyén látunk, aszerint, hogy milyen irányból szemléljük. A mérendő hosszúság értéke csak akkor adódik helyesen, ha végpontjainak észlelésekor a leolvasás iránya önmagával párhuzamos. Szabad szemmel való leolvasáskor ezt úgy érhetjük el, hogy közvetlenül a mérendő tárgy mögé tükörlepet teszünk és anélkül, hogy ennek a tárgyhöz viszonyított helyzetén a végpontok észlelése közben változtatnánk, szemünket olyan magasságba hozzuk, hogy annak tükörképe a megfigyelt vonalba essék. Ezért az olyan eszközöket, amelyeknél egy mutatónak egy osztályzat fölött való elmozdulását kell mérni, pl. mutatós galvanometereket, tükörrel szerelik fel, amelyben a mutató tükörképét láthatjuk; a leolvasás akkor helyes, ha a mutató a tükörképét fedi. Könnyebben kerülhetjük el a *parallaxis*-hibákat, ha a leolvasást 1—2 m -nyi távolságból, azaz távcsővel¹ végezzük.

¹ A távcső lényeges részei az objectív és az ocular, amelyek két egymásban eltolható fémcsőbe vannak foglalva. Az objectívcsőnek a tárgy felé fordított végén csavarmenetes foglalattal rögzített objectív achromatikus gyűjtőlencse; az ocular két planconvex lencséből álló lencsecombinatio, amelynek gyűjtősíkja a R a m s d e n -féle leginkább használatos oculárnál az ocular és az objectív közé, az előbbihez közel esik. Az objectív a megfigyelt tárgyról fordított valódi képet szolgáltat, amelynek, hogy azt élesen láthassuk, normális szem esetén az ocular gyűjtősíkjába kell esnie; az ocular e képet nagyítja. A távcső beállításakor az ocularcsövet az objectívcsőben addig tologatjuk el — finomabb távcsöveknél ez hajtó-csavarral történik — míg a kép eléggé éles. Hogy a távcsövet mérőeszközüül is használhassuk, fonálkereszttel látják el, amely két egymásra merőleges, a távcső optikai (és egyúttal geometriai) tengelyében kereszteződő finom hajszáldrót, vagy pókhálószál, esetleg üveglapra karczott finom vonalpár, amelyet a tárgy képével együtt élesen láthatunk. Az ocularcsőben rögzített fonálkereszt éles beállítása céljából az ocularnak a fonálkereszthez képest elmozdíthatónak kell lennie, ezért nincsen az ocular az ocularcsőbe becsavarva, hanem abban ki- és betolható. A távcső beállítása ez esetben úgy történik, hogy a távcsövet a világosság felé irányítva, mindenekelőtt az oculart állítjuk be úgy, hogy a fonálkeresztet élesen lássuk; azután a távcsövet a megfigyelendő tárgyra irányítjuk és a fonálkeresztet tartalmazó ocularcsövet (a benne lévő ocularral együtt) addig toljuk el az objectívcsőben, míg a tárgy képe is élesen látszik. A tárgy képének és a fonálkeresztnak most egy síkba kell esnie; hogy vajjon ezt csakugyan elértük-e, arról úgy győződünk meg, hogy szemünket az ocular előtt ide-oda mozgatjuk. Helyes beállítás esetén a kép ilyenkor a fonálkereszthez képest nem tolódik el. Ha ilyen eltolódás mutatkoznék, ami a leolvasáskor a szem különböző helyzete esetén *parallaxis*hibákat okozhatna, akkor a beállítást javítani kell; előbb az ocularcsövet tologatjuk el addig, míg a *parallaxis*hiba megszűnt és ha a kép most kevésbé éles volna, akkor magával az ocularral állítjuk azt be élesre.

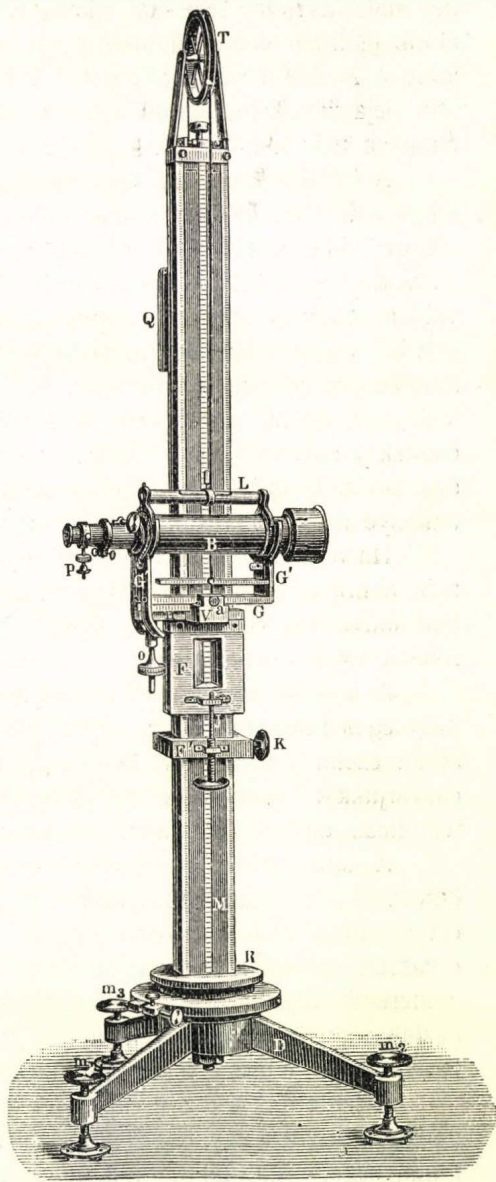
zük, mert ha a távolságot a mérendő tárgy és az osztályzat között a távcsőtől mért távolsághoz képest elhanyagolhatjuk, akkor a leolvasás irányának a párhuzamosságtól való csekély eltérése figyelemreméltó hibát nem okozhat. E végből úgy a tárgyat, mint a leolvasó távcső állványát függőlegesre állítjuk, oly módon, hogy azok irányát adott függőleges irányokhoz, pl. fal, ablak stb. függőleges éleihez hasonlítjuk. A mérőlécet közvetlenül a mérendő tárgy mögé vagy elé helyezzük; ha folyadékoszlopok magasságát kell mérnünk, czélszerűen magát a folyadékot tartalmazó csövet látjuk el osztályzattal. Ha a folyadék felső és alsó szintje nem esik egy függőlegesbe, akkor a mérőlécet a két cső síkjában, azok közé is helyezhetjük. A leolvasásra ez esetben *kathetometert* kell használnunk, azaz olyan fonálkeresztes távcsövet, amelyet függőleges rúdon eltolhatunk és azonkívül vízszintes síkban is forgathatunk. A kathetometer legegyszerűbb, csak mérőléczczel kapcsolatban használható alakját az 1. rajz tünteti fel. A *B* szárra szerelt távcsövet az *A* oszlopon eltolhatjuk. Az oszlopot az *E* függőőnnal függőlegesre állítjuk be, majd a vízszintes síkban addig forgatjuk, amíg a fonálkereszt a mérőléc osztályzatát födi és metszőpontjának helyzetét az osztályzaton leolvassuk. Ha az eljárást a mérendő tárgy másik végpontjára megismételjük, a két leolvasás különbsége adja a keresett magasságkülönbséget. A leirt eszköz csak durva mérésre használható, mert nem nyújt kellő biztosítékot arra nézve, hogy a távcső az elforgatás közben vízszintes irányát megtartotta. A pontos mérésre alkalmas kathetometerrel a távcsőnek függőleges és vízszintes irányban való elmozdítását sokkal szabatosabban eszközölhetjük és a függőleges irányban való eltolódás mérésére a kathetometer rúdja is osztályzattal, a távcső pedig esetleg ocularmikrometerrel van fölszerelve. A szabatos mérésekre való kathetometernek egyik alakját mutatja be a 2. rajz. A kathetometer rúdja *M* hossz tengelye körül forgatható; a rúd mentén két szánt *F* és *F'* tolhatunk el, amelyek közül az alsót *K* csavarral rögzíthetjük, a felsőt pedig a fonálkereszt pontos beállítása végett *J* csavarral emelhetjük vagy sülyeszthetjük. A felső szár hordja a távcsövet, amelyet a vízszintes tengely körül *o* csavarral elhajlíthatunk. A távcső, amely villaalakú *G'GG'* tartójából kiemelhető, libellával *L* van fölszerelve.

Mielőtt a kathetometert mérésre használnók, be kell állítanunk, vagyis rúdját függőleges, távcsövet vízszintes helyzetbe kell hoznunk. A rudat függőlegesre való beállítása céljából úgy forgatjuk, hogy a távcső a kathetometerállvány talapzatának két állítócsavarját összekötő egyenesel párhuzamos legyen és a két állítócsavarral a libellát beajtszatjuk, azaz a csőben lévő levegőbuborékot a cső közepére hozzuk. Azután a rudat 180° -kal elforgatjuk, amikor a libella levegőbuboréka általánosságban ki fog mozdulni; a kimozdulást fele részben a távcső elhajlításával

(o csavarral), fele részben a talapzat két állítócsavarjával szüntetjük meg. Most a rudat visszaforgatjuk az eredeti helyzetbe; ha a libella nem játszik



1. rajz.



2. rajz.

be, akkor a buborék eltolódását az előbbi módon újból javítjuk és az eljárást addig folytatjuk, amíg végül a libella a 180° -kal való elforgatáskor is bejátszik. A rudat most az eredeti irányhoz képest 90° -kal

forгатjuk el, úgy, hogy a távcső a harmadik láb irányába essék. Ha a libella most nem áll be, akkor a talapzat 3-ik állítócsavarjával játszатjuk be, majd a rudat 180° -kal elforgatva, az esetleges eltérést megint az előbb említett eljárással javítjuk. E műveleteket addig kell ismételnünk, amíg a libella a rúdnak tengelye körül való forгатásakor minden irányban bejátszik, jeléül annak, hogy most a rúd, illetőleg annak forгатástengelye már függőleges, a libella pedig vízszintes helyzetű.

A libella vízszintes helyzetéből azonban még nem következik, hogy maga a távcső, illetőleg annak optikai tengelye is vízszintes. Hogy erről meggyőződjünk, a távcső fonálkeresztjét valamely jelre beállítjuk, azután a távcsövet (a libellával együtt) tartójában átfektetjük és a rúdnak 180° -kal való elforgatása után a távcsövet újból az előbb megfigyelt jelre irányítjuk. Ha a távcső, illetőleg annak optikai tengelye vízszintes volt, akkor a fonálkereszt megint a jelre esik. Ha eltérés mutatkoznék, akkor annak felét a távcsőnek o csavarral való elhajlítása, másik felét pedig a távcsőnek J csavarral való emelése vagy süllyesztése útján javítjuk és az eljárás megismétlésével meggyőződjünk arról, hogy a távcső optikai tengelye most már csakugyan vízszintes.

Ha a távcső optikai tengelyének irányát javítani kellett, akkor végül még a libella rectificálása is válik szükségessé, vagyis az összes eddig leirt műveletek végrehajtása után a libellán lévő rectificáló csavarral a libellát újból bejátszatjuk.

A legtöbb kathetometer talapzata is föl van szerelve két egymásra merőleges libellával. Ha a kathetometert a leirt eljárásokkal beállítottuk, akkor ezeknek is be kell játszaniok, ellenkező esetben azokat rectificáló csavarjukkal bejátszatjuk. Ez esetben a kathetometernek más helyen való felállítása egyedül a talapzat libelláival is történhetik.

A kathetometer rúdjának mm -es osztályzata van. Ha a távcső fonálkeresztjét a mérendő hosszúság egyik végpontjára beállítottuk és a távcsövet hordó szánra karczolt jelnek a helyét ezen az osztályzaton leolvassuk, azután a szánt a kathetometer rúdján eltolva, a fonálkeresztet a mérendő függőleges távolság másik végpontjára állítjuk be és a rúd osztályzatán a szán jelének új helyzetét is megállapítjuk, akkor a két leolvasás különbsége a keresett függőleges távolságot adja.

A legtöbb eszközön, amelyen egy mozgékony (eltolható vagy forгатható) résznek egy rögzített részhez való helyzetét kell pontosan mérnünk, segédosztályzatot, ú. n. *noniust* alkalmazunk, amelylyel a mozgékony rész egy jelének a rögzített rész osztályzatához viszonyított helyzetét jóval nagyobb pontossággal határozhatjuk meg, mint amilyennel azt a főosztályzaton közvetlenül leolvashatnók. Ilyen nonius van a kathetometer szánján is.

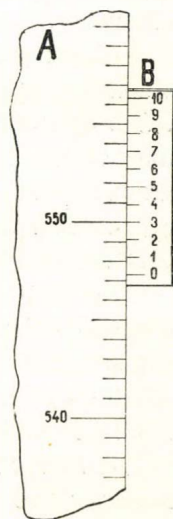
A 3. rajzon A a kathetometer főosztályzatát, B a szán segédosz-

tályzatát, a noniust ábrázolja; e segédosztályzat 0 vonalának helyzetét kívánjuk megállapítani. A nonius hossza a főosztályzat 9 osztályrészével egyenlő. Maga a nonius 10 egyenlő részre van osztva. Eszerint 10 főosztályzatrész éppen 1 részzel nagyobb, mint az egész nonius, vagyis mint 10 nonius-rész; *a noniusnak minden egyes része ennél fogva $\frac{1}{10}$ főosztályzatrésszel kisebb, mint a főosztályzatnak egy része.*

A nonius 0 vonalának helyzetét már most a következő módon állapítjuk meg. Tegyük föl, hogy az a főosztályzat 547 és 548 vonalai közé esnék. Akkor megvizsgáljuk, hogy a nonius melyik vonala esik a főosztályzat valamely vonalának folytatásába. Ha ez pl. a harmadikra áll, akkor a nonius 0 vonalának pontos helyzete 547·3. Mert, ha a nonius harmadik vonala a főosztályzat egy vonalával összeesik, akkor a második a főosztályzat legközelebb eső vonalától 0·1 résznyire, az első a főosztályzat utána következő vonalától 0·2 résznyire és végül a 0 vonal a főosztályzat ez után következő vonalától, az 547-től 0·3 résznyire van. Ha a nonius hosszúsága a főosztályzat 49 részének felelne meg és e hosszúság a noniuson 50 részre volna osztva, akkor ilyen módon a főosztályzat részeinek $\frac{1}{50}$ -ét, tehát, ha az *mm*-osztályzat, az $\frac{1}{50}$ *mm*-eket még közvetlenül leolvashatjuk. A kathetometer noniusának beosztása rendszerint ilyen.

A kathetometerrel való méréskor a meghatározandó magasságkülönbséget csak akkor czélszerű a kathetometer rúdján lévő osztályzaton mérni, ha a mérendő tárgy mellé mérőléczet nem tehetünk. Ha ez lehetséges, akkor czélszerűbb a mérést úgy végezni, hogy a fonálkeresztet a mérendő távolság végpontjaira egymásután beállítjuk és a távcsövet a mérőlécz osztályzatára ráforgatjuk. A kathetometer mérőrúdján csak a fonálkereszt metszéspontja és a mérőlécznek hozzá legközelebb eső osztályzata között való távolságot mérjük; a mérendő hosszúságnak egész számú osztályrészeit a mérőlécz osztályzatán olvassuk le. A fonálkereszt metszéspontjának a legközelebbi osztályzattól való távolságát a noniusszal, vagy, ha a kathetometer mikrometerscavarral vagy ocularmikrometerrel van felszerelve, ezzel mérjük le. Ez az eljárás az előbb említettél előnyösebb, mert a kathetometer elkerülhetetlen szerkezeti hibái elenyésző befolyással vannak a mérés eredményére, ha a távcsövet csak egy *mm* törtrészeivel toljuk el, ellenben észrevehető hibát okozhatnak a távcsőnek nagy hosszúsággal való eltolásakor.

A *csavarral* való mérés azon alapszik, hogy ismert menetmagasságú csavar egy teljes körülcsavaráskor éppen egy menetmagassággal, tehát ismert hosszúsággal tolódik el. Hogy egy csavarmenet törtrészeit



3. rajz.

is mérhessük, avégből a korongalakú csavarfej kerületét egyenlő részekre osztják; a korong osztályzata a körülfordulásakor a csavartokra erősített tű, vagy reákarcolt jel, esetleg nonius mellett halad el. A csavar ú. n. *holt menete* miatt a mérendő hosszúság végpontjaira való beállítást mindig a csavarnak ugyanazon irányban való forgatásával kell eszközölnünk.

Igen kicsiny hosszúság mérésére mikroszkopot használhatunk, amelynek ocularjában üveglapra karcolt finom osztályzat, vagy csavarral mérhető módon eltolható fonálkereszt (ocularmikrometer) van, vagy amely mikroszkopot magát osztályzattal és noniussal ellátott szánon mérhető módon eltolhatunk. Drót vagy lemez vastagságát a csavarmikrometerrel mérjük.

Finom (pl. hőmérő)-osztályzatok leolvasására nagyítót (lupe) használhatunk, ilyenkor azonban a parallaxisból származó hibáktól még inkább kell óvakodnunk, mint a szabad szemmel való leolvasáskor. E hibák elkerülésére az alkalmas foglalattal ellátott nagyítót önmagával párhuzamosan addig toljuk el, amíg az osztályzat megfigyelt vonala egyenesnek látszik; a nagyító optikai tengelyétől távolabb eső vonalak végei ugyanis a lencse tökéletlen aplanatismusa következtében görbültek.

Felület- és térfogatmérés. *Felületek* pontos mérése csak ritkán előforduló feladat. A felületet közelítőleg többnyire a geometriai alakból és méretekből kiszámíthatjuk; nem szabad azonban elfelejtenünk, hogy különösen érdes felületű, vagy taplószerű testeknél a ható felület a méretekből számított felülettől gyakran jelentősen eltérhet.

A *térfogat* igen fontos állapotjelzője a testeknek. Egysége a *köbcentimeter* (cm^3); nagyobb térfogatok mérésekor a *liter* ($1000\ cm^3$). A cm^3 igen közelítőleg $1\ g\ 4\ C^0$ hőmérsékletű víznek a térfogata.¹

Valamely edény térfogatának meghatározását (az edény calibrálását) tömeg meghatározására vezethetjük vissza oly módon, hogy az edényt ismert sűrűségű folyadékkal megtöltjük és ennek tömegét meghatározzuk. Ilyen folyadéknak csaknem kizárólag a vizet, vagy a higanyt választjuk. Ez utóbbit különösen akkor használjuk, ha kisebb edények, készülékrészek, hajszálcsövek stb. pontos térfogatát kell meghatároznunk, mert nagy sűrűségénél fogva tömegét a vizénél 13·5-szer pontosabban mérhetjük. A higany alkalmazása némely esetben azért is előnyös, mert nem tapad az edények falához és így mennyilegesen kiönthetjük, ami különösen akkor kívánatos, ha magát a calibrálandó készüléket nem helyezhetjük a mérlegre. Az edény megtöltésekor arra ügyelünk, hogy abban az edény falához tapadt levegőbuborék ne maradjon. Miután úgy a calibrálásra használt folyadék sűrűségét, mint az edény térfogatát a hőmérséklet is befolyásolja, ez utóbbit ismernünk kell.

¹ E térfogat pontosabban $1\cdot000027\ cm^3$; az eltérést gyakorlati szempontból elhanyagolhatjuk.

Legyen a t^0 hőmérsékletű vízzel, vagy higanynyal megtöltött edénynek és az üres edénynek súlykülönbsége, sárgarézsúlyokkal levegőn mérve, m g, a t^0 hőmérsékletű víz, vagy higany sűrűsége S , akkor a léghíjas térre reducált súlya

$$m \left(1 + \frac{0.00120}{S} - \frac{0.00120}{\sigma} \right)$$

és az edény térfogata t hőmérsékleten

$$v = m \frac{1 + \frac{0.00120}{S} - \frac{0.00120}{\sigma}}{S} = m R.$$

Ha az edény térfogatát más, t_1 hőmérsékleten keressük, mint amelyen a calibrálás történt, akkor

$$v_1 = v (1 + 3\beta [t_1 - t]),$$

ahol 3β az edény anyagának köbös kiterjedési együtthatója. Az üvegre nézve $3\beta = 0.000025$ és

$$v_1 = m R (1 + 0.000025 [t_1 - t]) = m R_1.$$

Az R és R_1 értékét vízre és higanyra a munka végén közölt 2. táblázatban találhatjuk meg.

Példák. 1. *Mérőlombik* calibrálása végett a mérőlombikot a térfogatának megfelelő, illetőleg ennél valamivel nagyobb súlylyal együtt, tehát pl. 500 cm^3 -es lombikot 505 g -os súlylyal a táramérleg jobb csészéjére helyezzük és a bal csészére egy segédsúlysorozatból annyi súlyt teszünk, hogy a mérleg egyensúlyban legyen. Azután a lombikot huzamosabb időn át ugyanazon helyiségben állott destillált vízzel pontosan a jelig (a meniscus leolvasását 1. a 2. példánál) megtöltjük és újra a mérleg jobb csészéjére helyezzük, az előbb a jobb csészére tett súlyt pedig leveszünk és helyébe annyi súlyt rakunk a csészére, hogy a mérleg ismét egyensúlyban legyen. Az előbbi súly és a most a jobb csészére tett súlyok közt lévő különbség adja a lombikban foglalt víznek látszólagos súlyát. A lombikban foglalt víz hőmérsékletét beléje mártott hőmérővel megmérve, ez adatokból a munka végén közölt 2. táblázat felhasználásával kiszámítjuk a lombik térfogatát.

Egy 500 cm^3 -es mérőlombik calibrálásakor pl. a jobb csészére az üres lombik mérésekor 505 g -ot, a vízzel telt lombik mérésekor 6.60 g -ot tettünk; a lombikban foglalt víz látszólagos súlya tehát 498.40 g . A víz hőmérséklete 24.5 C^0 volt. Hogy a lombik térfogatát 17.5 C^0 -on, a lombikra jegyzett hőmérsékleten megkapjuk, a 2. táblázatból R_1 -nek azt az értékét keressük ki, amely $t = 24.5 \text{ C}^0$ -nak és $t_1 = 17.5 \text{ C}^0$ -nak megfelel. Miután $t = 24.5 \text{ C}^0$ -on $t_1 = 10 \text{ C}^0$ -nak $R_1 = 1.003510$, $t_1 = 20 \text{ C}^0$ -nak $R_1 = 1.003761$ felel meg, ennél fogva a $t_1 = 17.5 \text{ C}^0$ -nak megfelelő

correctio-factor $R_1 = 1.003510 + \frac{1.003761 - 1.003510}{10} \cdot 7.5 = 1.003698$

és így $v = 498.40 \cdot 1.03698 = 500.22 \text{ cm}^3$.

2. *Bürettát* úgy calibrálunk, hogy vízzel megtöltjük, majd a meniscust az osztályzat 0 vonalára beállítjuk és 5 cm^3 -es részleteket lebocsátva, azokat $\pm 5 \text{ mg}$ pontossággal 50 vagy 100 cm^3 -es üveg dugós lombikban jó táramérlegben megmérjük. A súlymérést, úgy, mint az előző példában leírtuk, a helyettesítő eljárással végezzük, azaz, az üres lombikot a büretta egész térfogatának megfelelő, illetőleg ennél valamivel nagyobb súlylyal együtt letárljuk és az egyes vízcsepp lebocsátása után a nekik megfelelő súlyokat a csészéről leveszszük. Végül a bürettát újból megtöltjük és az utolsó osztályzatrészig lebocsátott egész folyadékmennyiség súlyát is meghatározzuk. E súlynak az egyes részletek súlyainak összegével 1 cg -ig egyeznie kell. A meniscus leolvasását mindig csak a lebocsátott folyadékrészlet súlyának meghatározása után eszközöljük, hogy a folyadéknak ideje legyen a büretta faláról lecsurogni. A bürettát a világosság felé, legcélszerűbben az ablak elé állítjuk; a parallaktikus hibák elkerülésére a meniscust vízszintes irányból nézzük oly módon, hogy szemünket ugyanolyan magasságban lévő, lehetőleg távoli tárgyra irányítjuk. A meniscus legalsó pontját észleljük; a meniscus görbülete világos háttér előtt élesen, feketén jelenik meg, ha fekete papírosból viaszszal vagy diákflastrommal összeragasztott kis tokot készítünk, amelyet a bürettán fel- és lecsúsztathatunk és leolvasáskor felső szélével $1-2 \text{ mm}$ -nyire a meniscus alá helyezünk. Ugyane célra feketére festett kis facsüptetőt is használhatunk. Még élesebb a meniscus, ha egyúttal selyem- vagy cigarettapapírost ragasztunk a fekete tokra úgy, hogy a meniscust szétszórt fénynyel megvilágított háttéren észleljük. A víznek a büretta falát jól meg kell nedvesítenie, ellenkező esetben a meniscus eltorzul és a leolvasás hibás. A zsírossá vált bürettát úgy tisztíthatjuk meg, hogy vízzel megtöltve, belső felületét fapálczára kötött lúdtollal végigdörzsöljük. Olyan alakú edényt, amelynél ezt az eljárást nem alkalmazhatjuk, a zsírnymoktól nátriumdichromatnak tömény kénsavas oldatával tisztíthatjuk meg. A calibrálás közvetlenül adja az $5, 10, 15 \text{ stb. cm}^3$ -nek megfelelő hibákat és miután föltehetjük, hogy kis közökben a cső keresztmetszete egyenletesen és folytonosan változik, az 5 cm^3 -es részletek hibáját 5 egyenlő részre osztva, egyenletesen osztjuk el a közbeeső cm^3 -ekre, egy cm^3 -en belül pedig állandónak tekintjük.

A kémiai mérőedényeket, úgymint bürettát, pipettát, mérőlombikot régebben úgy calibrálták, hogy annyi cm^3 térfogatúaknak mondták, ahány g 17.5 C^0 hőmérsékletű víz (levegőn sárgarézsúlyokkal mérve) fért beléjük. Miután $1 g$ levegőn sárgarézsúlyokkal mért 17.5 C^0 -os víz térfogata 1.0024 cm^3 , ennél fogva az említett módon értelmezett liter-

nek, az ú. n. Mohr-féle liternek valódi térfogata 1002.4 cm^3 , vagyis 2.4 cm^3 -rel nagyobb a valódi liternél. Ameddig csak viszonylagos térfogatokat mérünk, pl. úgy az elemezendő oldat, mint a titrálásra használt oldat lemérésére ugyanolyan módon calibrált edényt használunk: az eredmény a használt térfogategységtől független. Ha azonban valamely leírt anyagból abszolút értékben helyes töménységű oldatot kell készítenünk, akkor Mohr-féle mérőedényt csak az esetben használhatunk, ha valódi térfogatát számítjuk. Az abból eredő zavar, hogy a mérőedényeken többnyire nem volt feltüntetve, vajjon térfogatuk valódi, vagy Mohr-féle cm^3 -ekben van-e kifejezve,¹ oda vezetett, hogy a Mohr-féle liter teljes kiküszöbölését ajánlották; a ma használatos mérőedények térfogatát ezért többnyire valódi cm^3 -ekben fejezik ki. Ugyanez okból a [büretták, pipetták stb. calibrálásakor a calibráláshoz használt folyadék súlyát a munka végén közölt 2. táblázat segítségével térfogatra kell átszámítani. Hogy az átszámítást eszközözlhessük, a calibráláshoz használt víz hőmérsékletét is ismernünk kell; evégből a calibrálást huzamosabb időn át az illető helyiségben állott és megmért hőmérsékletű vízzel végezzük.



4. rajz.

3. Némely mérőedény calibrálásakor tekintetbe kell vennünk azt a körülményt, hogy a záró folyadék, mint a víz, vagy a higany, a használatos csövekben nem sík, hanem homorú (concav), vagy domború (convex) felületű. Ha pl. gáz mérésére való csapos mérőcsövet kell calibrálnunk és záró folyadékkul higanyt használunk, akkor a csövet legcélszerűbben abban a helyzetben calibráljuk, amelyben azt tényleg használjuk. A calibrálandó csőhöz (4. rajz) evégből alul ideiglenesen olyan csapos capilláris csövet forrasztunk, amelyet calibrálás után megint levágunk,² majd a mérőcsövet felső végén való szívás útján higanynyal megtöltjük. Az alsó csap óvatos szabályozásával már most a higanyt annyira lebocsátjuk, hogy a felső csap furata félig még higanyt tartalmazzon, majd a felső csap dugóját kihúzával, a nyílásában maradt higanycseppet kiejtjük. A higanyt azután megfelelő részletekben az alsó csapon át edénybe bocsátjuk le és

¹ Újabban a mérőedények irtartalmát 15°C normális hőmérsékletre szokták vonatkoztatni és az esetben, ha térfogatukat valódi cm^3 -ekben fejezzük ki, $15^\circ/4^\circ$ jelzéssel, a Mohr-féle mérőedényeket pedig $15^\circ/15^\circ$ jelzéssel látják el. Az előbbi jelzéshez gyakran zárójelben 0-t, az utóbbihoz 0.76-ot is irnak, annak kifejezésére, hogy a valódi térfogat meghatározásakor a leírt súlyt léghijas térre redukálták, a Mohr-féle mérőedényeknél pedig e reductiót nem alkalmazták.

² A capilláris csövet a mérőcsöbe parafadugó segítségével is bele erősíthetjük, ami azonban kevésbé célszerű, mert a dugó deformációja (a calibrálás elején nagyobb a reá nehezedő higanynyomás, mint a calibrálás végén) hibát okozhat. Még nagyobb lehet a hiba, ha kaucsukdugót használunk.

az egyes részleteket megmérjük.¹ Egyúttal megmérjük a higany hőmérsékletét is.

A meniscus leolvasásakor annak legfelső szélét kell észlelnünk; hogy ezt élesebben lássuk, a csövet ez esetben is fekete papirostokkal vesszük körül, amelyet a meniscus fölött, ahhoz minél közelebb alkalmazunk. A szélesebb csövekben lévő higanyfelületet úgy tehetjük jobban láthatóvá, hogy elenyésző mennyiségű cinóberport hintünk rá.

Ha a mérőcsövet a normális használatnak megfelelő helyzetben bármi oknál fogva nem calibrálhatnók, akkor a meniscus görbületéből származó térfogathibát utólag kell javítanunk. Evégből ismernünk kell azt a térfogatot, amelyet egyrészt a higanyfelület, másrészt a meniscus legmagasabb pontjában ahhoz tartozó érintő sík és a cső fala határol. E térfogat, az ú. n. *meniscus-correctio* a cső átmérőjével változik, különbözik továbbá száraz és nedves higany alkalmazása esetén is. A meniscus-correctiót hosszúság-egységekben (*mm*-ben) is szokás kifejezni; ha t. i. a meniscust reáhelyezett síklappal lelapítva képzeljük, akkor a változatlan meniscus legmagasabb pontjának távolsága a lelapított meniscustól a meniscus-correctiónak *mm*-ben kifejezett értéke. Ez utóbbiból a *cm*³-ben kifejezett meniscus-correctiót úgy kapjuk, ha azt a cső keresztmetszetével, természetesen mindkettőt *cm*-ben, illetőleg *cm*²-ben kifejezve, megszorozzuk. Hasonló módon határozhatjuk meg a meniscus-correctiót víz, vagy más folyadékok esetében is, az utóbbi esetben azonban az érintő síkot természetesen a meniscus legalacsonyabb pontján kell átfektetnünk.

Az elmondottakból könnyen beláthatjuk, hogy az esetben, ha a calibrálás a rendes használatnak megfelelő helyzethez képest megfordított helyzetben történt, az osztályzat egyes vonalaihoz tartozó, calibráláskor talált térfogatokhoz a *cm*³-ekben kifejezett meniscus-correctio kétszeresét hozzá kell adnunk, illetőleg, ha a calibrálás nem higanynyal, hanem vízzel történt, le kell vonnunk.

A meniscus-correctio értékét különböző átmérőjű csövekre nézve Winkler Lajos mérései alapján² a munka végén a 3. táblázatban közöljük.

4. *Hajszálcső* keresztmetszetének meghatározását is térfogat-, illetőleg súlymérésre vezethetjük vissza. Evégből a hajszálcsőbe megfelelő hosszúságú higanyfonalat szívunk föl és ennek hosszúságát (*l cm*), majd a higanyt megmért edényben összegyűjtve, súlyát is megmérjük. Ha a higany nem helyesbített súlya *m g*, hőmérséklete *t*⁰, akkor térfogata

$$v = 0.07355 m (1 + 0.000182 t) \text{ cm}^3,$$

¹ A súlymérést a büretta calibrálása során leirt módon végezzük.

² A követett eljárások részletes leírását l. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 40, 403 (1901) és Zeitschr. f. angew. Chemie, 16, 719 (1903).

$$\text{a cső keresztmetszete} \quad q = \frac{v}{l} \text{ cm}^2$$

$$\text{és sugara} \quad r = \sqrt{\frac{q}{\pi}} \text{ cm.}$$

Igen pontos méréskor tekintetbe kell vennünk azt, hogy a higanyfonalat nem síklapok, hanem domború felületek határolják. Evégből az imént adott képlettel kiszámítjuk a cső átmérőjének közelítő értékét, a higany meniscus-correctiójának táblázatából kikeressük az ehhez tartozó, *mm*-ben kifejezett meniscus-correctiót és ennek kétszeresét a higanyfonál hosszúságának az értékéből levonva (mindkettőt ugyanabban az egységben kifejezve), ezzel a most már javított *l* értékkel számítjuk ki az előbbi képlet alapján az *r* értékét.

A *mm*-ben kifejezett meniscus-correctiót 1 *mm*-nél kisebb átmérőjű csövekben a cső átmérőjével arányosnak tekinthetjük.

A hőmérséklet mérése. Thermostatok.

A *hőmérséklet fogalma*. A hőmérséklet a tömeghez és térfogathoz hasonlóan a testek igen fontos állapotjelzője. Amint érzeink csak hőmérsékletkülönbséget éreznek, úgy mérőeszközeink is csak a hőmérsékletkülönbséget, nem pedig a hőmérséklet abszolút értékét mérik. A hőmérsékletkülönbségeknek a tudományos mérések során használatos egysége a *Celsius*-fok. Ennek meghatározásához a következő megfontolások útján jutunk.

Föltételezzük, hogy a hydrogen-gáz nyomása, ha térfogatát állandóan tartjuk, lineáris függvénye hőmérsékletének, azaz, hogy pl. *n*-szer akkora hőmérsékletváltozásnak *n*-szer akkora nyomásváltozás felel meg. Válaszunk már most két könnyen előállítható alaphőmérsékletet, nevezetesen azt a hőmérsékletet, amelyen a jég (1 atm. nyomáson) olvad és az 1 atm. nyomáson forró víz gőzének (a víz forráspontjának) hőmérsékletét és határozzuk meg azt a nyomásváltozást, amelyet akkor észlelünk, ha a hydrogen-gázt egyszer a jég olvadáspontja, másszor pedig térfogatának megváltoztatása nélkül a víz forráspontja hőmérsékletének teszszük ki. Ha *p_f* a víz forráspontján, *p_o* a jég olvadáspontján észlelt nyomás, akkor a forráspont és az olvadáspont hőmérsékletének különbsége a *p_f - p_o* nyomáskülönbségnek felel meg. A nevezett hőmérsékletkülönbséget önkényesen 100 C^o-nak választjuk és azt mondjuk, hogy valamely test *n* C^o-kal melegebb az olvadó jégnél, ha az illető testtel hőmérséklet-egyensúlyban lévő hydrogen-gáz nyomása

$$p_o + n \frac{p_f - p_o}{100}.$$

A *Celsius*-féle hőmérsékletfokozaton a jég olvadáspontjának megfelelő hőmérsékletet önkényesen 0-sal jelöljük; a víz forráspontjának hőmérséklete ez esetben 100 C° , az olvadó jégnél hidegebb testeké pedig negatív.

Az így megállapított hőmérsékletfokozatot *Celsius*-féle hydrogen-beosztásnak, az olyan mérőeszközt pedig, amelylyel az illető test és az olvadó jég hőmérsékletének különbségét a leirt módon mérhetjük, hydrogen-hőmérőnek nevezzük. Ha a hőmérő anyagául hydrogen helyett más gázt választunk, akkor e hőmérő adatai a hydrogen-hőmérő adataitól többé-kevésbé eltérnek. Az eltérés nehezen sűrűsíthető gáz (helium, nitrogén, levegő) esetében rendkívül csekély, könnyebben sűrűsíthető gáz esetében pedig annál nagyobb, mennél nagyobb a gáz kezdeti nyomása. Határtalanul megcsökkentett nyomáson a gázhőmérő adatai függetlenek a gáz minőségétől, vagyis végtelen csekély nyomáson minden gáz szigorúan hódol a *Gay-Lussac*-féle törvénynek (ideális gáz-állapot)¹. Gyakorlati szempontból alacsony hőmérsékleten a hydrogen és különösen a helium, magasabb hőmérsékleten a nitrogen is már közönséges nyomáson annyira megközelítik az ideális gázállapotot, hogy az azokkal készült hőmérők adatai egymástól alig térnek el.

A hőmérséklet gyakorlati mérésére a gázhőmérőt csak a legritkább esetben használják, mivel kezelése kényelmetlen és vele pontos mérést végezni nehéz. Ezért szívesebben használjuk e célra valamely cseppfolyós, vagy szilárd testnek a hőmérséklettel változó és könnyen mérhető valamely tetszőleges sajátságát és tapasztalati úton állapítjuk meg ennek összefüggését a gázhőmérő adta hőmérséklettel. A hőmérséklet mérésére alkalmas ilyen sajátság: 1. valamely folyadék hőmérséklet-okozta térfogatváltozása; 2. tiszta fém (pl. platina) elektromos ellenállásának hőmérséklet-okozta változása; 3. a hőmérsékletkülönbség folytán különböző fémek között nyilvánuló elektromotoros erő; 4. az ú. n. fekete test sugárzásának a hőmérséklettel való változása.

Folyadék hőmérők. Közepes hőmérséklet (mintegy -200 C° -tól $+550\text{ C}^{\circ}$ -ig) mérésére a legkényelmesebb eszköz valamely alkalmas folyadékkal megtöltött hőmérő; -39 C° -nál magasabb hőmérsékleten a higanyt,

¹ Ez az általánosítás megszünteti az abban rejlő önkényt, hogy a hőmérsékletkülönbség egységének megállapítására a hydrogen-gázt használtuk föl. A hőmérsékletet eszerint — elég csekély nyomást föltételezve — mint a nyomásnak valamennyi gázra egyenlő, lineáris függvényét értelmeztük. Bármely anyag physikai sajátságaitól függetlenül a *thermodynamika* II. főtétele alapján határozhatjuk meg a hőmérsékletet; az így értelmezett ú. n. *thermodynamikai hőmérsékletfokozat* az ideális gázok sajátságai alapján levezetett hőmérsékletfokozattal azonos. A hőmérsékletnek az anyag különleges sajátságaitól független és ugyancsak a *thermodynamikai* fokozatra támaszkodó értelmezését a sugárzás törvényei is szolgáltatják. Ez utóbbi értelmezés alapján a magas hőmérsékletet gyakorlatilag is mérhetjük.

alacsonyabb hőmérsékleten a festett alkoholt, toluolt vagy petroleum-aethert (ipari pentan) használhatjuk hőmérő-anyagul. A hőmérséklet-változásra a hőmérő folyadékának látszólagos térfogatváltozásából következtetünk. A higanyos hőmérő osztályzatán megjelöljük a jég olvadáspontját és a víz forráspontját: az úgynevezett alappontokat. A kettő között lévő közt, mely a higany e két hőmérséklet között való látszólagos kiterjedésének, azaz a higany és az üveg tényleges kiterjedése különbségének felel meg, 100 egyenlő részre osztjuk. A hőmérsékletfokozatnak e készítmódja kettőt tételez föl: először azt, hogy a hajszálcső keresztmetszete mindvégig egyforma és másodsor, hogy a higanynak az üvegben észlelt látszólagos térfogatváltozása a hydrogen-hőmérővel mért hőmérsékletváltozással arányos. E két föltevés közül egyik sem felel meg a valóságnak. Az ebből eredő hibákat legegyszerűbben úgy küszöböljük ki, hogy a hőmérőt hitelesített normál hőmérővel, azaz olyan hőmérővel hasonlítjuk össze, amelynek adatait valamely hitelesítő intézet, például a berlini „Phys. techn. Reichsanstalt“ a hydrogen-hőmérő adataira vonatkoztatta. Finomabb hőmérőknél a hőmérő osztályzata már e hibaforrások figyelembevételével készül, úgy, hogy a normál hőmérővel való összehasonlítás útján csak a kisebb eltéréseket kell javítani. Alacsony hőmérséklet mérésére szolgáló pentanhőmérőnél a térfogat- és hőmérséklet-változás arányosságától való eltérés olyan nagy, hogy azt a hőmérő-osztályzat készítésekor okvetlenül tekintetbe kell venni.

A folyadék hőmérő ez elvi hiányain kívül más hibaforrások is befolyásolhatják a mérés pontosságát. Ha ezeket figyelmen kívül hagynók, könnyen néhány tizedfoknyi, magasabb hőmérséklet mérésekor pedig néhány foknyi hibát követhetnénk el. A jelentősebb hibaforrások a következők:

Új hőmérők higanyos edénye lassacskán összehúzódik; ezzel párhuzamosan a hőmérő 0 pontja emelkedik. Ez az egyirányú térfogatváltozás annál gyorsabb lefolyású, mennél magasabb a hőmérséklet; a folyamatot ennél fogva oly módon gyorsítják, hogy a hőmérőt még osztályzatának elkészítése előtt néhány napig, esetleg hetekig magas hőmérsékleten tartják. Ha ezt elmulasztották, akkor a változás hónapokig vagy évekig tarthat; ez okból *célszerű a hőmérő 0 pontját időnkint ellenőrizni* és esetleges eltérés esetén minden észlelés adatát ezzel az állandó eltéréssel javítani. De az olyan hőmérőn is, amelyen ilyen lassú, egyirányú változást már nem állapíthatunk meg, a következő jelenségeket észlelhetjük: A hőmérő edénye a hőmérséklettel térfogatát változtatja; e térfogatváltozás az eredeti hőmérsékletre való visszatéréskor aránylag lassabban folyik le, mint maga a hőmérsékletváltozás és pedig annál lassabban, mennél alacsonyabb a hőmérséklet. Ennél fogva, ha a hőmérő 0 pontját az alább leírt módon meghatározzuk, majd a hőmérőt fél óráig 100 C⁰-ra melegítjük és közvetlenül utána a hőmérőt újból olvadó jégbe mártjuk: akkor

a most talált 0 pont rendszerint alacsonyabb az előbb találtnál. A melegítéskor bekövetkező térfogatnövekedést ennél fogva a gyors lehűtés teljesen nem szünteti meg és ennek eredményeként a 0 pont depressiója jön létre. Közönséges üvegből készült hőmérőnél e depressio $0.2-0.5\text{ C}^0$ -ot is kitehet. Különleges üvegfajtáknál, amelyek csak egyetlen lúgfémet tartalmaznak, e thermikus utóhatás sokkal csekélyebb; ezért ma tudományos célra való hőmérőt kizárólag ilyen, úgynevezett normal üvegből készítenek. A jenai 16^{III} jelzésű (vörös, beégetett sávról fölismerhető) és 59^{III} jelzésű normal üvegből készült hőmérőknél például t^0 -on való huzamosabb melegítés után a 0 pont depressiója csak mintegy $0.001 t$, illetőleg $0.0004 t$ fok. De normal üvegből készült hőmérőknél is tanácsos, hogy olyankor, ha különböző hőmérsékleteket kell egymásután mérnünk, a mérések sorrendjét úgy választjuk, hogy az alacsonyabb hőmérsékletre haladjunk a magasabb felé, mert ilyenkor a hőmérő edénye a magasabb hőmérsékletnek megfelelő egyensúlyállapotot gyorsan (közönséges hőmérsékleten fél óra, 50 C^0 -on néhány perc és 100 C^0 -on 1 percnél rövidebb idő alatt) veszi föl. A „Phys. techn. Reichsanstalt“ hitelesítette hőmérőkhöz csatolt correctiotáblázatban közölt correctiók „egyensúlyi“ értékekre vonatkoznak. A táblázat megadja továbbá a 0 pont depressióját is. Ez érték ismerete egyrészt azért fontos, mert a thermikus utóhatásokból származható hibák nagyságáról tájékoztat; másrészt lehetővé teszi annak ellenőrzését is, hogy a hitelesítés óta a 0 pont nem tolódott-e el? Evégből a hőmérőt fél óráig forró víz gőzében melegítjük és közvetlenül utána olvadó jégbe teszszük. Ha például a correctiotáblázat szerint a hőmérő 0 C^0 -on $+0.08\text{ C}^0$ -kal hibásan mutat (t. i. a thermikus utóhatások megszűnése után) és a 0 pont depressiója ugyancsak a táblázat szerint 0.06 C^0 , akkor a hőmérőn $+0.02\text{ C}^0$ -ot kellene észlelnünk. Ha tehát az észlelt hőmérséklet ettől különbözik, például $+0.07\text{ C}^0$, akkor ebből az következik, hogy a hőmérő hitelesítése óta a beosztás 0 pontja és így az összes correctioértékek is $0.07-0.02=0.05\text{ C}^0$ -kal eltolódtak, azaz a táblázatban közölt minden correctioértékhez $+0.05\text{ C}^0$ -ot hozzá kell adnunk.

Másik, el nem hanyagolható hiba abból származhatik, hogy a hőmérő higanyfonala nincs esetleg teljesen abban a térben, amelynek hőmérsékletét mérnünk kell. Az ebből eredő hiba annál nagyobb, mennél inkább különbözik a mérendő hőmérséklet a környezetétől és mennél hosszabb a kiálló higanyfonál; javítása némi bizonytalansággal jár, ezért, ha csak lehet, egészen elkerüljük. Ha a hőmérőt nem helyezhetjük el úgy, hogy a higanyfonál hőmérséklete a higanyos edényével megegyezzen, akkor az észlelt hőmérsékletet a következőképpen javíthatjuk: Legyen a kiálló higanyfonál hosszúsága, fokokban kifejezve, n , az észlelt hőmérséklet t , a kiálló higanyfonál közepes hőmérséklete t_k , akkor az észlelt hőmérséklethez hozzáadandó $0.00016 n (t - t_k)^0$, hol 0.00016 a higany látszólagos

1. Sárgarézsúlyokkal mért S sűrűségű tömeg reduktiója léghijas térre.
(l. 11. lap).¹

A talált m g-nyi tömeghez hozzáadandó mk mg.

S	k	S	k	S	k
0.7	+ 1.57	2.0	+ 0.457	8	+ 0.007
0.8	1.36	2.5	0.337	9	— 0.010
0.9	1.19	3.0	0.257	10	— 0.023
1.0	1.06	3.5	0.200	11	— 0.034
1.1	0.95	4.0	0.157	12	— 0.043
1.2	0.86	4.5	0.124	13	— 0.051
1.3	0.78	5.0	0.097	14	— 0.057
1.4	0.71	5.5	0.075	15	— 0.063
1.5	0.66	6.0	0.057	16	— 0.068
1.6	0.61	6.5	0.042	17	— 0.072
1.7	0.56	7.0	0.029	18	— 0.076
1.8	0.52	7.5	0.017	19	— 0.080
1.9	0.49	8.0	0.007	20	— 0.083
2.0	0.46			21	— 0.086

¹ Kohlrausch, Prakt. Physik 696. lap.

2. Vízzel, vagy higanynal calibrált üvegedény térfogata (25 l.)¹

Ha az edénybe t^0 -on m g víz, illetőleg higany fér. (sárgarézszűtyokkal normális nyomású levegőn mérve), akkor az üvegedény térfogata

$$t^0\text{-on: } v = m \cdot R \text{ cm}^3,$$

$$t_1^0\text{-on: } v = m \cdot R_1 \text{ cm}^3.$$

t_1 -nek 10^0 és 20^0 közé eső értékeire R_1 a táblázatban közölt értékekből lineárisan interpolálandó.

t^0	Víz			Higany		
	R	R_t , ha $t_t = 10^0$	R_t , ha $t_t = 20^0$	R	R_t , ha $t_t = 10^0$	R_t , ha $t_t = 20^0$
0	1·001192	1·001443	1·001693	0·0735499	0·0735683	0·0735867
1	1133	1358	1609	735633	735798	735982
2	1092	1292	1542	735766	735914	736098
3	1068	1243	1493	735900	736029	736213
4	1060	1210	1460	736033	736144	736328
5	1068	1193	1443	736167	736259	736443
6	1092	1192	1442	736301	736374	736558
7	1131	1206	1456	736434	736490	736674
8	1184	1234	1485	736568	736605	736789
9	1252	1277	1527	736702	736720	736904
10	1333	1333	1584	736835	736835	737020
11	1428	1403	1653	736969	736951	737135
12	1536	1486	1736	737103	737066	737250
13	1657	1582	1832	737236	737181	737365
14	1790	1690	1940	737370	737297	737481
15	1935	1810	2060	737504	737412	737596
16	2092	1942	2193	737637	737527	737711
17	2261	2086	2337	737771	737642	737826
18	2441	2241	2491	737905	737757	737941
19	2633	2407	2658	738039	737872	738057
20	2835	2584	2835	738172	737988	738172
21	3048	2772	3023	738306	738103	738288
22	3271	2970	3220	738440	738218	738403
23	3504	3178	3429	738573	738333	738518
24	3748	3396	3647	738707	738449	738633
25	4001	3624	3875	738841	738564	738748
26	4264	3862	4113	738974	738679	738864
27	4537	4110	4361	739108	738794	738979
28	4818	4366	4616	739242	738910	739094
29	5110	4632	4884	739376	739025	739210
30	5410	4908	5159	739510	739140	739325

¹ Landolt-Börnstein, Tabellen 47 I.

3. Meniscuscorrectio 20^o-on.¹

(Hiba valószínűleg kisebb, mint ± 0.05 mm (higanynál), illetőleg ± 0.1 mm (víznél); az adatok értelmezését l. a 28. oldalon).

A cső átmérője	Száraz higany		Nedves higany		Víz	
	mm	cm ³	mm	cm ³	mm	cm ³
1	0.14	0.00011	0.17	0.00013	0.17	0.00013
2	0.27	0.00085	0.34	0.00107	0.32	0.00101
3	0.36	0.00255	0.45	0.00318	0.45	0.00318
4	0.44	0.0055	0.54	0.0068	0.56	0.0070
5	0.49	0.0096	0.60	0.0118	0.65	0.0128
6	0.53	0.0150	0.65	0.0184	0.73	0.0206
7	0.56	0.0216	0.69	0.0266	0.80	0.0308
8	0.58	0.0292	0.71	0.0357	0.86	0.0432
9	0.59	0.0375	0.73	0.0464	0.93	0.0592
10	0.60	0.0471	0.74	0.0581	0.99	0.0778
11	0.60	0.0570	0.75	0.0713	1.04	0.0988
12	0.60	0.068	0.75	0.085	1.08	0.122
13	0.59	0.078	0.74	0.098	1.10	0.146
14	0.58	0.089	0.73	0.112	1.12	0.172
15	0.57	0.101	0.72	0.127	1.14	0.201
16	0.56	0.113	0.71	0.143	1.13	0.227
17	0.55	0.125	0.70	0.159	1.12	0.254
18	0.53	0.135	0.68	0.173	1.11	0.283
19	0.52	0.147	0.67	0.190	1.10	0.312
20	0.50	0.157	0.65	0.204	1.08	0.339
21	0.49	0.170	0.63	0.218	1.05	0.364
22	0.47	0.179	0.61	0.232	1.03	0.392
23	0.45	0.187	0.59	0.245	1.00	0.415
24	0.43	0.195	0.56	0.253	0.97	0.439
25	0.41	0.201	0.54	0.265	0.94	0.461

¹ Winkler Lajos, Zeitschr. f. angew. Chemie, 16, 719 (1903.)

kiterjedési együtthatója, vagyis a higany és az üveg köbös kiterjedési együtthatójának különbsége. A nehézség a t_k közepes hőmérséklet meghatározásában rejlik, mert ezt csak közelítőleg mérhetjük.

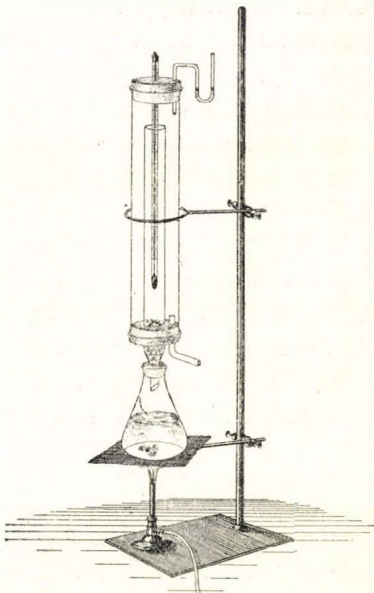
E célra hosszú, csőalakú higanyos edénnyel bíró, úgynevezett fonálhőmérőt használhatunk, amelyet közvetlenül a hőmérő kiálló része mellé úgy helyezünk el, hogy a fonálhőmérő higanyos edényének felső vége a kiálló higanyfonál felső végével egy szintben, alsó vége pedig abban a térben legyen, amelynek hőmérsékletét mérni akarjuk.¹ A fenti képletben ez esetben n nem a kiálló higanyfonál, hanem a fonálhőmérő higanyos edényének egész hosszúságát jelenti, a másik hőmérő osztályzatának fokaiban kifejezve.

Ha fonálhőmérő nem áll rendelkezésünkre, akkor a hőmérő kiálló higanyfonala miatt az észlelt hőmérsékleten alkalmazandó correctiót *R i m b a c h* kísérletei szerint közelítőleg a munka végén közölt 4. táblázat alapján is megállapíthatjuk, amely eljárás az előzőnél kényelmesebb.

Érzékeny hőmérőnél hibás észleléshez vezethet az a körülmény, hogy a higany a szűk hajszálcsovek falához többé-kevésbbé odatapad, aminek következtében a hőmérő adatai különbözők lehetnek aszerint, amint az illető hőmérsékletet alacsonyabb, vagy magasabb hőmérséklet felől közelítjük meg. A higany tapadásából származó hiba csökkentésére

a hőmérőt leolvasás előtt oldalán megkopogtatjuk és amennyire a kísérleti berendezés megengedi, arra törekszünk, hogy alacsonyabb hőmérséklet felől közeledjünk ahhoz a hőmérséklethez, amelyet mérni akarunk.

Az említett hibaforrásokat szem előtt tartva, pontos mérést csak olyan hőmérővel végezhetünk, amelynek adatait a gáz hőmérő adataira visszavezettük. A berlini „Phys.-techn. Reichsanstalt“ a beküldött hőmérőket csekély díj ellenében hitelesíti, vagyis megadja azokat a correctiókat, amelyeknek alkalmazásával a hőmérő adatait a gáz hőmérő adataira vonatkoztathatjuk. Ha hitelesített hőmérő áll rendelkezésünkre, akkor az ezzel való összehasonlítás útján magunk is megállapíthatjuk valamely hőmérő correctio-



5. rajz.

¹ A kiálló higanyfonál különböző hosszúságának megfelelően célszerű különböző hosszúságú fonálhőmérőket beszerezni.

táblázatát. Az összehasonlítást megelőzi a jég olvadáspontjának észlelése útján az osztályzat 0 pontjának ellenőrzése. Havat, vagy tiszta, apróra törött, vagy reszelt jeget destillált vízzel leöblítünk, majd annyi destillált vizet adunk hozzá, hogy sűrű kása keletkezzék. A jégkását kellő méretű hengerüvegbe, még czélszerűbben Dewar-féle edénybe teszszük, a hőmérőt 0 pontjáig belemártjuk és a hőmérsékletet, miután teljesen állandóvá vált, leolvassuk, ügyelve arra, hogy a hőmérőt csak a leolvasáskor és csak annyira emeljük ki a jégből, hogy a meniscust észlelhessük. A 0 pont ellenőrzése után a vizsgálandó hőmérőt a hitelesített hőmérővel együtt nagy hengerüvegben, amelyet aszerint, amint 100 C⁰-nál alacsonyabb, vagy magasabb hőmérsékleten akarjuk az összehasonlítást eszközölni, vízzel, vagy paraffinolajjal töltünk meg, közvetlenül egymás mellé helyezzük. A két hőmérő higanyos edénye lehetőleg közel jusson egymáshoz; kívánatos továbbá, hogy mindkét hőmérő higanyfonala vagy teljesen a folyadékba merüljön, vagy a kiálló részek fokainak száma közelítőleg egyenlő legyen. A fürdő folyadékát folytonos keverés közben, az összehasonlítandó hőmérsékletek közelében igen lassan, melegítjük és alkalmas közökben, pl. 10—10 C⁰-onként a hőmérőket leolvassuk. A leolvasást távcsővel végezzük, felváltva észlelve a két hőmérőt és az egyik hőmérő leolvasásának középértékeit a másik hőmérő megfelelő leolvasásával összehasonlítjuk. Pl. két 1/10 C⁰-okra osztott hőmérőnél, a 1/100 C⁰-ok becslése útján a következő értékek adódtak:

<i>a</i> hőmérő	... 40·02	40·06	40·09	40·11
<i>b</i> „	... 39·92	39·95	39·98	
<i>a</i> „ középérték	40·04	40·08	40·10	
<i>a—b</i>	0·12	0·13	0·12	

A hőmérő másik alappontjának, a víz forráspontjának hibáját vagy a leirt módon, a hitelesített hőmérővel való összehasonlítás útján, vagy közvetlenül határozzuk meg. E célra az 5. rajz látható (33. l.), könnyen összeállítható készüléket használhatjuk. A vizet tartalmazó Erlenmeyer-lombik nyakába parafadugóval bővebb cső van erősítve, amely alsó részében dephlegmatorként működő üvegcserepet vagy üveggyöngyöket tartalmaz. E csövet bővebb üvegcső veszi körül; a lombikban foglalt víz forralásakor fejlődő gőz az alsó parafadugóba illesztett üvegcsövön távozik el. A felső parafadugóba illesztett, vizet tartalmazó manometer arra való, hogy a vízgőz nyomását ellenőrizzük; ha a gőzt elvezető cső elég bő, akkor a gőz nyomása a külső nyomástól nem különbözik. A hőmérőt úgy erősítjük a felső dugóba, hogy a higanyfonal teljesen a gőztérben legyen. A forraláskor kis idő múltán többnyire beálló lökődés elkerülésére a lombikba néhány darabka cinket, még czélszerűbben néhány platinatetraedert teszünk, amelyent a Beckmann-féle forráspontmeghatá-

rozó készülékben szokás használni (l. e készülék leírását). Mintegy negyed-órai forralás után a hőmérsékletet és egyúttal a barometerállást (b) is leolvassuk; az ennek megfelelő forráspontot a

$$t = 100 + 0.0375 (b - 760)$$

képlettel számítjuk ki. Az észlelt és az így számított hőmérséklet között lévő különbség adja a keresett correctiót.

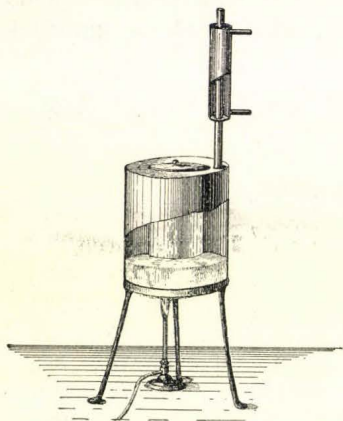
Hitelesített hőmérő hiányában a hőmérő alappontjai között lévő és az ezeknél alacsonyabb, illetőleg magasabb hőmérsékleteket bizonyos tiszta sók átváltozása hőmérsékletének, vagy tiszta folyadékok forráspontjának meghatározása útján is ellenőrizhetjük. E célra alkalmas anyagok a következők:

szilárd széndioxyd + gasolin ... forráspont	=	- 78.34 C° + 0.017 (b - 760)
higany olvadáspont	=	- 38.9 „
natriumsulfat (Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O)	=	32.38 „
natriumthiosulfat (Na ₂ S ₂ O ₃ , 5H ₂ O)	=	48.0 „
manganchlorid (MnCl ₂ , 4H ₂ O)	=	58.09 „
baryumhydroxyd (Ba(OH) ₂ , 8H ₂ O)	=	77.9 „
anilin forráspont	=	184.2 „ + 0.051 (b - 760)
naphthalin	=	218.0 „ + 0.058 (b - 760)
benzophenon	=	305.9 „ + 0.063 (b - 760)
higany	=	356.9 „ + 0.075 (b - 760)
kén	=	444.6 „ + 0.0912 (b - 760) - - 0.000042 (b - 760) ²

Magas (350 C°-nál magasabb) hőmérséklet mérésére való hőmérők a higany forrásának megakadályozására a hajszálcsőben lévő higanymeniscus fölött nagyobb nyomású nitrogent vagy széndioxydgázt tartalmaznak. E hőmérőknél a kiálló higanyfonál okozta hibák és az üveg térfogatváltozásával kapcsolatos thermikus utóhatások még fokozottabb mértékben mutatkoznak. Újabban quarczüvegből készült higanyos hőmérőket is hoznak forgalomba,¹ amelyek az utóbb említett hibaforrástól teljesen mentesek és 750 C°-ig használhatók. Az alacsony hőmérsékletek mérésére való és az üveget nedvesítő folyadékot tartalmazó hőmérő használatakor különösen a folyadék tapadásából származó hibákra kell tekintettel lennünk. A felsorolt okokból igen alacsony, vagy igen magas hőmérséklet mérésére inkább a kevésbé kényelmes, de megbízhatóbb módszereket használjuk, amelyek az elektromos ellenállás, vagy a thermo-elektromotoros erő mérésén alapszanak. A vörösizzásnál magasabb hőmérséklet mérésére a sugárzás törvényeire alapított photometriás módszert is használhatjuk. Ez eljárásokat az elektromos, illetőleg az optikai mérések fejezetében írjuk le.

¹ E hőmérőket a Dr. Siebert & Kühn casseli czég gyártja.

A hőmérséklet szabályozása. Thermostatok. Számos vizsgálat során szükséges a használt anyagot, pl. oldatot, huzamosabb ideig adott, állandó hőmérsékleten tartani. Ha ez nem különbözik lényegesen a szoba hőmérsékletétől ($15-25\text{ C}^0$) és ha csak rövid ideig kell állandóan tartanunk, mint pl. folyadékok sűrűségének, oldatok vezetőképességének stb. meghatározásakor: akkor nagyobb, 5—10 literes edényt vízzel töltünk meg és ennek hőmérsékletét meleg, illetőleg hideg víz, vagy jég hozzáadásával szabályozzuk, miközben a vizet gyakran keverjük; legegyszerűbben oly módon, hogy belemártott üvegcsövön erős levegőáramot fúvunk



6. rajz.

keresztül. Mennél nagyobb méretű a fürdő, annál könnyebb a hőmérsékletet állandóan tartani. Magasabb hőmérsékleten ez az eljárás kényelmetlen. Állandó hőmérsékletű fürdők előállítására a szilárd anyag olvadásának, vagy folyadék forrásának állandó hőmérsékletét is értékesíthetjük. Apróra tört jéggel, vagy hóval könnyen állíthatunk elő igen állandó hőmérsékletet, ha gondoskodunk arról, hogy az olvadáskor keletkező vizet mindig annyira eltávolítsuk, hogy a fürdő alsó részében jégdaraboktól mentes vízréteg ne keletkezzék. 0 C^0 -nál alacsonyabb állandó hőmérsékletet sóoldatok fagyasztása útján

kapott kryohydratokkal állíthatunk elő. E célra alkalmas néhány sónak kryohydratos hőmérséklete a következő¹

calciumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$	— 0.15^0
kaliumaluminiumsulfat $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$	— 0.47^0
bórsav H_3BO_3	— 0.7^0
natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$	— 1.2^0
cuprisulfat $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$	— 1.6^0
natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	— 2.1^0
kaliumnitrat KNO_3	— 2.9^0
magnesiumsulfat $\text{MgSO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$	— 3.9^0
strontiumnitrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	— 5.75^0
baryumchlorid $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	— 7.8^0
kaliumchlorid KCl	— 11.1^0
ammoniumchlorid H_4NCl	— 15.8^0
natriumchlorid $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$	— 21.2^0
calciumchlorid $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	— 55^0

Magasabb, állandó hőmérséklet előállítására forró folyadékok is alkalmasak. Ez az eljárás különösen akkor kényelmes, ha a hevítendő

¹ V. ö. Landolt-Börnstein, Tabellen 318. l., ahol számos más só kryohydratos hőmérséklete is megtalálható.

tárgy méretei megengedik, hogy azt a folyadék gőzében közvetlenül hevítsük. Szükség esetén a folyadék gőzével azt a fürdőt melegítjük, amelybe az illető tárgyat helyezük. A 6. rajzban feltüntetett fürdő kettős falú, keményen forrasztott vörösréz-lemezből készült edény, amelyre a folyadék-gőzök sűrűsítésére bő nyílású hűtő van forrasztva; az állandó forráspontú folyadékot a hűtő csövén töltjük be. A fürdő külső falát a melegvesztesség csökkentésére aszbesztlemezzel burkoljuk, aljára pedig vízüvegoldattal aszbesztpapírost ragasztunk, hogy a világítógáz égésekor keletkező kénsav roncsoló hatásától megóvjuk. A melegítendő tárgyat a fürdő belső edényébe teszszük és a felső nyílást aszbesztlemezzel burkolt fedővel elzárjuk, az edénybe pedig, ha a hevítendő tárgy természete megengedi, alkalmas folyadékot, pl. vizet vagy paraffinolajat öntünk, mert a levegő csekély hőcapacitásánál fogva a hőmérséklet kiegyenlítődése különben lassú és tökéletlen. A kívánt hőmérséklethez képest megfelelő forráspontú folyadékot használunk; néhány alkalmas folyadék forráspontját a következő táblázatban közöljük:¹

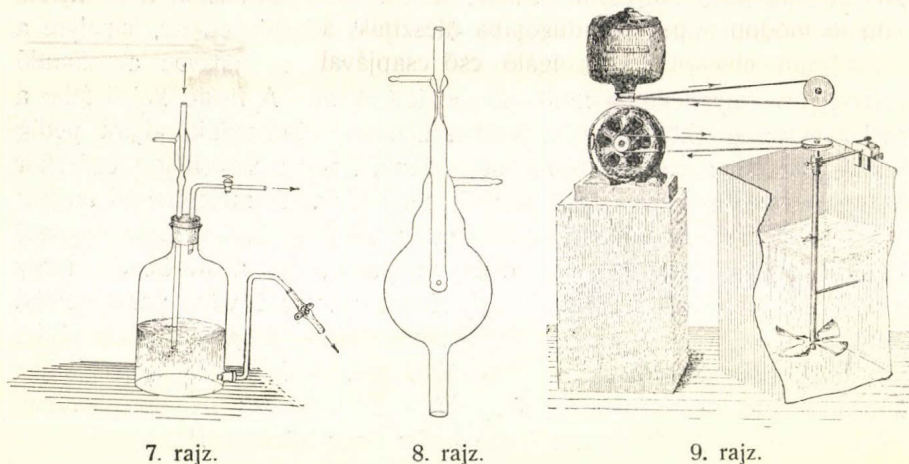
aethylbromid	38·40 ⁰ + 0·036	(b-760)
aceton	56·1 ⁰ + 0·030	(b-760)
methyalkohol	64·70 ⁰ + 0·030	(b-760)
széntetrachlorid	76·75 ⁰ + 0·044	(b-760)
benzol	80·2 ⁰ + 0·043	(b-760)
víz	100·00 ⁰ + 0·0375	(b-760)
toluol	110·7 ⁰ + 0·042	(b-760)
m-xylol	139·2 ⁰ + 0·052	(b-760)
dimethylanilin	193·1 ⁰ + 0·053	(b-760)
naphtalin	218·0 ⁰ + 0·059	(b-760)
benzophenon	306·0 ⁰ + 0·064	(b-760)
anthrachinon	380 ⁰ + 0·075	(b-760)

A leírt eljárásnak az a hátránya, hogy a hőmérsékletet nem változtathatjuk tetszés szerint, hacsak a külső nyomást megfelelően nem szabályozzuk, amit csak bonyolódott berendezéssel érhetünk el.² Ha valamely edényt vagy készüléket huzamos ideig kell tetszésszerűen és állandó hőmérsékleten tartanunk, akkor önműködő hőmérsékletszabályozóval felszerelt, vízzel, vagy más alkalmas folyadékkal megtöltött *thermostatot* használunk. A thermostat alkotórészei: az edény, a fürdő gyanánt szolgáló folyadék, a kavaró, a hőmérsékletszabályozó és a hőforrás. A thermostat edényéül emaillozott vasbádoffazék, vagy belül ónozott vörösrézlemezéből készült kád szolgálhat, amelynek két szemben levő falán tükörüveglakokat is alkalmazhatunk. Az edényt a hővesz-

¹ Más alkalmas folyadékokat l. Landolt-Börnstein, Tabellen 327. l., továbbá Chemiker-Zeitung 38, 1253 (1914).

² Szabatosan működő nyomásszabályozót ír le Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chemie 88, 138 (1914).

teség csökkentésére nemezzel vagy aszbeszttel, magasabb hőmérsékleten való használatkor ez utóbbival és fényezett aluminiumbádoggal



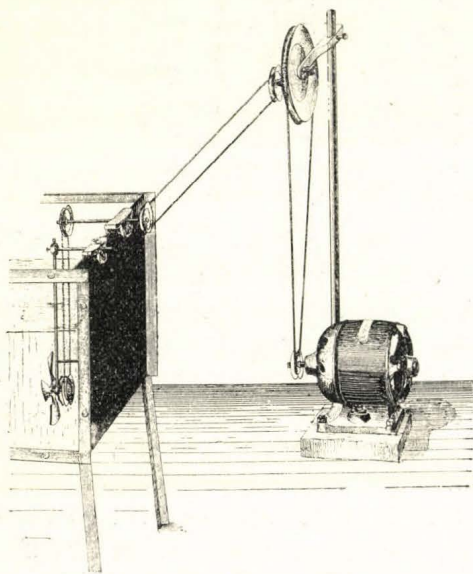
7. rajz.

8. rajz.

9. rajz.

burkoljuk. A thermostat méreteit a célnak megfelelően (10—150 liter) választjuk, miután azonban a hőmérséklet ingadozásai annál kisebbek, minél nagyobb a thermostat folyadékmennyisége, lehetőleg állandó

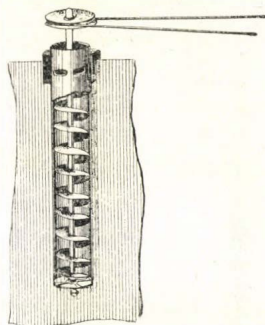
hőmérséklet elérésére nagyméretű thermostatot alkalmazunk. A thermostatba vizet öntünk, amely fölé magasabb hőmérsékleten (50—90 C°) a párolgás megakadályozására paraffinolajat rétegeztünk; 90 és 200 C° között paraffinolajat, 200 és 300 C° között megolvastott paraffint, 300 és 400 C° között vacuum-hengerolajat használhatunk. A thermostat vizébe, ha huzamosabb ideig közönséges hőmérsékleten használjuk, a víz sterilizálása végett mercurijodidot tartalmazó kis vászonzacskót függesztünk; ezzel a bacteriumok okozta nyálkakepződést elkerülhetjük. A



10. rajz.

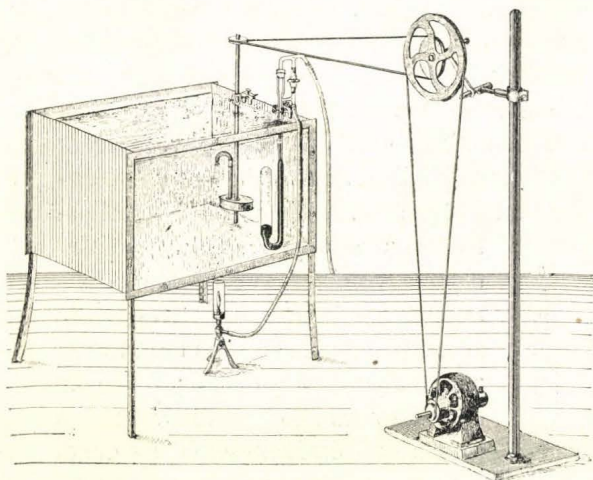
thermostat folyadékát különböző hőmérsékletű rétegek keletkezésének megakadályozására folytonos mozgásban kell tartanunk. Ezt vagy levegőáram befúvásával, vagy kavaró alkalmazásával érhetjük el. A szükséges

levegőáramot vízfújtatóval állíthatjuk elő, amelyet üvegből készült víz-légszivattyúból és nagyobb, 2—4 literes Deville-palaczkból egyszerű módon magunk is összeállíthatunk. E végből a szivattyút a 7. rajzból látható módon a palaczk dugójába illesztjük, a levegőáram elvezetésére szolgáló cső csapjával a levegőáramot szabályozzuk. A palaczk alsó nyílásába dugóval bő üvegcsövet erősítünk, amelyre kaucsukcsövet húzunk. A kaucsukcső nyílását csavaros szorítóval annyira szűkítjük, hogy a palaczk állandóan közel egyharmadát vizet tartalmazzon. A leirt eszközhöz hasonló szerkezetű, de könnyebben felszerelhető és kevésbé törekeny a 8. rajzban feltüntetett, üvegfüvótől beszerezhető szívó-fúvó készülék is. Ilyenfajta kavará csak közönséges hőmérsék-



11. rajz.

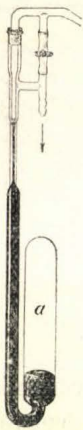
leten célszerű; magas hőmérsékleten a víz párolgása miatt a mechanikai berendezéssel való kavará ajánlatosabb. A kavaráknak egyik leggyakrabban használt alakja olyan egyszerű lapátkerék, amelyet függőleges vagy vízszintes tengely körül forgatnak (9. és 10. rajz). Igen élénk



12. rajz.

kavarást érhetünk el a turbinakavarával (11. rajz), amelyet nagyobb-méretű thermostatokhoz használunk. A nikkelezett vörösrézlemezről készült spirális nikkelezett sárgarézcsőben forog; a cső alsó nyílásán beszívott víz a felső oldalnyílásokon tódul ki. Hasonlóan működik az alább (43. lap) leirt Luther-féle centrifugál-szivattyú, amelyet igen előnyösen használhatunk kavarának is (12. rajz). A leirt kavarákat legkényelmesebben kis elektromotorral hajtjuk; ugyanerre a célra

azonban vízturbina vagy kis hőlégmotor is alkalmas. A motort a kavaróval vagy közvetlenül (9. rajz), vagy áttétellel (10. és 12. rajz) kapcsoljuk össze. Az összekapcsolásra legcélszerűbben lágú bőrszinórt használunk, amelynek végei kis fémkapcsokkal vannak összeillesztve.

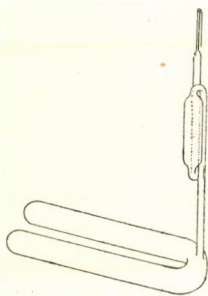


13. rajz.

Hogy a zsinór a kerékről a motor járása közben le ne pattanjon, arra kell ügyelni, hogy a kerékhez futó zsinór annak a keréknek a síkjába essék, amelyhez a zsinór közeledik; a kerékről távozó zsinór iránya mellékes (l. 9. rajz). A motort nem kell állványba fogni, ha azt nehéz ólomtalppal látjuk el és kaucsuklemezre állítjuk.

A hőmérséklet állandóan tartására hőmérsékletszabályozót alkalmazunk. Szerkezetük nagyon különböző lehet, de mindegyikük azon alapszik, hogy a hőmérsékletnek a megengedettnél magasabbra való emelkedésekor a fürdőben

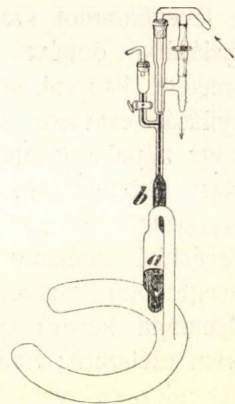
elhelyezett szabályozó anyagának hőokoza kiterjedése az égőt tápláló gáz, vagy elektromos úton fűtött thermostatoknál a fűtőáram útját elzárja és így a fürdő további melegedését megakadályozza. Szabályozó anyagul csaknem kizárólag folyadékokat használunk, mert ezeknek térfogata a különben érzékenyebb szabályozókat szolgáltató gázokkal vagy telített gőzökkel szemben a légnyomás ingadozásaitól független. A 13., 14. és 15. rajzban



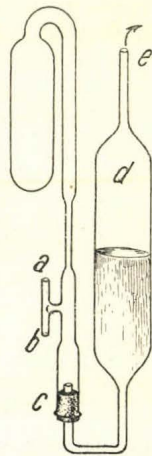
15. rajz.

látható a szabályozóknak egyik használatos alakja. A vékonyfalú, körülbelül 2,5 cm átmérőjű üvegcsőből készült *a*-edény (13. rajz) tartalmazza a szabályozó folyadékot; főképpen ez edény méretei szabják meg a szabályozó érzékenységét. Ez okból azt olyan hosszúnak választjuk, amennyire azt a thermostat méretei megengedik; esetleg gyűrű vagy patkó alakjában hajlítjuk (14. és 15. rajz). Keresztmetszetét nem cél-

szerű növelni, mert akkor a tartalma lassabban követi a környezet hőmérsékletének változását. Ezt az edényt nagy kiterjedési együtthatóval bíró folyadékkal, többnyire toluollal vagy xylollal, ritkábban petroliummal, vagy 10–20%-os calciumchloridoldattal töltjük



14. rajz.



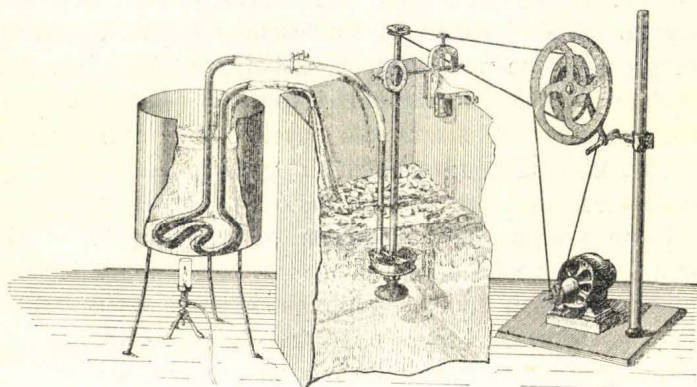
16. rajz.

meg. A megtöltés, különösen nagyobb méretű szabályozók esetében, némi ügyességet igényel. A 13. rajzban feltüntetett szabályozót úgy töltjük meg, hogy a 16. rajzban fordított helyzetben látható szabályozó *a* és *b* nyílásait elzárjuk, majd a *c* nyílásba dugóval meggömbített végű *d* pipettát illesztünk, amelybe a folyadékot öntjük és *e*-nél szivattyúzva, majd levegőt bocsátva be, a folyadékot a szabályozóba engedjük. Ezt az eljárást addig ismételjük, amíg a szabályozó csaknem megtelik. A pipetta eltávolítása után a megtöltött szabályozót, most már normális helyzetben, a használatkor előfordulható legmagasabb hőmérsékleten még valamivel tovább melegítjük, majd annyi higanyt öntünk bele (miközben a kiszorított toluolnak a hajszálcsövön át való feljutását vékony rézdrót betologatásával elősegítjük), míg kis mennyiségű higany a szabályozó edényébe is jutott. A szabályozó fölemelkedő csövének bővebb része olyan méretű legyen, hogy a közönséges, illetőleg az előfordulható legalacsonyabb hőmérsékletre való lehüléskor a folyadék összehúzódása folytán levegő még ne juthasson a szabályozó edényébe. Vízszintes edényű szabályozóknál a fölemelkedő csőnek a 14. és 15. rajzban látható alakot kell adni; itt is arra kell ügyelni, hogy az *a* edény, továbbá a fölemelkedő, körülbelül ugyanolyan térfogatú *b* cső méretei úgy legyenek megválasztva, hogy az előfordulható maximális hőmérsékleten a higany még ne szoríttassék ki egészen az *a* edényből és viszont a lehüléskor a higany ne húzódhassék vissza a *b* csőből teljesen az *a* edénybe, mert különben ebbe levegő juthatna, ami a szabályozónak újból való megtöltését tenné szükségessé. E szabályozót egyenes helyzetben, egyébként az előbb leirthez hasonló módon töltjük meg; az *a* edényben megmaradt levegőt a szabályozó helyzetének megfelelő változtatása útján kell eltávolítani.

Miután a szabályozót megtöltöttük és felső részét szűrőpapirossal kiszárítottuk, a szabályozót a thermostatba helyezük és ezt a kívánt hőmérsékletre melegítjük föl. A kiterjedés folytán a felső edénybe gyűlő higanyt pipettával annyira eltávolítjuk, hogy a meniscus a kívánt hőmérsékleten éppen a hajszálcső nyílásához érjen. A fölösleges higany eltávolítását, vagy szükség esetén újabb higany bebocsátását kényelmesebben eszközölhetjük, ha a szabályozó felső része csapos edénnyel közlekedik (14. rajz). A felső részbe parafadugóval beerősített, alsó végén vízszintesen lecsiszolt gázvezetőcsövet annyira letoljuk, hogy vége a hajszálcső nyílásánál a higany kidomborodó felületét éppen érintse. A gáz útját a nyilak jelzik; a közbeiktatott, csavaros szorítóval szűkíthető kaucsukcső arra való, hogy a gáz főútjának a higany emelkedésekor beálló elzárása esetén az égő lángja ne aludjék ki egészen. A hőmérséklet ingadozásai akkor a legkisebbek, ha a csavaros szorítót úgy állítjuk be, hogy a gáz főútjának elzárásakor égő láng ne legyen sokkal

kisebb annál, amely az állandó hőmérséklet fenntartására szükséges. Viszont a legnagyobb lángot sem czélszerű az állandó hőmérséklet fenntartásához szükségesnél sokkal nagyobbobbnak választani. Jól szabályozható lángot szolgáltatnak az úgynevezett mikroégők (17. rajz). Ha nagyobb méretű thermostatot kell magasabb hőmérsékleten tartani, akkor nem szükséges a fűtő gáz egész mennyiségét a szabályozón átvezetni, hanem a szabályozóval össze nem kapcsolt közönséges égővel a thermostatot a kívánt hőmérséklethez közelálló, de annál alacsonyabb hőmérsékletre melegítjük és csak a még szükséges hőmérséklettöbblet elérésére használunk a szabályozóval összekapcsolt égőt. A gáz nyomásának jelentékenyebb változása esetén czélszerű a vezetékbe gáznyomásszabályozót is kapcsolni.

Az előzőekben leírt berendezést a szobahőmérsékletnél alacsonyabb állandó hőmérséklet előállítására is használhatjuk, azzal a kiegészítéssel,



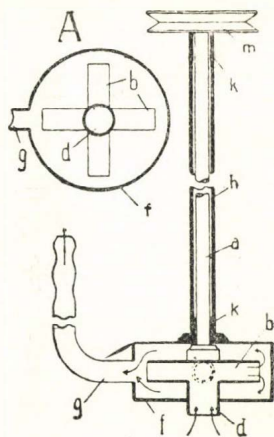
17. rajz.

hogy a thermostatba fémcsőből, például ónból vagy ónozott rézből készült hűtőcsövet helyezünk el, amelyen hideg vizet áramoltatunk át. Aszerint, hogy milyen hőmérsékletet akarunk elérni, vagy a vízvezeték vizét használjuk, vagy jeges vizet áramoltatunk át a hűtőcsövön, például a Luther-féle centrifugál-szivattyúval (17. rajz). Hogy a szivattyúba jégdarabok ne juthassanak, alsó nyílására drótszövetet kötünk; a víz áramlásának sebességét csavaros szorítóval megfelelően szabályozzuk. A thermostatot ily módon annyira hűtjük, hogy hőmérséklete a fűtő hőforrás kikapcsolásakor a kívántnál állandóan valamivel alacsonyabb legyen; a hőmérsékletnek a kívánt értékre való emelése éppen úgy történik, mint a közönségesnél magasabb hőmérsékleten való használatkor.

Ahelyett, hogy a szabályozó folyadékának kiterjedését közvetlenül a gáz útjának elzárására használnók, e kiterjedést egy áramforrás áramának a zárására használhatjuk, amely elektromágnezt hoz működésbe; ez utóbbi végzi alkalmas módon a gáz útjának elzárását. Miután a hajszál-

csövet, amelyben a higany elmozdulása az áramot zárja, szűknek választ-hatjuk, az érzékenységet ilymódon jelentékenyen fokozhatjuk. A gázzal való fűtést elektromos fűtéssel is helyettesíthetjük; a szabályozó áram-körének zárásakor működésbe lépő elektromágnes (relais) ez esetben a fűtő áramforrás be-, illetőleg kikapcsolását eszközli. A szabályozók e csoportjának behatóbb ismertetését itt mellőzzük; a legjobban bevált típusok szakszerű leírása Köhler Fritz leipzig-i volt egyetemi mecha-nikus „Thermostaten“ című, 1914-ben kiadott árjegyzékében található, amely a thermostatok használatáról számos hasznos útmutatást tartal-maz.

Előfordulhat, hogy az állandó hőmérsékleten tartandó edényt mére-teinél, vagy alakjánál fogva nem helyezhetjük el a thermostatban, vagy hogy nagyobb készüléknek csak egyes, el nem mozdítható részeit kell állandó hőmérsékleten tartani. Ilyen esetben a melegítendő készüléket vagy készülékrészt gyak-ran alkalmas alakú kisebb fürdővel, csőalakú edényt pl. Liebig-féle hűtő módjára bővebb csővel vehetjük körül, amelyen egy thermostat állandó hőmérsékletű vizét áramoltatjuk keresztül. E célra jól használható a Luther-féle centrifugál-szivattyú, amelynek kavaróként való alkalmazásáról már a 39. lapon megemlékez-tünk és amelynek másik alkalmazását a 42. lapon leirtuk. Az *f* fémdobozban (18. rajz) a keresztalakú *b* csövet kis elektromotor gyorsan forgatja, mire a forgás sebességével növekedő szívó-hatás nyilvánul *d*-nél, amely a folyadékot *g* felé hajtja; *g* vastag kaucsukcső közvetíté-sével össze van kötve az állandó hőmérsékleten



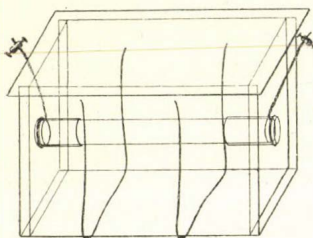
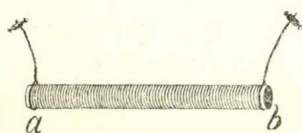
18. rajz.

tartandó fürdővel, amelyből a folyadék hasonló csövön jut vissza a thermostatba. A folyadék gyors áramlása következtében (percenként 5—10 liter) a fürdő hőmérséklete alig különbözik a thermostatétól.

Magasabb hőmérsékleten, 200—300 C⁰-on a leirt thermostatokkal való dolgozás és rendbentartásuk kényelmetlenné válik, ezért ez esetben, ha csak lehetséges, lemondunk a fürdőben való melegítésről és elektromos úton melegített kemenczéhez folyamodunk. E kemenczék nagy előnye, hogy egyszerű szerkezetűek, kezelésük kényelmes és tiszta, továbbá az, hogy tetszésszerűen, könnyen beállítható hőmérsékleten használhatók, s hogy a hőmérséklet állandóan tartása sem jár nagyobb nehézséggel. Fizikai-chemiai vizsgálatokhoz leginkább az ellenálláskemenczéket alkalmaz-zák, ezért ehelyütt a kemenczéknek csak ezzel a válfajával fog-lalkozunk.

A fűtő ellenállást nagy ellenállású fémdrót alkotja, amelyet vagy közvetlenül a hevítendő tárgyra, vagy alkalmas fűtőtestre (pl. mindkét vagy csak egyik végén nyitott csőre, amelyben a hevítendő tárgyat elhelyezünk) feszesen és úgy, hogy az egyes menetek egymással ne érintkezzenek, reátekercselünk. Nem nagyon magas hőmérsékleten (körülbelül 800 C° -ig) $1\text{--}1.5\text{ mm}$ vastag, tiszta nikkelt-, vagy még inkább nikkelt-chromdrót felel meg a célunknak;¹ 800 C° -on túl való huzamosabb hevítéskor a nikkeldrót oxidatio folytán keresztülég, miért is ez esetben platinadróthoz, illetőleg vékony platinalemezhez kell folyamodnunk. A H e r a e u s-féle platina-foliás kemenczék rövidebb időn át 1500 C° -ig is használhatók.

Nikkeldrótos kemenczét a következő módon magunk is összeállíthatunk. Megfelelő méretű (2 mm falvastagságú és a melegítendő tárgy



19. rajz.

keresztmetszetének és hosszúságának megfelelő, illetőleg ez utóbbinál mintegy 20 cm -rel hosszabb) vörösréz- vagy nikkeltcsőre híg víz-üvegoldattal gyengén megnedvesített vékony aszbesztpapirost ragasztunk néhány réteg vastagságban. A szigetelő réteget hagyjuk megszáradni, majd a cső mindegyik végére egy-egy drótyűrűt erősítünk olymódon, hogy a drót elálló, hosszú, szabad végeit lapos fogóval meghúzzuk és összecsavarjuk (19. rajz, *a* és *b*). E drótyűrűk a fűtődrót végeinek rögzítésére valók. A fűtődrót egyik szabad végét ugyanis *a*-val összecsavarjuk, azután a megfeszített fűtődrótot az esztergpadon befogott csőre reátekercseljük és

mikor a cső másik végéhez jutottunk, a fűtődrótot az ott lévő *b* gyűrű drótyűrűvel összecsavarjuk. Ezek az összecsavart drótvégek szolgálnak az áram be- és kivezetésére. A tekercseléskor ügyelni kell arra, hogy a drót alatt az aszbesztréteg meg ne sérüljön. A drótot végül szigetelő réteggel földjük be, amelyet úgy készítünk, hogy talcumot vagy kaolint kevés hígított víz-üvegoldattal sűrű péppé keverünk; e pépből annyit kenünk a csőre, hogy a réteg megszáradása után a drótot mindenütt egyenletesen vonja be. Ezzel egyrészt elérjük azt, hogy az egyes drótmenetek szigetelését a melegítéskor is biztosítjuk, másrészt ezzel a drótnak oxidatióját is lényegesen megnehezítjük. Aszbeszttel szigetelt drótot is beszerezhetünk; ennek használata kényelmesebb, amennyiben

¹ Ilyen drótot szállít L a n g e n, Berlin, Seydelstrasse, vagy Vereinigte Deutsche Nickelwerke, Schwerte in W., nikkeltchromdrótot C. S c h n i e w i n d t, Neuenrade, Westf.

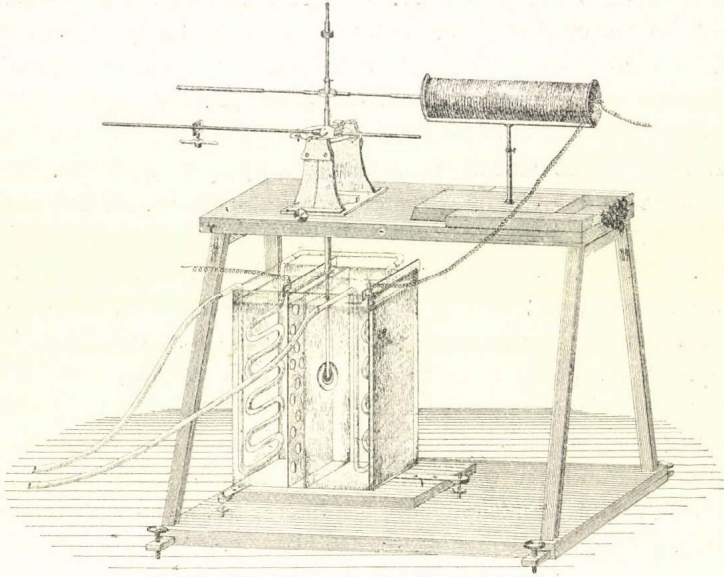
az ilyen drótot közvetlenül a fémcsőre tekercselhetjük és a szigetelő fedőréteg alkalmazása is fölöslegessé válik; miután azonban az aszbeszt a drótot az oxydatióval szemben csak tökéletlenül védi, az ilyen kemenczék rövidebb élettartamúak. A csövet a rajzon látható módon erős aszbeszt-kartonból összeállított szekrényben helyezzük el úgy, hogy annak tengelyét alkossa; a hőveszteség csökkentésére a szekrényt magnesiumoxyddal töltjük meg. A magnesiumoxyd kitünő hőszigetelő képességénél fogva a kemencze kifelé alig melegít.

Áramforrásul legczélszerűbben akkumulátorteletet használunk; 1 mm átmérőjű nikkeldrót 800 C⁰-on kb. 4·5-t A-t fogyaszt, a szükséges áramfeszültség 30 cm-es kemencze esetében kb. 20 V. Ha csak 110 V-os áram áll rendelkezésre, akkor a feszültség nagyobb részét rheostattal kell megsemmisíteni, ami nagy energiapazarlással jár. Ezt ugyan elkerülhetjük, ha vékonyabb nikkeldrót használunk, de ezzel, különösen magasabb hőmérsékleten, a kemencze élettartama nagyon megrövidül. Az áramkörbe a rheostaton kívül ampèremetert is kapcsolunk. Az első melegítést nagyon lassan és óvatosan eszközöljük, hogy a friss szigetelő réteg repedések keletkezése nélkül kiszáradjon. A hevítendő edényt a cső közepén helyezzük el; a cső végeit aszbeszt-lapokkal, vagy aszbesztgyapottal lehetőleg tökéletesen elzárjuk. A stationárius állapot beállta után ugyanis az áram hőtermelése csak arra szolgál, hogy a vezetés és sugárzás okozta hőveszteséget pótolja; ezért arra kell törekedni, hogy ez lehetőleg csekély legyen és hogy különösen a levegőnek a fűtött csövön való átáramlását megakadályozzuk. Miután a hőveszteség különösen a cső végén jelentékenyebb, a hőmérséklet a cső végén, a közepén uralkodónál mindig alacsonyabb; a cső hosszúságát ezért úgy választjuk, hogy az egyenletes hőmérsékleten tartandó tér az egész cső hosszúságának körülbelül csak harmada legyen. A hőmérsékletet még egyenletesebbé tehetjük azzal, ha a hevítendő edényt nem közvetlenül a kemencze csövébe, hanem 2 mm falvastagságú ezüstcsőbe fektetjük, amelyet a kemencze csövének közepén helyezünk el és amelyen belül az ezüst kitünő hővezető képességénél fogva észrevehető hőmérsékletkülönbség nem jöhet létre, vagy pedig oly módon, ha a cső végén mutatkozó nagyobb hőveszteségeket megfelelő intenzitású árammal melegített zárólapok alkalmazásával compenzáljuk.¹

Az elektromos kemencze hőmérsékletének állandósága attól függ, hogy a fűtődróton áthaladó áram intenzitása, a fűtődrót ellenállása és a vezetés és sugárzás okozta hőveszteség mennyire állandó. A fűtődrót ellenállása a drót oxydatiója folytán csak oxydálható fém, például nikkal, kevésbbé nikkalchromdrót alkalmazásakor változik, külö-

¹ B o d e n s t e i n, Zeitschr. f. Elektrochemie, 16, 962 (1910).

nösen magas hőmérsékleten, de kellő szigeteléskor oly lassan, hogy az ebből származó hőmérsékletváltozást az áram intenzitásának megfelelő szabályozásával könnyen compenzálhatjuk.¹ A vezetés és sugárzás okozta hőveszteség a környezet hőmérsékletével változik, ez utóbbit tehát lehetőleg állandóan kell tartanunk. A fűtőáram intenzitásának állandósága, ha nagyobb kapacitású akkumulátor-telep áll rendelkezésünkre és ha azt egyidejűleg másra nem használjuk, teljesen kielégítő; ha azonban a világító és más célokra is használt központi telep szolgáltatta 110 V-os áramra vagyunk utalva, amelynek vezetékeiben rendszerint nagyobb ingadozások



20. rajz.

észlelhetők, akkor az áram intenzitásának szabályozása válik szükségessé. E szabályozást rövid ideig tartó kísérletkor alkalmas rheostattal magunk is végezhetjük, huzamosabb időn át azonban ez fárasztó, vagy esetleg teljesen lehetetlen is. Ilyen esetben jó szolgálatot tehet a következőkben leírt áramszabályozó, amely az áram intenzitásának állandóságát önműködőleg biztosítja.

A szabályozó² voltaképpen nem egyéb, mint érzékeny, igen könnyű, aczéltükön achátágyakban nyugvó mérleg (20. rajz), amelynek hosszú nyelvére annak alsó végén vékony tüköruveglemez van erősítve. Ez

¹ Az áram intenzitását (i) olyan arányban csökkentjük, amilyen arányban a kemencze mellé kapcsolt voltmeteren észlelt feszültség (v) emelkedik, úgy, hogy $i v$ állandó maradjon.

² Beszerezhető *Benyó Emil* mérleggyárából, Budapest, VIII., Futó-u. 17.

utóbbi köralakú nyílással bíró tükörüveglemez előtt leng, amely nagyobb üvegdádba úgy van beragasztva, hogy azt két egyenlő részre osztja. A mérleg nyelvének felső folytatására, közel a mérleg forgástengelyéhez, lágyvas-pálcza van erősítve, amely eltolható dróttekerics magvát alkotja. A kádba hígított kénsavat öntünk és abba két ólomelektrodát helyezünk. Az áram a kádban lévő elektrolyton, a dróttekericsen és az illető vezetőn, jelen esetben az elektromos kemenczén halad át, amelyben az intenzitás állandóságát biztosítanunk kell. Az áramintenzitás növekedésekor a vasmag a tekerics felé mozdul el, mire a lemez a választófal nyílását többé-kevésbé elzárja. A lemez csekély elmozdulása, ha az elektrolyt koncentrációját helyesen választottuk meg, jelentékeny ellenállásváltozást okoz, úgy, hogy az áramintenzitás változását az elektrolyt ellenállásának automatikus növekedése vagy csökkenése kompenzálja.

A készülék használatakor mindenekelőtt az asztalkát, amelyen a kád nyugszik, az állító csavarokkal úgy állítjuk, hogy lengéskor a lemez pontosan a kád választófalához feküdjék, majd a kádba vizet öntünk, az áramkört zárjuk és a vízhez addig csepegtetünk kénsavat, míg az áramerősség a lemez normális helyzete mellett, azaz amikor a lemez és a választófal között a távolság mintegy 7 mm, a kívánt értéket el nem éri. Most a mérleg karjára akasztott lovassúlyt addig toljuk el, amíg a mérleg deszarretáláskor közelítőleg a kívánt áramerősségre áll be. Hogy a mérleg nagy feszültségváltozásokat is tökéletesen kompenzáljon, még a mérleg súlypontjának helyes beállítása szükséges. Eczélből azt a vezetőt, amelyben az áramerősséget állandóan kívánjuk tartani, jelen esetben az elektromos kemenczét rheostattal helyettesítjük és ennek ellenállását úgy változtatjuk, hogy a lengő lemez hol az egyik, hol a másik szélső helyzetet foglalja el (ilyeneknek tekinthetjük azokat a helyzeteket, amikor a lemez körülbelül 1, illetőleg 15—20 mm-nyi távolságban van a tükörüvegfaltól). Ha az áramerősség a lemez e két szélső helyzeténél nem teljesen ugyanaz, akkor a mérleg nyelvének felső folytatásán alkalmazott toló súlyt addig toljuk fölfelé vagy lefelé, amíg e célt elértük. Csak most állítjuk be a mérleget a karján lévő lovassúlylyal pontosan a kívánt áramerősségre.

Annak megítélésére, hogy mekkora a lemez elmozdulás-okozta ellenállásváltozás, szolgáljanak a következő adatok:

A sav koncentrációja	Az elektrolyt ellenállása, ha a lemez és tükörüveg távolsága	
	1 mm	20 mm
$\frac{1}{4}$ normal	29 Ω	9 Ω
$\frac{1}{10}$ „	56 Ω	16 Ω

Az első rovatban a használt kénsav koncentrációja, a két következőben a két elektrod között észlelt ellenállás van megadva a lengő lemez két szélső helyzeténél. A lemeznek 19 mm-rel való elmozdulása tehát az első esetben 20, a másodikban 40 Ω -nyi ellenállásváltozást okoz. A kád közepén elhelyezett tükrövegglap köralakú nyílásának átmérője 3 cm, a lengő lemezé 8 cm, mindegyik elektrod pedig 470 cm² felületű. Ha a készüléket különböző áramerősségre kívánjuk használni, akkor célszerű különböző vastagságú dróttal készült tekercseket használni, mert a készülék természetesen annál biztosabban működik, minél erősebb a tekercsnek a vasmagra kifejtett hatása. Hogy mennyire pontos a szabályozás, az csupán attól függ, hogy milyen gondosan történik a beállítás.

Noha az elektrolyt melegedése a szabályozó működését nem befolyásolja, célszerű az elektrolytot huzamosabb használatkor hűteni; e célra a kádba kaucsukcső közbeiktatásával egymásután kapcsolt két üvegcsőhűtőt helyezünk, amelyekben vízvezetéki vizet folytatunk át.

A készülék felsorolt méretei lehetővé teszik az áramerősségnek körülbelül 7 ampère-ig való közvetlen szabályozását. Ennél erősebb áramoknál, amelyeknél az elektrolyt melegedése kellemetlenné válik, a szabályozandó áramnak egy részét az elektrolyttal párhuzamosan kapcsolt közönséges rheostaton vezetjük át. A szabályozást ez esetben is az elektrolytellenállás automatikus változása eszközli, az elektrolytellenállást azonban úgy kell megválasztani, hogy annak változása a lehetséges áramingadozásokat kompenzálhassa.

Bizonyos célokra kívánatos lehet a feszültség szabályozása. Ilyen állandó feszültség áll rendelkezésünkre bármely áramkörben, amelyet a tekercscsel, esetleg a tekercscsel és egy utánakapcsolt (állandó) ellenállással parallel kapcsolunk. A vörösrézdróttekercs helyett ez esetben célszerűbben konstantan-dróttekercset használunk.

Ha a környezet hőmérsékletének nagyobb fokú ingadozását nem kerülhetjük el, akkor az áram intenzitásának állandóan tartásával a kemence hőmérsékletének állandóságát nem biztosíthatjuk. Ilyen esetben a B ö r n s t e i n szerkesztette hőmérsékletszabályozót¹ használhatjuk.

Az ellenálláskemenczék másik válfajánál a fűtő ellenállást fém-(platina, iridium) vagy széncső alkotja. E kemenczéket kis feszültségű, de nagy intenzitású árammal tápláljuk, miért is csak ott használhatók, ahol nagy kapacitású akkumulátortelep, vagy transzformátorral alacsony feszültségre transzformált váltakozó áram áll rendelkezésre. Ezekre, valamint más berendezésű kemenczékre vonatkozólag részletesebb adatokat S t ä h l e r többször idézett kézikönyvében (I. kötet) találhatunk.

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 417 (1912).

A nyomás mérése.

A tömeg, a térfogat és a hőmérséklet mellett különösen gázok vizsgálatánál egyik leggyakrabban mérendő sajátság a nyomás. A nyomás a felület egységére ható nyomóerő; gyakorlati egysége az *atmosphaera*, vagyis az a nyomás, amelyet 76 cm magasságú, 0° hőmérsékletű higanyoszlop súlyánál fogva 1 cm² felületre a tenger szintjén, a 45. szélességi fokon gyakorol.¹ Egy cm³ 0° hőmérsékletű higany súlya 13·596 g lévén, e nyomás 1·0333 kg nehézségének felel meg. Nagyobb nyomások egységéül gyakran az *atmosphaera* helyett a kilogrammot (pro cm²) is használják.² Úgy is szokták a nyomást kifejezni, hogy annak a higanyoszlopnak a magasságát adják meg, a melyvele egyensúlyt tart. Így 10 cm vagy 100 mm nyomásról beszélve, azt akarjuk kifejezni, hogy a nyomás 10 cm magas, 1 cm² keresztmetszetű, 0° hőmérsékletű higanyoszlop nehézségével egyenértékű. Az abszolút, úgynevezett *cgs*-rendszerben a nyomás egysége az a nyomás, amelyet 1 *dyne* erő a cm² felületre gyakorol. Miután 1 g nehézsége 980·6 *dyne* erőnek felel meg,³ ennél fogva 1 *atm.* = 1033·3 · 980·6 = 1013200 *dyne/cm*².

Manometerek. A nyomás mérésére alkalmas eszközt manometernek nevezzük; legegyszerűbb alakja valamely folyadékot tartalmazó U-alakú cső. Ilyen csőben a folyadék a két szárban egy szintben helyezkedik el, ha a folyadék felületére gyakorolt nyomás mindkét oldalon egyenlő. Ha e nyomás különböző, akkor a szintkülönbség mértéke a nyomáskülönbségnek, amelyet így, ha a manometer folyadéka higany, közvetlenül higany-centiméterekben kifejezve kapunk meg. Más, *s*₁ sűrűségű folyadékot használva és a higanynak ugyanazon hőmérsékletre vonatkozó sűrűségét *s*-sel jelölve, az észlelt szintkülönbséget $\frac{s_1}{s}$ -sel kell megszoroznunk, hogy a nyomáskülönbséget higanyban kifejezve megkapjuk. Ezt az értéket abban az esetben, ha az észlelés hőmérséklete *t*⁰ volt, még

¹ Más földrajzi fekvésű helyen 1 *atmosphaera* nem 76 cm-es, hanem

$$76$$

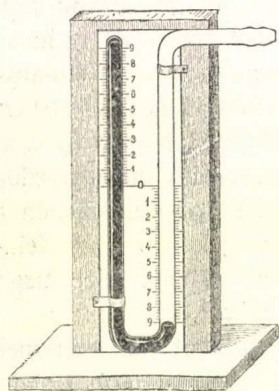
$$1 - 0.0026 \cos 2\varphi - 0.0000003 h$$

cm magasságú és 0° hőmérsékletű higanyoszlop súlyának felel meg, ahol φ az illető hely földrajzi szélessége és *h* a tenger szintje fölött való magassága, méterekben kifejezve. Budapesten $\varphi = 47^\circ 29' 34.7''$ (bölcészeti főépület) és *h* = 110 m, úgy, hogy az 1 *atmosphaera*ának megfelelő higanyoszlop magassága 75·985 cm.

² Ezt az egységet technikai *atmosphaera*ának is nevezik.

³ A 45° földrajzi szélességnek és a tenger szintjének megfelelő pontos érték 980·62 *dyne*. Budapesten ez az érték 980·81 *dyne*.

0 C⁰-ra kell reducálnunk; evégből azt $1 - 0\cdot000182 t$ -vel szorozzuk.¹ Ha a manometer egyik szára zárt és levegőt nem tartalmaz, vagyis ebben a szárban a folyadék felszínére nyomás nem nehezedik, akkor a folyadék két felszínének magasságbeli különbsége közvetlenül a folyadék szabad felületére gyakorolt nyomást méri. Ilyen, egyik oldalán zárt manometernek tekinthetjük a levegő nyomásának mérésére való barometert is, amelyre alább még visszatérünk. Kis nyomások mérésére hasonló szerkezetű, de rövidszárú higanymanometert (21. rajz) használunk, pl. vacuumban való lepároláskor, vagy más, szivattyúzással kapcsolatos műveletekhez. Igen csekély nyomáskülönbségek mérésakor



21. rajz.

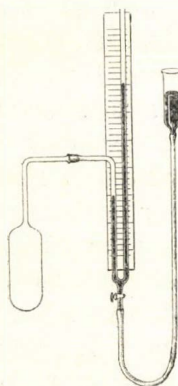
célszerű higany helyett kisebb sűrűségű manometerfolyadékot használni, pl. olivajajat, paraffinajajat, csontolajat, petroleumot, vagy más kis tensiójú folyadékot; mindezeknek a higany-nyal szemben az a hátrányuk, hogy a gőzöket többé-kevésbé oldják és így hibákra adhatnak alkalmat. A szintkülönbséget pontos méréskor távcsővel, a manometer két szárára maratott *mm*-osztályzaton olvassuk le. Hogy a két szár osztályzatának megfelelő vonalai egy vízszintes síkba esnek-e, arról oly módon győződünk meg, hogy a higany magasságát a két szárban, ezeknek egymással, vagy a külső levegővel való közlekedésekor megfigyeljük. Ha a manometer csövein osztályzatot nem alkalmazhatunk, akkor tükörüvegre maratott *mm*-osztályzatot helyezünk el közvetlenül a mérendő higanyoszlop előtt, úgy, hogy a tükörüveg osztályozott oldala a higanyoszlop felé legyen fordítva és ahhoz minél közelebb essék, vagy a magasságkülönbséget kathetometerrel észleljük. A manometer két szárát lehetőleg egy szál csőből készítjük; ha ugyanis a két szár keresztmetszete különböző, akkor az észlelt magasságkülönbséget a higany capilláris depressiója miatt javítani kell.²

Gázreakciók tanulmányozásakor gyakran állandó térfogaton tartandó gáz vagy gázelegy nyomásváltozását kell észlelnünk. Ilyen esetben a reactioedényt olyan manometerrel kötjük össze, amely vastagfalú, $1 - 2$ mm belső

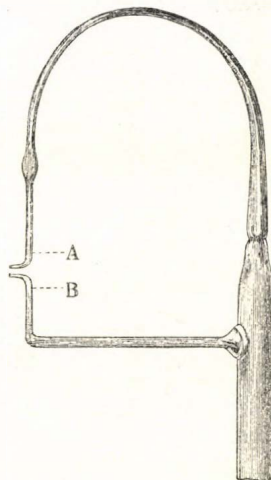
¹ 1 cm^3 higany 0 C⁰-ról t^0 -ra való fölmelegítésekor $0\cdot000182 t \text{ cm}^3$ -rel terjed ki; $0\cdot000182$ a higanykőbös kiterjedési együtthatója. Ha a keresztmetszetet (1 cm^2) állandóan tartjuk, akkor tehát a hosszúsága (1 cm) a t^0 -ra való fölmelegítésekor $0\cdot000182 t \text{ cm}$ -rel növekszik. Az $1 + 0\cdot000182 t$ -vel való osztás helyett a 4. lapon adott szabály értelmében $1 - 0\cdot000182 t$ -vel szorozhatunk.

² E helyesbítés megállapítására a higany magasságát a nyitott manometer két szárában észleljük.

átmérőjű kaucsukcső révén higanytartó edénnyel közlekedik (22. rajz); ez utóbbinak emelésével vagy süllyesztésével a higanyt a manometernek a reactioedénnyel összekapcsolt szárában állandó magasságon tarthatjuk. Capilláris szárú manometerben a higany tapadását úgy kerülhetjük el, ha az üvegcső belső falát kevés tömény kénsavval megnedvesítjük. Olyan esetben, mikor a gáz a manometer-folyadékot megtámadja, a Bourdon-féle fémmanometer mintájára szerkesztett Lehmann-Ladenburg-féle manometert¹ használhatjuk, amelynek legegyszerűbb alakját a 23. rajz szemlélteti. E manometer lényeges alkotórésze lapos keresztmetszetű, vékonyfalú, sarló- vagy kigyócső alakjában görbített üvegcső, amelyet a reactioedénnyel összekötünk. Mivel e cső külső felülete a belsőnél nagyobb, a nyomás változása-
kor deformálódik és pedig a belső nyomás növekedésekor a cső kifelé, a nyomás csökkenésekor befelé hajlik. A cső szabad végéhez forrasztott mutató elmozdulását vagy közvetlenül mikroskoppal, vagy tükörrel és távcsővel észleljük. Az eszközt quarczüvegből is készíthetjük, mikor a quarczüveg igen kicsiny kiterjedési együtt-
hatójánál fogva a manometer adatai a hőmérséklettől csaknem



22. rajz.



23. rajz.

függetlenek. A rugalmas utóhatásokból származó hibát úgy kerülhetjük el, ha a manometert csak nulla-eszköznek² használjuk, azaz olyan edénybe zárjuk, amelyben a nyomást ugyanolyan mértékben változtatjuk, mint amilyen mértékben az a reactioedényben, illetőleg a manometer belsejében megváltozik; a reactioedényben uralkodó nyomás akkor van kiegyenlítve, ha a manometer mutatója vagy tükre az eredeti egyensúlyhelyzetet foglalja el. A külső edényben uralkodó compenzáló nyomást közönséges higanyos manometeren észleljük. E manometert újabb időben ismételtelen használták gázok magas hőmérsékleten végbemenő reakcióinak és egyensúlyaiknak tanulmányozására;³ hátránya, hogy a tükörleolvasás miatt

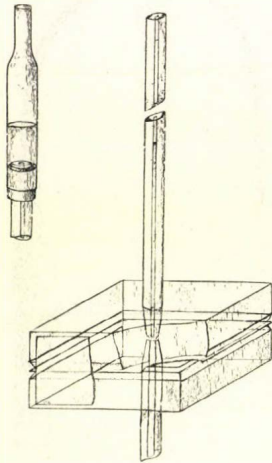
¹ Verh. d. deutsch. phys. Ges. 8, 20 (1906).

² Így nevezzük a mérőeszközt akkor, ha azt nem annak az erőnek közvetlen mérésére használjuk, amelyet az eszköz mér, hanem csak annak kimutatására, hogy az illető erő ugyanakkora ellenerő alkalmazása folytán compenzálva van.

³ Johnson, Zeitschr. f. phys. Chemie 61, 457 (1908); Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochemie, 16, 962 (1910); Preuner, Zeitschr. f. phys. Chemie 68, 131 (1910) és 81, 129 (1913).

biztos és szilárd felállítást igényel és a vele való bánásmód, valamint maga a mérés is meglehetősen ügyességet föltételez.

A L a d e n b u r g - L e h m a n n-féle manometert sok esetben a következő egyszerűbb és kevésbé kényes eszközzel is helyettesíthetjük. A 24. rajzon feltüntetett manometer lényeges része a közepén nem érintkező két tükörüveglap közé helyezett hártávékonyosságú üveglemez, amely a reactioedény nyel közlekedő egyik oldalán beálló nyomásváltozás folytán kihajlik és ezzel a másik oldalán levő folyadék meniscusának a hajszálcsőben elmozdulását okozza. A manometert a következő módon állítjuk össze: Két négyzet alakú, 20—30 mm élhosszúságú, körülbelül 5 mm



24. rajz.

vastag tükörüveglap egyik oldalát fluorhydrogensavval néhány század mm-nyi mélységig maratjuk, úgy, hogy a lapnak mintegy 3 mm-nyi széle sértetlen maradjon. Eczeleből a lapokat köröskörül mintegy 3 mm-nyire megolvasztott viaszba mártva, majd az egyik oldalukat is viaszszal bevonva, híg fluorhydrogensavba helyezzük és addig hagyjuk benne, amíg a szabadon maradt felület a kívánt mértékben meg van támadva. A viasz eltávolítása után az így előkészített lapokat maratott felületükkel egymás felé fordítjuk és pontosan ugyanolyan méretű, 0,1 mm vastagságú mikroskopi fedőlemezt helyezünk közéjük, amelynek a tükörlapok összeszorításakor azok ki-maratott felületét sehol sem szabad érintenie.

Ez okból a fedőlemezek nagyobb készletéből lehetőleg hibátlan és sík lemezt választunk ki. A tükörlapokat átfuratjuk és a furatokba hajszálcsöveket köszörültetünk; ezek egyike a manometernek a reactioedény nyel való összekapcsolására való, a másik igen szűk hőmérőhajszálcső, czélszerűen lapos keresztmetszetű lumennel. A capillárisok lecsiszolt vége pontosan a tükörlap síkjába essék. A manometer részeit pecsétviaszszal ragasztjuk össze. Mindenekelőtt a hajszálcsöveket ragasztjuk be a kellően fölmelegített tükörlapokba, majd a tükörlapoknak a fedőlemez felé eső éleit kissé lecsiszoljuk, hogy az egymásra fektetett tükörlapok kerületén köröskörül kis csatorna keletkezzék, amelyben a fedőlemez fekszik. E csatornát, miután a tükörüveglemezeket aczélrúgóval erősen egymásra szorítva, a ragasztandó felületet gázlánggal, vagy czélszerűbben lefelé fordított N e r n s t-lámpa sugárzó melegével kellően fölmelegítettük, megolvasztott pecsétviaszszal kitöltjük és a szilárdság növelésére a pecsétviaszszal bevont egész oldalfelületre üveglemezt ragasztunk.

Az így előkészített manometert most meg kell tölteni azzal a

folyadékkal, amelynek meniscusa nyomásváltozáskor a hőmérő-hajszálcsőben eltolódik. E célra alkalmas folyadék valamely magas forráspontú paraffinszénhydrogen, pl. a dekan, amely a pecsétviaszt nem oldja¹ és elég mozgékony. A folyadék betöltése úgy történik, hogy a hajszálcsőre kaucsukdarabkát húzunk (l. a baloldali rajzot), amelyre bővebb üvegcsövet tolunk; néhány csepp dekan beöntése után a levegőt higanyos szivattyúval teljesen kiszivattyúzzuk, majd a folyadékot beengedjük. Ügyelni kell arra, hogy a fedőlemez és a tüköruveg között mikroskopi levegőbuborék se maradjon. A megtöltött manometerben annyi folyadék legyen (a fölösleget esetleg szivattyúzással eltávolíthatjuk), hogy a meniscus a nyomás szélső értékei mellett (vagyis a lemezek egyik vagy másik irányban való legnagyobb lehetséges kihajlásakor) is a hajszálcsőben maradjon. Ha a tüköruveglapokat olyan mélyre marattuk, hogy a lemez nagyobbfokú kihajlása folytán ezt csak túlságosan hosszú hajszálcsővel érhetnők el, akkor a hajszálcsövet mindkét végén a szükséges mértékben egyenletesen bővítjük. Ha a meniscus egyensúlyi helyzetét, mely a külső és a reactioedényben uralkodó belső nyomás egyenlőségének felel meg, valamely jellel, pl. vékony drótgűrűvel megjelöltük, a reactioedényben beálló nyomásváltozást oly módon mérhetjük, hogy a hőmérő-hajszálcső szabad végét a 22. rajzban feltüntetethez hasonló higanyos manometerrel kötjük össze és a nyomást a higanytartó edény emelése vagy sülyesztése útján úgy állítjuk be, hogy a meniscus a jelnél maradjon. A reactioedényben uralkodó nyomást ez esetben közvetlenül a higanyos manometeren olvashatjuk le.

E manometer előnye, hogy kártékony terét elhanyagolhatjuk, mert a vékony hártya és a tüköruveglap között a távolság csak néhány század *mm*; nagyon érzékeny, érzékenysége ellenére nem kényes, mert a hárttyát a tükörlap még brutális kezeléskor, pl. hirtelen kiszivattyúzaskor is védi és végül szabad szemmel, minden különleges berendezés nélkül leolvasható. A *Ladenburg-Lehmann*-féle manometer helyett tehát előnyösen használhatjuk olyan esetben, ha gázok vagy olyan gőzök nyomását kell mérnünk, amelyek közönséges hőmérsékleten nem sűrűsödnek meg.

Nagy nyomást többnyire a *Bourdon*-féle fémmanometerrel mérünk, amelynek elvét főntebb már ismertettük. A fémek elektromos ellenállásának változását is felhasználhatjuk nagy nyomások mérésére. Úgy igen nagy, mint igen csekély nyomások mérése csak különleges physikai-chemiai vizsgálatok során előforduló feladat; ezért az e célra alkalmas eljárásokat részletesen nem ismertetjük.²

¹ Az olcsóbb pecsétviaszfélésegeket a dekan részben oldja, a finomabb pecsétviaszt azonban alig támadja meg; használat előtt ezért czélszerű erről külön meggyőződni.

² Részletesebben l. *Kohlrausch*, *Prakt. Physik.* 131. l.

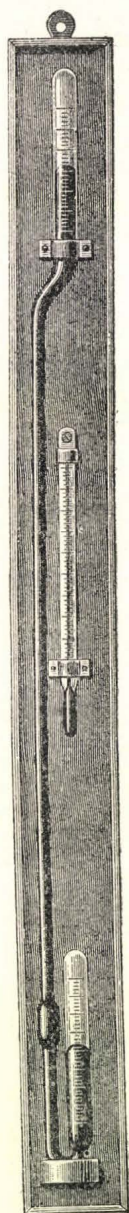
Folyadékok tensiójának és a dissociatio-nyomásnak mérését I. a „Physikai egyensúlyok“ című fejezetben.

A barometer. A légnyomás mérésére való barometernek egyik gyakran használt alakja a héberbarometer (25. rajz); ennek felső zárt és alsó, kis (a rajzon nem látható) oldalnyíláson a külső levegővel közlekedő része *mm*-osztályzattal bír, amelynek 0 pontja néha alul, többnyire azonban a középen van, úgy, hogy az osztályzathoz irt számok fölfelé és lefelé növekednek; a felül és alul leolvasott számokat ez esetben össze kell adni. A leolvasásra I. a 28. lapon tett megjegyzést. A barometer két szárának a capilláris depressióból származó hiba kiküszöbölése végett egyenlő átmérőjűnek kell lennie, noha így sem kerülhetjük el teljesen, mert a higany felületi feszültsége más a levegőben, mint a léghijas térben. E hibát 25 *mm* átmérőjű, vagy ennél bővebb csövekben teljesen elhanyagolhatjuk, ezért az úgynevezett normal barometer felső és alsó részét 25 *mm* átmérőjű csőből készítik. A barometernek nem szabad levegőt tartalmaznia; ezt arról a csengő hangról ismerjük föl, amelylyel a higany akkor, ha a barometert a függőleges helyzetből óvatosan kimozdítjuk, a cső felső végéhez ütődik. Az üvegcső fala és a higany között a barometer meghajtásakor nem szabad légbuboréknak maradnia. A higany tapadásának megakadályozására a barometert közvetlenül a leolvasás előtt megkopogtatjuk.

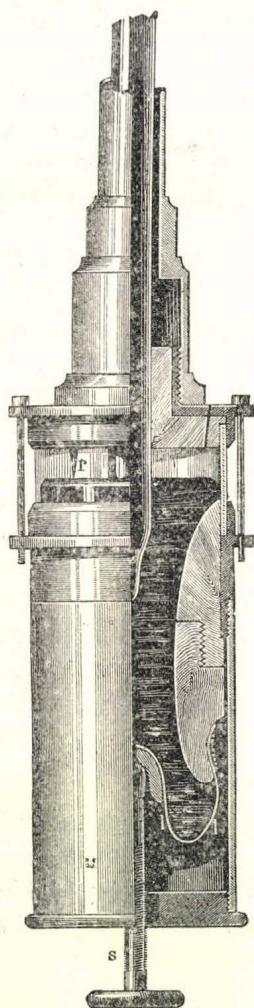
Az úgynevezett edényes barometerek egyik fajtája a Fortin-féle barometer, amelynek csöve alul bőrzacsokból álló higanytartóba ér (26. rajz); a bőrzacsokot s fémcsavarral emelhetjük vagy süllyeszthetjük. Ilymódon az alsó higanyfelületet állandó magasságra állíthatjuk be; helyes beállításakor a higanytartó fémtetejére erősített elefántcsontkúp *r* hegye a higany felületét éppen érinti, amit arról veszünk észre, hogy akkor az a tükröképével egybeesik. Az alsó higanyfelület beállítása után a higany felső meniscusát olvassuk le. Az erre a célra való berendezést a 27. rajz mutatja. A barometercsövet kivágott fémcső veszi körül, melyen *aa* fémtok eltolható; e fémtokot úgy állítjuk be, hogy ablakának felső széle vízszintes irányban való nézéskor, vagyis, amikor elülső és hátulsó éle egy vonalba esik, a higany meniscusát éppen érintse. A mozgatható tok helyzetének pontos megállapítására való a reá vésett nonius; a főosztályzat a barometercsövet körülvevő fémcsövön van. Az osztályzat úgy van készítve, hogy a nonius 0 vonalának helyzete közvetlenül a tok beállított élének a csontkúp hegyétől való távolságát adja. A felső csövet olyan bőségűnek szokták venni, hogy a capilláris depressióból származó hiba elhanyagolható legyen.

Edényes és egyúttal héberbarometernek is tekinthetjük a Wild-F u e s s-féle barometert (28. rajz). E barometer felső *A* csöve *O*-nál bővül, majd lefelé az *A*-val egyenlő keresztmetszetű *B* csőben folytatódik. A két

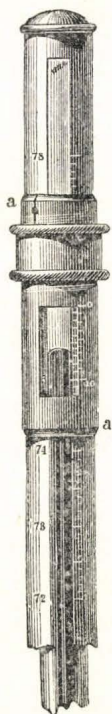
cső azonban nem közlekedik egymással közvetlenül, hanem az *A* cső hajszálcsöves folytatása *O* falán keresztül a *B* cső külső oldalán halad lefelé és *B*-vel együtt a Fortin-féle barometer edényéhez hasonló, higanynyal egészen megtöltött *C*



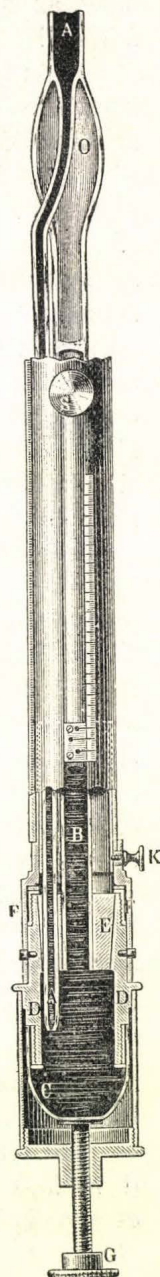
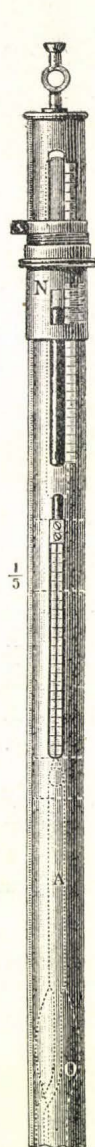
25. rajz.



26. rajz.



27. rajz.



28. rajz.

tartályban végződik. E tartály bőrzacsóját *G* csavarral emelhetjük, aminek segítségével a higany meniscusát *B* csőben úgy állíthatjuk be,

hogy az a K csavarral rögzített leolvasó szerkezet alsó élét éppen érintse. Hogy e higanyfelület fölött lévő tér a külső levegővel közlekedjék, B csövön R -nél kis nyílás van, amelyet S csavarral elzárhatunk. A felső higanymeniscus helyzetét a Fortin-féle baromternél már leirt módon, az eltolható N noniusszal olvassuk le. Ha az alsó leolvasó szerkezetet K csavarral úgy állítjuk be, hogy annak alsó éle a barometer fémcsővéen lévő főosztályzat O vonalának folytatásába essék, akkor a felső N nonius közvetlenül adja a keresett barometerállást. Az alsó leolvasó szerkezetnek a főosztályzat más vonalára való beállításakor az N noniusszal eszközölt leolvasást megfelelően helyesbíteni kell.

A Wild-Fuess-féle barometer előnye az előbb leirt fajtákkal szemben az, hogy a barometerállást különböző nagyságú léghíjas térben olvashatjuk le, ami azért fontos, mert az esetleges levegőnyomok okozta hibát ez esetben könnyen megállapíthatjuk. Ha t. i. a barometerállást az alsó leolvasó szerkezet normális helyzeténél észleljük és a barometer levegőnyomokat tartalmaz, akkor az észlelt barometerállás b a helyes B értéknél kisebbnek adódik; a $B - b = x$ különbség a levegő nyomásának felel meg. Hogy az x értékét megállapítsuk, a barometerállást a higanymeniscusok olyan helyzeténél is észleljük, amelynél a Toricelli-féle ür térfogata az előbbi értéknek a fele; ez esetben a levegő nyomása Boyle törvénye értelmében $2x$ lévén, a most észlelt barometerállás b' a helyes értéknél $2x$ -szel kisebb, azaz $B - b' = 2x$. Ez egyenletből az előbbit levonva, lesz $b - b' = x$, vagyis a két barometerállás különbsége az az érték, amelyet az alsó leolvasó szerkezet normális helyzeténél észlelt barometerálláshoz hozzá kell adnunk, hogy a barometerállás helyes értékét megkapjuk.¹

A leolvasott barometerállást (b) 0^0 -ra kell reducálnunk. Evégből a barometer mellett felfüggesztett hőmérőn a barometer leolvasásával egyidejűleg a hőmérsékletet észleljük.² Legyen ez t , akkor a reducált barometerállás b_0 (50. l.)

$$b_0 = b - 0.000182 bt.$$

Ha az osztályzat hosszúságának a hőmérséklettel való változására is tekintettel akarunk lenni, akkor a leolvasott hosszúságot az esetben, ha — mint rendesen — az osztályzat 0^0 -on helyes, $1 + \beta t$ -vel kell szorozni (l. 18. lap), ahol β az osztályzat anyagának vonalas kiterjedési együtthatója és a reducált barometerállás ennél fogva

$$b_0 = b - (0.000182 - \beta) bt.$$

¹ L. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik, 10. kiadás, I., 441 (1906).

² Az észlelést czélszerűen a hőmérő leolvasásával kezdjük, mert az észlelő testének sugárzó melegétől legelőbb a hőmérő kicsiny tömegű higanyának hőmérséklete változhatik meg.

A β értéke sárgarézre 0·000018, üvegre 0·000008, úgy, hogy a b értékéből levonandó correctio-tag

sárgaréz-osztályzat esetén 0·000164 bt ,

üveg-osztályzat esetén 0·000174 bt .

A 0° és 35 C° közé eső hőmérsékletre kiszámított correctioértékek a munka végén közölt 5. táblázatban megtalálhatók. Közepes barometerállás esetén a levonandó correctio értéke közelítőleg $\frac{1}{8} t$ mm.

A nehézségerőnek a földrajzi fekvéssel való változásából eredő correctiót csaknem mindig elhanyagolhatjuk. A földrajzi szélesség 45-ik fokára és a tenger szintjére való reductio céljából a Budapesten észlelt barometerálláshoz 0·15 mm-t kell hozzáadni (l. a 49. lapon a jegyzetet). Tekintettel kell azonban lennünk arra a körülményre, hogy a levegő nyomása a magassággal csökken. E csökkenés 10 m magasságkülönbség esetén közelítőleg 1 mm. Ezért a nyomástól függő sajátságok mérésekor a barometert az épületnek azon az emeletén kell észlelni, amelyen a nyomás észlelésével kapcsolatos többi mérés történt.

A sűrűség.

Általános megjegyzések. Absolut sűrűség, vagy fajsúly — a következőkben e két kifejezést egy értelemben fogjuk használni — valamely test tömegének és térfogatának viszonya:

$$s = \frac{m}{v}$$

E meghatározás értelmében annak a testnek, amely a térfogat-egységben az egységnyi tömeget tartalmazza, absolut sűrűsége 1.

Az így értelmezett *absolut* sűrűség mellett az úgynevezett *viszonylagos* sűrűség is használatban van. Valamely testnek tetszés szerint választható másik testre vonatkoztatott viszonylagos sűrűségén az illető test és az egységül választott test absolut sűrűségének viszonyát értjük. Miután 1 cm³ 4⁰ hőmérsékletű víz tömege igen közelítőleg 1 g (1. lap), ennél fogva a 4⁰ hőmérsékletű víz absolut sűrűsége igen közelítőleg 1 és a 4⁰-os vízre vonatkoztatott viszonylagos sűrűség számértéke igen közel megegyezik az absolut sűrűség számértékével. A 4⁰-os vízre vonatkoztatott viszonylagos sűrűséget $s_{t/4}$ -gyel szokás jelölni; a $t/4$ jellel azt fejezzük ki, hogy a test hőmérséklete a sűrűség mérésekor t volt és hogy a sűrűség egységül a 4⁰-os víz sűrűségét fogadtuk el. A test sűrűségét gyakran az ugyanolyan hőmérsékletű vízére is vonatkoztatjuk; az $s_{t/t}$ -vel jelölt viszonylagos sűrűségből a 4⁰-os vízre vonatkoztatott viszonylagos sűrűséget (vagyis a vele gyakorlati

szempontból egyenlő abszolút sűrűséget) a t^0 hőmérsékletű víz abszolút sűrűségével, s' -sel való szorzás útján kapjuk:

$$s_{t/t} = s_{t/t} \cdot s'.$$

Ha röviden sűrűségről beszélünk, e kifejezésen mindig az abszolút (vagy a vele gyakorlati szempontból egyenlő, 4 C⁰-os vízre vonatkoztatott) sűrűséget értjük. A sűrűség meghatározásakor kísérletileg megoldandó feladat tehát az, hogy egyrészt az illető test tömegét, másrészt a vele egyenlő térfogatú, 4 C⁰-os víz tömegét határozzuk meg; a kettőnek viszonya adja a keresett sűrűséget. Meghatározhatjuk (és ez a gyakorlat szempontjából kényelmesebb eljárás) a test tömegén kívül a vele egyenlő térfogatú, ugyanolyan vagy esetleg más hőmérsékletű víz tömegét is; ez esetben a kettőnek viszonyát a fentebbi képlet értelmében még a víznek abszolút sűrűségével meg kell szoroznunk.

Jelöljük a t hőmérsékletű testnek a mérlegen közvetlenül talált (nem javított) tömegét m -mel, a vele egyenlő térfogatú és hőmérsékletű víznek (javítatlan) tömegét m_o -mel, akkor a t C⁰-os vízre vonatkoztatott, még helyesbítendő sűrűség (amelyet ez okból egyelőre zárójelbe írunk)

$$[s_{t/t}] = \frac{m}{m_o},$$

a 4 C⁰-os vízre vonatkozó (nem javított) sűrűség pedig, ha s' a t^0 -ú víz sűrűsége,

$$[s_{t/t}] = \frac{m}{m_o} s'.$$

A sűrűség helyes értékét megkapjuk, ha az m és m_o helyébe ezeknek léghíjas térre reducált értékeit (M és M_o) teszszük. Ezek az értékek a 11. lapon adott képlet értelmében

$$M = m \frac{1 - \frac{\lambda}{\sigma}}{1 - \frac{\lambda}{s}}$$

vagy, mivel $s = \frac{m}{m_o} s'$,¹

$$M = m \frac{1 - \frac{\lambda}{\sigma}}{1 - \frac{\lambda}{\frac{m}{m_o} s'}}$$

¹ Szigorúan véve, az $\frac{m}{m_o} s'$ közelítő érték helyett a sűrűség helyes értékét,

$\frac{M}{M_o} s'$ -et kellene írunk; miután azonban $\frac{\lambda}{s}$ az 1-hez képest kicsiny szám és így maga is csak correctio-tag, az így elkövetett hibát teljesen elhanyagolhatjuk.

és

$$M_o = m_o \frac{1 - \frac{\lambda}{\sigma}}{1 - \frac{\lambda}{s'}}$$

A sűrűség javított értéke ennél fogva

$$s_{t/t_0} = \frac{M}{M_o} s' = \frac{m}{m_o} \frac{1 - \frac{\lambda}{s'}}{1 - \frac{\frac{m}{m_o} \lambda}{s'}}$$

vagy (4. lap)

$$s_{t/t_0} = \frac{m}{m_o} \left(1 - \frac{\lambda}{s'} + \frac{\lambda}{\frac{m}{m_o} s'} \right) s' = \frac{m}{m_o} s' - \frac{m}{m_o} \lambda + \lambda$$

és végül

$$s_{t/t_0} = \frac{m}{m_o} (s' - \lambda) + \lambda.$$

E képletben m és m_o az illető test, illetőleg az ugyanolyan hőmérsékletű, vele egyenlő térfogatú víz nem javított súlya, s' a víz abszolút sűrűsége, λ a levegő sűrűsége (0'00120).

Az imént közölt levezetésben föltételeztük, hogy a víz hőmérséklete a testével megegyezik. Ha ez nem áll, ha pl. a testet t hőmérsékleten, a vizet t_o hőmérsékleten mértük, akkor, más lévén t_o^0 -on az edény térfogata, mint t^0 -on, a mért vízmennyiség nem felel meg többé a testével egyenlő térfogatnak, hanem ha 3β az edény köbös kiterjedési együtthatója, egy $1 + 3\beta(t_o - t)$ -szer nagyobb térfogatnak. A t_o^0 -on talált m_o víztömeget tehát ebben az arányban kisebbítenünk kell, vagyis m_o helyébe

$\frac{m_o}{1 + 3\beta(t_o - t)}$ -t kell írunk; ez esetben a fönnebbi képletből lesz

$$s_{t/t_0} = \frac{m}{m_o} (s' - \lambda) [1 + 3\beta(t_o - t)] + \lambda.$$

Ez általánosan érvényes képletben m az illető (szilárd vagy cseppfolyós) t^0 hőmérsékletű test javítatlan súlya, m_o a t_o^0 hőmérsékletű víz javítatlan súlya (vagy a test látszólagos súlyvesztése vízben), s' a t_o^0 -os víz abszolút sűrűsége, λ a levegő sűrűsége (0'00120) és $3\beta = \frac{1}{40000}$ az üveg köbös kiterjedési együtthatója.

E képletekből könnyű megítélni, hogy mely esetben kell a léghijas térre való reductiót és az edény térfogatváltozásával kapcsolatos correctiót alkalmazni. Az abszolút hiba, amelyet a léghijas térre való reductio

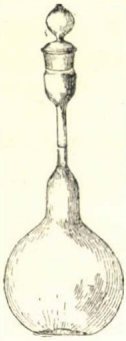
elhanyagolásakor elkövetünk (a test és a víz hőmérsékletét egyenlőnek feltételezve), az előbbi lapon adott képlet értelmében

$$\frac{m}{m_0} s' - s_{t/4} = \frac{m}{m_0} \lambda - \lambda = \left(\frac{m}{m_0} - 1 \right) \lambda.$$

A hiba tehát annál nagyobb, minél inkább különbözik a vízre vonatkoztatott sűrűség $\left(\frac{m}{m_0} \right)$ az egységtől. Ha például a sűrűség 2, akkor az abszolút hiba $(2-1) \cdot 0.0012 = 0.0012$, vagyis a harmadik tizedeshelyen 1 egység; a %-os hiba pedig $\frac{0.12}{2} = 0.06\%$.

A munka végén a 6. táblázatban a víz sűrűségének (s') értékét közöljük különböző hőmérsékleteken.

1. Folyadékok sűrűségének meghatározása. *a) Pyknometerrel.* Folyadékok sűrűségének meghatározására jellel ellátott üvegedények — pyknometerek — használatosak, amelyeket az illető folyadékkal, majd

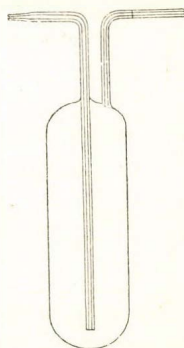


29. rajz.

vízzel töltve mérünk meg. Durvább meghatározásra közönséges mérőlombik is alkalmas; pontos mérésre olyan edényt használunk, amely a térfogat finomabb észlelését engedi meg, mint például a 29. rajzban ábrázolt pyknometer. A lombik méreteit részben a rendelkezésre álló folyadék mennyisége, részben az elérni kívánt pontosság szabják meg. A pyknometert capilláris szárú tölcsérrel a jelig, vagy valamivel azon túl megtöltjük, majd megfelelő hőmérsékletű vízfürdőbe vagy thermostatba helyezvén, legalább 20 perczig a fürdőben hagyjuk, hogy annak hőmérsékletét fölvegye, amit arról veszünk észre, hogy a folyadék meniscusának helyzete többé nem változik. A meniscust most pontosan a jelre állítjuk be; evégből a folyadék fölöslegét szűrőpapiros-szelettel föl szívjuk, a lombik nyakát ugyancsak szűrőpapirossal szárazra töröljük és a fürdő hőmérsékletét észleljük. Miután a pyknometert a fürdőből kivettük és puha szövetű ruhával szárazra törültük, a súlyát határozzuk meg, ügyelve arra, hogy előzőleg a mérleg hőmérsékletét fölvegye. A pyknometert legegyszerűbben úgy ürítjük ki, hogy a folyadékot capilláris szárú pipettával kiszívjuk; azután, ugyancsak pipetta segítségével vízzel, esetleg, ha vízben oldhatatlan folyadékot tartalmazott, előbb aetherrel, majd alkohollal és vízzel ismételtlen kiöblítjük és végül tiszta vízzel megtöltvén, az előbb leirthez egészen hasonló eljárással a vízzel töltött pyknometer súlyát határozzuk meg. Végül a vizet is eltávolítjuk és a pyknometert kiszárítjuk, oly módon, hogy vízlégszivattyúval hajszálcsovön levegőt szivatunk át rajta, miközben a pyknometert lámpa fölött gyengén melegítjük. A pyknometer erősebb hevítését kerülnünk kell, különösen akkor, ha közvetlenül utána még más meghatározásokra akarjuk használni, mert

a thermikus utóhatások megváltoztatják a térfogatát. Az alkohollal és aetherrel való szokásos öblögetés sem czélszerű, mert ezek gyakran nem maradék nélkül illékonyak. A száraz pyknometer súlyát meghatározván, a sűrűség kiszámítására szükséges valamennyi adat rendelkezésünkre áll.

A sűrűség meghatározására használhatjuk, noha a most leírttal szemben lényeges előnye nincs, a Sprengel-féle pyknometert is, amely egyik czélszerű alakjában (30. rajz) vékonyfalú edény, a rajznak megfelelő, körülbelül 1 mm belső átmérőjű hajszálcsövekkel; az edénybe nyúló hajszálcső külső vége mintegy 0.5 mm -nyire meg van szűkítve, a másik hajszálcső vízszintes részén jel van. A pyknometerbe a folyadékot a hosszabb hajszálcsövön át beszívjuk, majd a pyknometert a hajszálcsövekre erősített dróttal a hajszálcsövek vízszintes részéig a vízfürdőbe akasztjuk. Ha a szűkebb nyílású hajszálcső folyadékkal van telve, akkor a hőmérséklet kiegyenlítődésekor a meniscus csak a bővebb hajszálcsőben mozdul el. A pontos beállítás céljából a szűk nyílású hajszálcső végét aszerint, amint a pyknometer kellenél több vagy kevesebb folyadékot tartalmaz, szűrőpapirosdarabkával, vagy az illető folyadékba mártott üvegbottal érintjük; a szűrőpapirost abban a pillanatban vesszük el, amikor a meniscus éppen a jelet érinti. A pyknometert azután a fürdőből kiemeljük és miután gondosan letöröltük, a mérlegre akasztva, súlyát meghatározzuk.



30. rajz.

A Sprengel-féle pyknometert csak szobahőmérsékletű, vagy ennél melegebb folyadékok sűrűségének meghatározására használhatjuk előnyösen; illékony folyadékok esetén a hajszálcsövek végét reácsiszolt kupakkal el kell zárni.

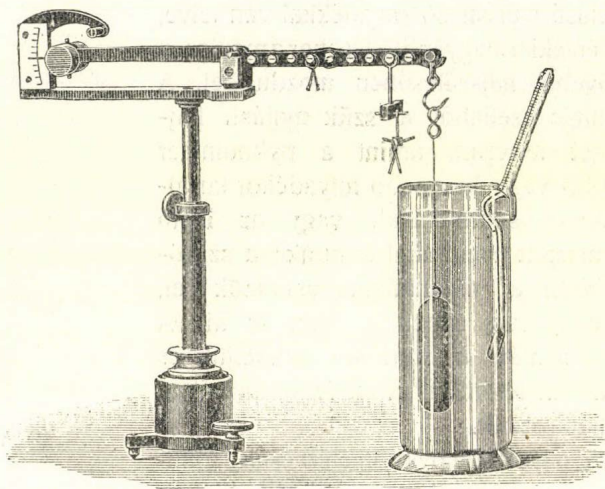
Az üres, valamint a vízzel töltött pyknometer súlyát egyszersmindenkorra meghatározhatjuk. Nagyon pontos kísérleteknél, ha például a sűrűséget az 5-ik tizedes jegyig akarjuk meghatározni, a levegő sűrűségének ingadozásaira és az edény esetleges térfogatváltozásaira való tekintettel czélszerű azokat minden sűrűségmeghatározáskor újból mérni; ez esetben azonban a hőmérsékletet is 0.05° pontossággal kell észlelni és a levegő közepes sűrűsége helyett azt a sűrűséget számítani, amely a méréskor uralkodó hőmérsékletnek, nyomásnak és nedvességtartalomnak megfelel. Erre vonatkozó részletesebb utasításokat I. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik cz. munkájában és az ott idézett irodalomban.

b) *Archimedes elve alapján.* Alkalmos alakú és méretű üvegtárgyat, legczélszerűbben rövid és vastag hőmérőt vékony platinadróttal a mérlegcészét tartó kengyel felső kis kampójára akasztunk és a másik csészére

annyi súlyt rakunk, hogy a mérleg egyensúlyban legyen. Ennek megtörténtével az üvegtárgyat a vizsgálandó folyadék alá mártjuk, amelyet alkalmas edényben a mérlegcsésze fölé épített kis hidon alá helyezünk. Az egyensúly helyreállítására most a súlyokból annyit el kell vennünk, amennyi az üvegtest (és a felfüggesztő drótnak a folyadékba merülő része) által kiszorított folyadéknak a súlya. Az eljárást vízzel megismételvén, ugyanakkora térfogatú víznek a súlyát kapjuk meg. Ez adatokból a sűrűséget az 59. lapon adott

$$s_{t/s} = \frac{m}{m_0} (s' - \lambda) + \lambda$$

képlettel számítjuk ki, amelyben m az üvegtestnek (és a bemártott drótnak) az illető folyadékban, m_0 pedig az ugyanazon hőmérsékletű víz-



31. rajz.

ben észlelt nem javított súlyvesztése, s' a használt víznek 4 C^0 -ra vonatkoztatott sűrűsége és $\lambda = 0.00120$ a levegő közepes sűrűsége. A számítás indokolását l. Kohlrausch, Prakt. Physik, 76. l.

E módszer bizonyos szabályok betartásakor rendkívül pontos eredményeket ad.¹

Ugyanezen az elven alapszik a Mohr-Westphal-féle mérleg, amelynek egyik használatos alakja a 31. rajzon látható és amely folyadékok sűrűségének gyors meghatározására igen alkalmas. A folyadék felhajtó erejét ez esetben nem súlyok eltávolításával, hanem olymódon mérjük, hogy az üvegtestet hordó, 10 egyenlő részre osztott mérlegkarra a súlyvesztéséget compenzáló kampós súlyokat rakunk. A mérleghez rendszerint négyféle súlyt mellékelnek. A legnagyobb megegyezik az

¹ Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. 56, 185 (1895).

üvegtesttel egyenlő térfogatú 4^0 -os, esetleg 15^0 -os víznek a súlyával, az első esetben a mérleg közvetlenül a 4^0 -os, az utóbbiban a 15^0 -os vízre vonatkoztatott sűrűséget adja meg. A többi három súly a legnagyobbak $1/10$ -ével, illetőleg $1/100$ -ával és $1/1000$ -ével egyenlő. A legnagyobb súlyból két darab van. Ha az üvegtestet egységnyi (4^0 -os, esetleg 15^0 -os vízre vonatkoztatott) sűrűségű folyadékba mártjuk, akkor eszerint a mérlegkar végére (10-ik osztályrészre) függesztett legnagyobb súly a felhajtó erőt éppen kiegyenlíti. $1\cdot5$ sűrűségű folyadéknál például a másik legnagyobb súlyt kell még a mérlegkar közepére (az 5-ik osztályrészre) tennünk, $1\cdot5273$ sűrűségű folyadéknál pedig még a nagyság szerint következő három súlyt helyezük a 2-ik, illetőleg a 7-ik és 3-ik osztályrészre. A felhajtó erő kiegyenlítésére szükséges súlyok helyzete tehát közvetlenül adja a folyadék keresett sűrűségét. Hogy a mérlegkarnak ugyanarra az osztályzatára több súlyt is akaszthassunk, például $0\cdot9991$ sűrűségű folyadék esetében, amikor a legnagyobb és a reá következő két nagyságnak megfelelő súlyt a 9-ik osztályrészre, a legkisebbet az 1-ső osztályrészre kell akasztani, a súlyok megfelelő alakúak, úgy, hogy a kisebbeket a nagyobbakra akaszthatjuk.

A mérleget úgy állítjuk be, hogy a vastag üvegbotból álló üvegtestet a mérlegre akasztván, a levegő közepes sűrűségének ($0\cdot0012$) megfelelő súlyokat a mérlegkarra helyezük. A mérleg mutatójának most az osztályzat 0 pontja körül kell lengenie; a pontos beállítást a láb állítócsavarjával eszközöljük.¹ Ha most az üvegtestet 15^0 -os vízbe mártjuk, akkor abban az esetben, ha a mérleg a 15^0 -os vízre vonatkoztatott sűrűséget adja, a legnagyobb súlynak a mérlegkar végére (a 10-ik osztályrészre) való akasztásakor, ha pedig a 4^0 -os vízre vonatkoztatott sűrűséget szolgáltatja, az $s_{15/4} = 0\cdot9991$ sűrűségnek megfelelő megterheléskor kell egyensúlyban lennie. Ha a mérleg a 15^0 -os víz sűrűségét az említett értékeknél nagyobbak mutatja, akkor az üvegtest térfogatát megfelelő mértékben kisebbíteni kell, a mit alsó végének óvatos lecsiszolásával érhetünk el. Ha a sűrűség kelleténél kisebbnek, pl. s helyett σ -nak adódik, akkor a mérleget pontos mérésekre használhatjuk ugyan, de minden vele mért sűrűséget az $\frac{s}{\sigma}$ correctiofactorral szorozni kell. A súlyok

¹ A mérlegkészítők a mérleget rendszeren úgy készítik, hogy a levegő sűrűségét elhanyagolják, azaz a mérleg egyensúlyhelyzetét az üvegtestnek levegőben való mérésekor a mérleg megterhelése nélkül állítják be. A sűrűség az így beállított mérleggel, mint az 59. lapon adott képletből következik, $\lambda \left(1 - \frac{m}{m_0}\right)$ -val, tehát pl. $\frac{m}{m_0} = 2$ sűrűségű folyadékban — $0\cdot0012$ -vel hibásan adódik. Olyan folyadékoknál, amelyeknek sűrűsége a vízéhez közel áll — a gyakorlatban főképpen ilyenek jönnek tekintetbe — a hiba elhanyagolható.

viszonylagos helyességéről azoknak közönséges mérlegen való összehasonlítása útján győződhetünk meg.

Ha a mérleget az említett módon helyesen beállítottuk, akkor vele nemcsak a normális hőmérsékletnek elfogadott 15 C^0 -on, hanem ettől néhány foknyira eltérő hőmérsékleten is végezhetünk kielégítő pontosságú mérést, mivel az üvegtest térfogatának a hőmérséklettel való változása fokonként csak $0\cdot000025$ -öt (az üveg köbös kiterjedési együtthatója) tesz ki, tehát csak $\pm 4\text{ C}^0$ eltérés okoz a sűrűségben $0\cdot01\%$ hibát.

c) *Araeometerrel.* A sűrűségnek közelítő és gyors meghatározására használhatjuk az araeometereket is. Ezek orsóalakú, alsó részükben serétet, a finomabbak higanyt, illetve higanyos hőmérőt tartalmazó edények; felső, csőalakú részükön osztályzat van. Folyadékba mártva, abban függőleges helyzetben úsznak; a bemerülő rész hosszúságát a folyadék sűrűsége szabja meg. Az osztályzaton közvetlenül az illető folyadék sűrűségét, különleges czélokra való araeometereknél (alkoholometerek, sav- és lúgmérők stb.) a folyadék $\%$ -os anyagtartalmát olvashatjuk le. Az araeometer annál érzékenyebb, minél kisebb az osztályzattal ellátott cső keresztmetszete; e keresztmetszet csökkentésével azonban a cső hosszúságát növelnünk kell, ha az araeometert ugyanabban a sűrűség-intervallumban kívánjuk használni. A kényelmetlenül hosszú araeometerek helyett egy sorozatot alkotó, rövid araeometerek használatosak, amelyek egyenként csak kisebb sűrűségintervallumot ölelnek föl. Az araeometereket különösen sóoldatok, savak, vagy lúgok töménységének közelítő meghatározására használják.

2. Szilárd testek sűrűségének meghatározása. a) *Pyknometerrel.*

A pyknometert, czélszerűen kis mérőlombikot, amelynek nyakát éppen csak olyan bőnek választjuk, hogy a szilárd testet, esetleg durva szemcskékké alakítva, azon betölthessük, előbb üresen, majd vízzel, vagy más, ismert sűrűségű, az illető testet nem oldó folyadékkal (benzol, toluol, stb.) telve mérjük. Az eljárást azután megismételjük, azzal a különbséggel, hogy az üres, száraz pyknometert előbb az illető szilárd testtel csaknem a jelig megtöltjük és csak miután a súlyát meghatároztuk, öntünk reá annyit az előbb használt folyadékból, hogy az a pyknometer jeléig érjen. A pyknometerbe most kevesebb folyadék fér, mint az előbbi esetben; a különbség a test által kiszorított folyadéknak felel meg. A szilárd test súlyát a vele egyenlő térfogatú folyadék súlyával elosztva, az erre a folyadékra vonatkoztatott sűrűséget kapjuk meg, amelyet még a használt folyadék abszolút sűrűségével kell megszoroznunk. Ügyelnünk kell arra, hogy a szilárd testhez levegőbuborékok ne tapadjanak, amelyek nagy hibát okozhatnak. Ezeket a legkönnyebben szivattyúzással távolítjuk el, miközben a pyknometert rázogatójuk. A pyknometer második megtöltését (szilárd test + folyadék)

4. Higanys hőmérők kiálló higanyfonala esetén alkalmazandó hőmérsékletcorrectio. (33. lap.)¹

Legyen a jeni XVIII jelzésű üvegből készült hőmérő kiálló higanyfonalának hosszúsága, fokokban kifejezve, n , a hőmérőn észlelt hőmérséklet T , a környező levegő hőmérséklete t , a kettőnek különbsége tehát $T - t$, akkor az észlelt T hőmérséklethez a táblázatban közölt correctio-értékeket hozzá kell adnunk. A t hőmérsékletet másik hőmérővel úgy határozzuk meg, hogy ezt higanyos edényével a kiálló higanyfonal fél magasságában, tőle 1 dm -nyi vízszintes távolságban helyezzük el. E hőmérő higanyos edényét a hőforrás közvetlen sugárzásától alkalmas módon, pl. közbeiktatott asbesztlappal kell védenünk.

a) $\frac{1}{10}^{\circ}$ -okra osztott, 0° -tól 100° -ig terjedő osztályzatú normál hőmérők (bot- vagy csöves hőmérők).
Fokhosszúság körülbelül 4 mm .

$T - t =$	30°	35°	40°	45°	50°	5°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	$= T - t$
$n = 10^{\circ}$	0:05 ⁰	0:05 ⁰	0:05 ⁰	0:05 ⁰	0:05 ⁰	0:05 ⁰	0:05 ⁰	0:05 ⁰	0:1 ⁰	0:1 ⁰	0:1 ⁰	0:1 ⁰	$10^{\circ} = n$
20	0:1	0:1	0:15	0:15	0:15	0:15	0:15	0:2	0:2	0:2	0:2	0:25	20
30	0:2	0:2	0:25	0:25	0:25	0:25	0:25	0:3	0:3	0:35	0:35	0:35	30
40	0:3	0:3	0:3	0:35	0:35	0:35	0:4	0:4	0:45	0:45	0:5	0:5	40
50	0:35	0:4	0:4	0:4	0:45	0:45	0:5	0:5	0:55	0:55	0:6	0:65	50
60	0:45	0:5	0:5	0:55	0:55	0:55	0:6	0:65	0:65	0:7	0:75	0:8	60
70						0:65	0:7	0:7	0:75	0:8	0:85	0:9	70
80							0:75	0:8	0:85	0:95	1:0	1:1	80
90								0:9	1:0	1:1	1:1	1:2	90
100									1:1	1:2	1:3	1:3	100

¹ Landolt-Börnstein, Tabellen. 331. lap.

b) 0^o-tól 360^o-ig terjedő osztályzatú csöves hőmérők.
Fokhosszúság 0,9—1,1 mm.

T — t	70 ^o	80 ^o	90 ^o	100 ^o	110 ^o	120 ^o	130 ^o	140 ^o	150 ^o	160 ^o	170 ^o	180 ^o	190 ^o	200 ^o	210 ^o	220 ^o	= T — t
n = 10 ^o	0 0	0 0	0·05 ^o	0·05 ^o	0·05 ^o	0·05 ^o	0·1 0	0·1 0	0·1 0	0·15 ^o	0·15 ^o	0·15 ^o	0·2 0	0·2 0	0·2 0	0·2 0	10 ^o = n
20	0·1	0·1	0·15	0·2	0·25	0·25	0·25	0·3	0·3	0·3	0·35	0·4	0·45	0·5	0·5	0·55	20
30	0·25	0·3	0·3	0·35	0·4	0·4	0·45	0·5	0·5	0·55	0·6	0·65	0·75	0·8	0·8	0·85	30
40	0·3	0·35	0·4	0·5	0·55	0·6	0·65	0·65	0·7	0·75	0·85	0·9	1·0	1·1	1·1	1·2	40
50	0·4	0·45	0·5	0·6	0·7	0·8	0·85	0·9	0·9	1·0	1·0	1·2	1·3	1·4	1·4	1·5	50
60	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0	1·1	1·1	1·1	1·2	1·3	1·5	1·6	1·7	1·8	1·9	60
70	0·65	0·75	0·85	1·0	1·1	1·2	1·3	1·3	1·4	1·4	1·6	1·7	1·8	2·0	2·1	2·2	70
80	0·75	0·85	1·0	1·1	1·3	1·4	1·5	1·5	1·6	1·7	1·8	2·0	2·1	2·3	2·4	2·5	80
90	0·85	1·0	1·1	1·3	1·4	1·6	1·7	1·8	1·9	1·9	2·1	2·2	2·4	2·6	2·7	2·9	90
100	1·0	1·1	1·3	1·5	1·6	1·8	2·0	2·0	2·1	2·2	2·4	2·5	2·7	2·9	3·1	3·2	100
110				1·7	1·9	2·0	2·2	2·3	2·3	2·4	2·6	2·8	3·0	3·2	3·4	3·6	110
120				1·9	2·1	2·3	2·4	2·5	2·5	2·7	2·9	3·1	3·4	3·6	3·8	4·0	120
130					2·3	2·5	2·7	2·7	2·8	2·9	3·2	3·4	3·7	3·9	4·1	4·3	130
140					2·5	2·7	2·9	3·0	3·0	3·2	3·5	3·7	4·0	4·2	4·5	4·7	140
150								3·2	3·3	3·5	3·8	4·1	4·3	4·6	4·8	5·1	150
160								3·3	3·6	3·8	4·1	4·3	4·6	4·9	5·2	5·4	160
170									3·8	4·1	4·4	4·7	5·0	5·3	5·5	5·8	170
180								4·1	4·4	4·7	5·0	5·3	5·6	5·9	6·2	6·6	180
190											5·3	5·7	6·0	6·3	6·6	6·6	190
200												5·7	6·0	6·3	6·7	7·0	200
210													6·3	6·7	7·0	7·4	210
220													6·6	7·0	7·4	7·8	220

c) 0^o-tól 360^o-ig terjedő osztályzatú bothőmérők.
Fokhosszúság 1—1'6 mm.

T — t =	70 ^o	80 ^o	90 ^o	100 ^o	110 ^o	120 ^o	130 ^o	140 ^o	150 ^o	160 ^o	170 ^o	180 ^o	190 ^o	200 ^o	210 ^o	220 ^o	= T — t
n = 10 ^o	0 0	0·05 ^o	0·05 ^o	0·05 ^o	0·1 0	0·1 0	0·1 0	0·15 ^o	0·2 0	0·2 0	0·2 0	0·25 ^o	0·3 0	0·35 ^o	0·35 ^o	0·4 0	10 ^o = n
20	0·15	0·15	0·2	0·2	0·25	0·3	0·3	0·4	0·45	0·45	0·5	0·55	0·55	0·6	0·65	0·65	20
30	0·25	0·3	0·35	0·4	0·45	0·5	0·55	0·6	0·65	0·7	0·75	0·8	0·85	0·9	0·95	0·95	30
40	0·35	0·4	0·5	0·55	0·6	0·7	0·75	0·8	0·9	0·95	1·0	1·0	1·1	1·2	1·2	1·3	40
50	0·45	0·55	0·6	0·7	0·8	0·9	0·95	1·0	1·1	1·2	1·2	1·3	1·4	1·4	1·5	1·6	50
60	0·55	0·65	0·75	0·9	1·0	1·1	1·2	1·2	1·3	1·4	1·5	1·6	1·7	1·7	1·8	1·9	60
70	0·7	0·8	0·9	1·1	1·2	1·3	1·4	1·5	1·6	1·7	1·8	1·9	1·9	2·0	2·1	2·2	70
80	0·8	0·9	1·0	1·2	1·4	1·5	1·6	1·7	1·8	1·9	2·0	2·1	2·2	2·3	2·4	2·5	80
90	0·9	1·0	1·2	1·4	1·6	1·7	1·9	2·0	2·1	2·2	2·3	2·4	2·5	2·6	2·8	2·9	90
100	1·0	1·2	1·3	1·6	1·8	2·0	2·1	2·2	2·3	2·4	2·6	2·7	2·8	2·9	3·1	3·2	100
110				1·8	2·0	2·2	2·3	2·4	2·5	2·7	2·8	3·0	3·1	3·3	3·4	3·6	110
120				2·0	2·2	2·4	2·6	2·7	2·8	2·9	3·1	3·3	3·4	3·6	3·7	3·9	120
130				2·4	2·7	2·8	2·9	3·0	3·2	3·4	3·6	3·7	3·9	4·1	4·3	4·6	130
140				2·7	2·9	3·1	3·2	3·3	3·5	3·7	3·9	4·0	4·2	4·4	4·6	4·8	140
150								3·5	3·7	4·0	4·1	4·3	4·6	4·8	5·0	5·0	150
160								3·7	4·0	4·2	4·5	4·7	4·9	5·1	5·4	5·4	160
170								4·0	4·3	4·5	4·8	5·0	5·2	5·5	5·8	5·8	170
180								4·3	4·5	4·8	5·1	5·3	5·6	5·9	6·1	6·1	180
190											5·4	5·6	5·9	6·2	6·5	6·5	190
200											5·7	6·0	6·3	6·6	6·9	6·9	200
210												6·3	6·7	7·0	7·3	7·3	210
220												6·7	7·0	7·4	7·7	7·7	220

5. Üveg-, vagy sárgarézosztályzatban leolvasott higanyoszlop reduktíója 0^o-ra,
(48. l.)¹

A higanyoszlopnak t^0 -on észlelt magasságából a táblázatban közölt correctiót le kell vonni.

t^0	Üvegosztályzatban						Sárgarézosztályzatban				
	leolvasott higanyoszlop mm-ekben										
	740	750	760	770	780	1000	740	750	760	770	780
	m i l l i m e t e r										
0	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00
1	13	13	13	13	14	17	12	12	12	13	13
2	26	26	26	27	27	35	24	25	25	25	25
3	38	39	39	40	41	52	36	37	37	38	38
4	51	52	53	53	54	69	48	49	50	50	51
5	0 64	0 65	0 66	0 67	0 68	0 87	0 60	0 61	0 62	0 63	0 64
6	77	78	79	80	81	1 04	72	73	74	75	76
7	90	91	92	93	95	21	85	86	87	88	89
8	1 02	1 04	1 05	1 07	1 08	38	97	98	99	1 01	1 02
9	15	17	18	20	21	56	1 09	1 10	1 12	13	15
10	1 28	1 30	1 31	1 33	1 35	1 73	1 21	1 22	1 24	1 26	1 27
11	41	43	45	46	48	90	33	35	36	38	40
12	53	56	58	60	62	2 08	45	47	49	51	53
13	66	69	71	73	75	25	57	59	61	63	65
14	79	81	84	86	89	42	69	71	73	76	78
15	1 92	1 94	1 97	2 00	2 02	2 59	1 81	1 83	1 86	1 88	1 91
16	2 05	2 07	2 10	13	16	76	93	96	98	2 01	2 03
17	17	20	23	26	29	94	2 05	2 08	2 10	13	16
18	30	33	36	39	43	3 11	17	20	23	26	29
19	43	46	49	53	56	28	29	32	35	38	41
20	2 56	2 59	2 62	2 66	2 69	3 45	2 41	2 44	2 47	2 51	2 54
21	68	72	76	79	83	63	53	56	60	63	67
22	81	85	89	92	96	80	65	69	72	76	79
23	94	98	3 02	3 06	3 10	97	77	81	84	88	92
24	3 06	3 11	15	19	23	4 14	89	93	97	3 01	3 05
25	3 19	3 23	3 28	3 32	3 36	4 31	3 01	3 05	3 09	3 13	3 17
26	32	36	41	45	50	48	13	17	21	26	30
27	45	49	54	59	63	66	25	29	34	38	42
28	57	62	67	72	77	83	37	41	46	51	55
29	70	75	80	85	90	5 00	49	54	58	63	68
30	3 83	3 88	3 93	3 98	4 03	5 17	3 61	3 66	3 71	3 75	3 80
31	95	4 01	4 06	4 41	17	34	73	78	83	88	93
32	4 08	14	19	25	30	51	85	90	95	4 00	4 05
33	21	26	32	38	43	68	97	4 02	4 07	13	18
34	33	39	45	51	57	86	4 09	14	20	25	31
35	4 46	4 52	4 58	4 65	4 71	6 03	4 21	4 26	4 32	4 38	4 43

¹ Landolt-Börnstein, Tabellen. 40—41 l.

6. A víz sűrűsége. (60. l.).¹

A hőmérséklet a hydrogenskálára vonatkozik.

Hőmérséklet	Sűrűség	Hőmérséklet	Sűrűség
0 ^o	0·999868	21 ^o	0·998019
1	927	22	0·997797
2	968	23	565
3	992	24	323
4	1·000000	25	071
5	0·999992	26	0·996810
6	968	27	539
7	929	28	259
8	876	29	0·995971
9	808	30	673
10	727	31	367
11	632	32	052
12	525	33	0·994729
13	404	34	398
14	271	35	058
15	126	36	0 993711
16	0·998970	37	356
17	801	38	0·992993
18	622	39	622
19	432	40	244
20	230		

¹ Részletesebb táblázat található Stähler, Arbeitsmethoden, III., 1. kötet, 51–53. l.

pontosan ugyanazon a hőmérsékleten végezzük, mint az elsőt. A számításra az 59. lapon közölt képletet használjuk.

b) *A lebegésen alapuló módszer.* E módszer lényege az, hogy a szilárd testet nem oldó olyan folyadékot készítünk, amelynek sűrűsége a szilárd testével megegyezik; ez utóbbi föltétel teljesülésének igen érzékeny próbája az, hogy a szilárd test az ilyen folyadékban sem le nem süllyed, sem föl nem emelkedik, hanem huzamosabb ideig is lebeg. E folyadék sűrűségét azután a szokásos módon meghatározzuk.

Az említett sajátágú folyadékot különböző sűrűségű folyadékok elegyítése útján állíthatjuk elő. E célra alkalmas nagy sűrűségű folyadékok a methylenjodid ($s=3\cdot3$), az acetylentetrabromid ($s=3\cdot0$), a bromoform ($s=2\cdot9$), a chloroform ($s=1\cdot5$); kicsiny sűrűségűek a benzol ($s=0\cdot89$), a toluol ($s=0\cdot89$), a xylol ($s=0\cdot87$) stb. A kaliumjodomercurat, illetőleg a baryumjodomercurat tömény vizes oldata is $3\cdot2$, illetőleg $3\cdot5$ sűrűségű. E módszer igen érzékeny, de csak olyan szilárd testekhez használható, amelynek sűrűsége az említett határok közé esik.¹ Ha igen csekély anyagmennyiség áll rendelkezésre, akkor ez az egyetlen használható eljárás.

3. Gázok sűrűségének meghatározása. *A gáztörvény. Absolut és viszonylagos sűrűség.* A cseppfolyós és szilárd testekkel ellentétben, a gázok térfogata nagy mértékben függ a nyomástól és hőmérséklettől; ez összefüggést közelebbről tudvalevőleg Boyle és Gay-Lussac törvénye szabják meg. Az előbbi törvény értelmében *adott tömegű gáz térfogata állandó hőmérsékleten a gáz nyomásával fordítottan arányos:*

$$v : v_0 = p_0 : p$$

vagy

$$p v = p_0 v_0 = \text{const.};$$

az utóbbi törvény szerint *a térfogat (állandó nyomáson), vagy a nyomás (állandó térfogaton) valamennyi gáznál ugyanazon a módon és pedig lineárisan változik a hőmérséklettel, azaz*

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) \dots [p = \text{const.}]$$

vagy

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t) \dots [v = \text{const.}].$$

E képletekben v_0 , illetőleg p_0 a $t=0^0$ hőmérsékletnek, vagyis a jég olvadáspontjának megfelelő térfogat, illetőleg nyomás; α , a gáz kiterjedési, illetőleg feszülési együtthatója, valamennyi nehezen sűrűsíthető gázra nézve igen közelítőleg egyenlő, középértékben $0\cdot00366$ vagy $1/273$. Az α eltérése ettől a közepes értéktől annál nagyobb, minél könnyebben sűrűsíthető az illető gáz; a nyomás csökkenésével a külön-

¹ Az eljárás részleteire nézve v. ö. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 189 (1889) és 11, 328 (1893); alkalmas folyadékok Landolt—Börnstein, Tabellen 317. 1.

bőző gázok kiterjedési együtthatója mindinkább közeledik egymáshoz és egy közös érték, $0,0036619 = 1/273,09$ felé convergál; végtelen kis nyomáson a gázt ideális gáznak mondjuk. Közönséges nyomáson közelítőleg ideális gázoknak tekinthetők a helium, a hydrogen, a nitrogen, az oxygen, a levegő; lényegesebben térnek el az ideális gázállapottól a széndioxyd, a chlor, a kéndioxyd, az ammonia és más könnyebben sűrűsíthető gázok. E gázok kiterjedési együtthatója közönséges nyomáson:

helium (He):	$0,003663^1$	levegő:	$0,003671$
hydrogen (H_2):	$0,003661$	széndioxyd (CO_2):	$0,003710$
nitrogen (N_2):	$0,003673$	chlor (Cl_2):	$0,003833$
oxygen (O_2):	$0,003668^1$	kéndioxyd (SO_2):	$0,003903$

Gay-Lussac törvényét a következő alakban is írhatjuk:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{273,09 + t}{273,09} \quad [p = \text{const.}]$$

vagy, ha a $273,09 + t = T$ összeget *absolut hőmérsékletnek* nevezzük, azaz a hőmérsékletet egy $273,09^0$ -kal a jég olvadáspontjánál alacsonyabb kiindulási hőmérséklettől számítjuk, mely esetben $273,09 = T_0$ a jég olvadáspontjának absolut hőmérsékletét jelenti,

$$v : v_0 = T : T_0 \quad [p = \text{const.}]$$

Hasonló módon érvényes:

$$p : p_0 = T : T_0 \quad [v = \text{const.}]$$

Szóval: *A gáz térfogata állandó nyomáson az absolut hőmérséklettel arányos, továbbá:*

a gáz nyomása állandó térfogaton az absolut hőmérséklettel arányos.

Boyle és Gay-Lussac törvénye alapján valamely gáznak tetszőszerinti hőmérsékleten és nyomáson mért térfogatából ez utóbbinak más hőmérséklethez és más nyomáshoz tartozó értékét kiszámíthatjuk. Legyen például az absolut T hőmérsékleten és p nyomáson talált térfogat v ; keressük a T_0 absolut hőmérsékletnek és p_0 nyomásnak megfelelő térfogatot: v_0 . Ha egyelőre a nyomást állandóan tartjuk ($p = \text{const.}$) és csak a hőmérsékletet változtatjuk meg T -ről T_0 -ra, akkor a térfogat új értéke (v_0') Gay-Lussac törvénye szerint

$$v : v_0' = T : T_0$$

$$v_0' = v \frac{T_0}{T}.$$

A most már T_0 hőmérsékletű gáz hőmérsékletét állandóan tartva, nyomását p -ről p_0 -ra változtatjuk; ekkor térfogata v_0' a T_0 hőmérsék-

¹ Feszülési együttható.

letnek és p_0 nyomásnak megfelelő v_0 értékévé változik és Boyle törvénye értelmében

$$v_0' : v_0 = p_0 : p,$$

amiből

$$v_0 = v_0' \frac{p}{p_0} = v \frac{p T_0}{p_0 T}$$

mely kifejezést így is írhatjuk

$$\frac{vp}{T} = \frac{v_0 p_0}{T_0} = \text{const.},$$

azaz *a térfogat és nyomás szorzata az abszolút hőmérséklettel arányos.*

Ha az abszolút hőmérséklet helyett közönséges hőmérsékletet írunk, akkor

$$v_0 = \frac{vp}{p_0} \frac{273 + t_0}{273 + t} = \frac{vp}{p_0} \frac{1 + \alpha t_0}{1 + \alpha t}.$$

E képletet arra használhatjuk, hogy a különböző hőmérsékleten és nyomáson mért gázok térfogatát egyenlő hőmérsékletre és nyomásra átszámítsuk, mert csak ez esetben hasonlíthatjuk ezeket össze közvetlenül. A számított térfogatot a jég olvadáspontjának hőmérsékletére és az 1 atm.-nyi nyomásra szokás vonatkoztatni. A fentebbi képletbe a $p_0 = 76$ és $t_0 = 0$ értékeket helyettesítve, lesz

$$v_0 = v \frac{p}{76(1 + \alpha t)}.$$

v_0 -t, vagyis *azt a térfogatot, amelyet a gáz 0°-on és 76 cm nyomáson betölt, a gáz normális vagy reducált térfogatának nevezünk.* Ha valamely gázt röviden, egyéb megjegyzés nélkül, v cm³ térfogatúnak mondunk, ezen mindig normális térfogatot értünk.

Ha záró folyadékul vizet használunk, vagy ha szándékosan teszünk a gázt elzáró higany fölé egy csepp vizet, hogy a gázt vízgőzzel telített állapotban mérhessük, akkor a gáz térfogatának reducálásakor figyelembe kell venni, hogy a mért nyomás a Dalton-féle törvény értelmében additív módon a telített vízgőz és a gáz nyomásából tevődik össze. A száraz gáz nyomását ez esetben úgy kapjuk meg, hogy a mért összes nyomásból (p) az illető hőmérsékletnek megfelelő víztensiót (b) levonjuk, normális térfogata pedig

$$v_0 = v \frac{p-b}{76(1 + \alpha t)}.$$

Úgy p , mint b értékét cm-ekben kell kifejeznünk. Hígított sóoldatok tensióját a vizével egyenlőnek tekinthetjük. A víz tensiójának értékét különböző hőmérsékleteken a munka végén (7. táblázat) közöljük. Az ugyanott közölt 8. és 9. táblázatot a reducált térfogat gyors kiszámítá-

sára használhatjuk; az előbbi a száraz, az utóbbi a nedves állapotban mért gáz normális térfogatának kiszámítására való.

A gázok abszolút sűrűségén úgy, mint a szilárd és cseppfolyós testeknél, a tömeg és a térfogat viszonyát értjük; értéke ugyanarra a gázra is a nyomással és a hőmérséklettel nagy mértékben változik. Ha valamely gáz abszolút sűrűségéről közelebbi meghatározás nélkül beszélünk, akkor a gáz normális állapotára, azaz 0° hőmérsékletű és 76 cm nyomású gázra szokás azt vonatkoztatni. Az így értelmezett sűrűség már csak a gáz kémiai természetétől függ; értéke néhány gázra a következő:

hydrogen	0·000089873	széndioxyd	0·0019768
levegő	0·0012928	dinitrogenoxyd	0·0019777
oxygen	0·0014290	kéndioxyd	0·0029266

Az abszolút sűrűség helyett gázoknál gyakrabban a levegőre, vagy a hydrogenre vonatkoztatott viszonylagos sűrűséget használják, értvén ezen az illető gáz abszolút sűrűségének a levegő, illetőleg a hydrogen-gáz abszolút sűrűségéhez való viszonyát, vagy általánosabban tetszőszerinti térfogatú gáz tömegének a viszonyát ugyanolyan térfogatú levegő, illetőleg hydrogen-gáz tömegéhez, mindkettőt ugyanazon a nyomáson és hőmérsékleten mérve. Miután a térfogat valamennyi (ideális) gáznál a nyomásnak és hőmérsékletnek ugyanaz a függvénye, ennél fogva az így értelmezett viszonylagos sűrűség az illető gáz nyomásától és hőmérsékletétől független, szemben az abszolút sűrűséggel, amely ezekkel változik, más szóval a hydrogenre, vagy levegőre vonatkoztatott viszonylagos sűrűség csakis a gáz kémiai természetétől függő, jellemző állandója az illető gáznak.

A sűrűség kísérleti meghatározását eszerint éppen úgy, mint szilárd és cseppfolyós testeknél, adott térfogatú gáz tömegének, vagy adott tömegű gáz térfogatának mérésére vezethetjük vissza. A gázok sűrűségének meghatározásakor mutatkozó nagyobb kísérleti nehézségeket, eltekintve a gázokkal végzendő műveleteknek különben is finnyásabb voltától, egyrészt aránylag csekély tömegükből és ebből folyólag különösen a levegő felhajtó erejének nagy befolyásából, másrészt abból a körülményből magyarázhatjuk, hogy a gázoknál a hőmérséklet és a nyomás sokszorta nagyobb befolyást gyakorol a térfogatra, mint szilárd, vagy cseppfolyós testeknél. Pontos mérések ennél fogva a különböző hibaforrásoknak körültretekintő mérlegelését, illetőleg kiküszöbölését teszik szükségessé. Nagy szabatoságra igényt tartó méréseket végeztek Regnault, újabban Rayleigh, Morley, Leduc, Guye és munkatársai;¹ eljárásuk részletezésébe itt nem bocsátkozunk, hanem meg-

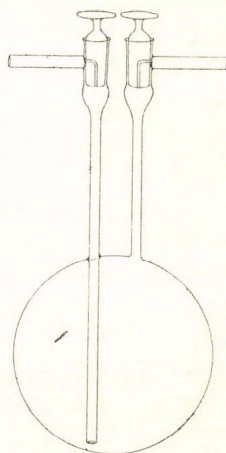
¹ A gázok sűrűségének szabatos meghatározására szolgáló módszerekről áttekintést ad Guye, Stähler Arbeitsmethoden, III., 1. kötetében, 74. l.

elégszünk olyan eljárásnak az ismertetésével, amely a sűrűségnek gyakorlati szempontból kielégítő pontossággal való meghatározására alkalmas.

Ha a következőkben a gázok, vagy gőzök sűrűségéről szólnak, ezen mindig a levegőre vonatkoztatott sűrűséget értjük.

a) *Szokásos eljárás a gázok sűrűségének közelítő meghatározására.* Az eljárás lényege, hogy ismert térfogatú, lehetőleg könnyű üvegedényt az illető gázzal, majd levegővel megtöltünk és súlyát meghatározzuk. A levegővel töltött edény helyett a higanyos szivattyúval lehetőleg tökéletesen kiszivattyúzott edényt is mérhetjük. Az edényt, például a 32. rajznak megfelelően jól záró kis capilláris csapokkal felszerelt, 20—100 cm³ térfogatú, vékonyfalú üvegtékét mindenekelőtt calibráljuk, oly módon, hogy lemérjük, majd ismert hőmérsékletű vízzel megtöltjük és a csapok elzárása után a capillárisok külső részében lévő folyadékot eltávolítván, súlyát újból meghatározzuk. A folyadék súlyából az edény térfogatát kiszámítjuk (24. l.). A gondosan kiszáritott edényt most a vizsgálandó gázzal megtöltjük.

Eczélből a gázt gazometerből, vagy gázfejlesztő készülékből addig vezetjük az edényen át, míg a levegőt teljesen kiszorította. A gázt aszerint, amint az a levegőnél sűrűbb, vagy ritkább, az edény fenekéig érő csövön, vagy a másik csövön vezetjük be; ha mintegy tízannyi gázt vezetünk át elég gyors áramban az edényen, mint a saját térfogata, akkor biztosan kiűztük a levegőt. Ha csak kevés gáz áll rendelkezésünkre, akkor az edényt az egyik oldalon a gázt tartalmazó gazometerrel, a másikon vízszivattyúval kötjük össze és felváltva evacuáljuk és megtöltjük; e műveletet



32. rajz.

3—4-szer megismételjük. Az edény megtöltése után előbb az elvezető cső csapját, majd mikor a gáz nyomása a külső levegő nyomásánál valamivel nagyobb lett, a bevezető cső csapját is elzárjuk. Az edényt most megfelelő hőmérsékletű fürdőbe, vagy thermostatba helyezük és ha a hőmérséklet kiegyenlítődt, az egyik csapot rövid időre kinyitjuk, hogy a gáz nyomása a külső nyomás értékére csökkenjen, majd a csap elzárása után a hőmérsékletet és a barometerállást leolvassuk. Azután kiveszszük az edényt a fürdőből és puha szövetű vászonruhával gondosan szárazra töröljük, majd a mérlegre helyezük. A mérleg másik csészéjén táraképpen a sűrűségedényhez egészen hasonló, ugyanabból az üvegből készült és lehetőleg ugyanolyan térfogatú, de csekélységgel nagyobb súlyú csap nélküli beforrasztott edényt használunk, úgy, hogy a súlyméréskor, amelyet lehetőleg gondosan, a lengés-eljárás szerint (8. l.) végzünk, tulajdonképpen csak a két edény súlykülönbségét

határozzuk meg. E táraedény alkalmazásával egyrészt a levegő felhajtó erejének a gázzal és a levegővel megtöltött edény mérésekor esetleg nem egyenlő értékéből származó hibát kiegyenlítjük, másrészt azt a hibát küszöböljük ki, amely abból keletkezhetik, hogy az üveg, mint minden test, a felületén több-kevesebb nedvességet sűrűsít meg, amely az edény súlyát módosítja és pedig az első méréskor esetleg más mértékben, mint a még eszközzendő többi méréskor. Hogy ezt a hibát lehetőleg tökéletesen kiegyenlítsük, czélszerű a táraedényt is ugyanakkor és ugyanannyi ideig a fürdőbe helyezni,¹ mint a tulajdonképpeni sűrűség-edényt, mindkettőt egyformán gondosan szárazra törölni és legalább fél óráig a mérlegen hagyni, mielőtt a súlymérést végeznők. A sűrűség-edény súlyának meghatározása után a gázt kaliumhydroxyddarabkákat tartalmazó csövön átvezetett, tehát száraz és széndioxydtól mentes levegővel kiüzzük² s úgy a sűrűség-edényt, mint a táraedényt a fürdőbe visszahelyezvén, a hőmérséklet kiegyenlítődése után az előbb leirt módon járunk el. A nyomás és hőmérséklet észlelése után mindkét edényt a mérlegre helyezzük és súlykülönbségüket ismét meghatározzuk. Az így kapott adatokból a sűrűséget a következő módon számítjuk ki.

Legyen a táravai egyensúlyban az első méréskor a gázzal töltött edény $+m g$, a második méréskor a levegővel töltött edény $+m' g$; az edény térfogata legyen v ; a fürdő hőmérséklete t , az észlelt barometer-állás B . Jelöljük továbbá a sűrűség-edény üveganyagának valódi súlyát e -vel, a gáz valódi súlyát G -vel, a gázzal egyenlő térfogatú, egyenlő nyomású és egyenlő hőmérsékletű levegő valódi súlyát L -lel, azt a kis súlyvesztéset végül, amelyet a (zárt) sűrűség-edény $+m$, illetőleg m' azért szenved, mert térfogata nem egyezik teljesen a tára térfogatával, L -lel,³ akkor

$$\text{tára} = e + G + m - l \text{ és}$$

$$\text{tára} = e + L + m' - l;$$

e két kifejezésből következik

$$m' - m = G - L$$

vagy

$$\frac{m' - m}{L} = \frac{G}{L} - 1,$$

¹ A sűrűség-edényt, valamint a táraedényt is czélszerűen jénai üvegből csináltatjuk; az ilyen edényt huzamos ideig is vízben tarthatjuk anélkül, hogy a víz oldó hatása folytán a leirt módon mért súlya kimutathatóan megváltoznék.

² Ha a gázra további műveletek, pl. annak elemzése czéljából szükségünk van, akkor a fordított sorrendet követjük, azaz előbb a levegővel, majd a gázzal megtöltött edény súlyát állapítjuk meg.

³ Az $m - m' g$ -nyi platinasúlyok súlyvesztését ellanyagolhatjuk, nemkülönben az l értékének a két mérés közben esetleg bekövetkező csekély változását is.

tehát, mivel

$$\frac{G}{L} = S,$$

a keresett sűrűség

$$S = \frac{m' - m}{L} + 1.$$

E képletben L a v cm^3 térfogatú, t^0 hőmérsékletű és B nyomású levegő súlya. Miután ennek redukált térfogata (67. l.)

$$v \frac{B}{76(1 + \alpha t)} \text{cm}^3$$

és 1 cm^3 normális térfogatú levegő súlya 0.001293 g , ennél fogva

$$L = 0.001293 v \frac{B}{76(1 + \alpha t)}.$$

Abban az esetben, ha az edénynek gázzal való megtöltésekor a barometerállás B' , a levegővel való megtöltésekor pedig B , a sűrűség értéke

$$S = \frac{B}{B'} \left(\frac{m' - m}{L} + 1 \right),$$

L értékét pedig az előbb adott képletből számítjuk ki.

4. Gőzök sűrűségének meghatározása. Gőzök sűrűségének meghatározására számos módszert dolgoztak ki, amelyek közül Dumas, továbbá Gay-Lussac, Hofmann és végül Meyer V. eljárásai a leghasználatosabbak. E három módszer egyúttal a szokásos eljárások három főtypusának a képviselője. Dumas eljárása szerint ismert térfogatú edényt alkalmas módon ismert hőmérsékletű és nyomású gőzzel töltünk meg és e gőznek a súlyát állapítjuk meg. Gay-Lussac és Hofmann eljárása szerint pedig ismert súlyú folyadékot léghijas térben (barometercsőben) gőzzé alakítunk és e gőznek a térfogatát határozzuk meg. Meyer V. eljárása szerint végül, úgy, mint az előbb említettnél, ismert súlyú folyadékot párologtatunk el, de a gőz térfogatát nem közvetlenül, hanem közvetve mérjük, oly módon, hogy a gőzzé alakítást gázzal töltött térben végezzük és az edényből kiszorított gáz térfogatát meghatározzuk.

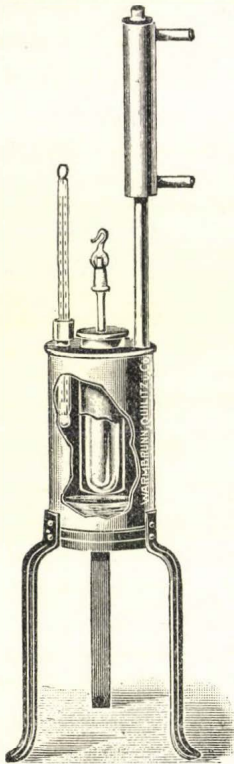
Ez eljárások közül Dumas módszere mindazoknak a kísérleti hibáknak alá van vetve, amelyeket a gázok sűrűségének mérésekor figyelembe kell vennünk. E hibákat csökkenthetjük és a számítást egyszerűsíthetjük, ha e módszert abban az alakban használjuk, amelyet Winkler Lajos ajánlott. Gay-Lussac és Hofmann, valamint Meyer V. módszerével a vizsgálandó anyag súlyát az anyag cseppfolyós (vagy szilárd) állapotában határozzuk meg, ami Dumas módszerével szemben lényeges előny; Meyer V. módszerét igen magas hőmérsékleten és így kevésbé illékony anyagok esetében is használhatjuk,

míg Gay-Lussac és Hofmann eljárása csak aránylag illékony folyadékok vizsgálatára alkalmas. E módszereket minden nagyobb kézikönyv (pl. Than K., Kísérleti chemia) ismerteti; ehelyett Winkler Lajos és Meyer V. módszerének a leírására szorítkozunk.

a) Winkler Lajos módszere.¹ A módszer lényege az, hogy egy és ugyanazon edény súlyát háromszor állapítjuk meg és pedig: először levegővel, azután a vizsgálandó gőzzel és végül ismert sűrűségű gázzal vagy gőzzel telve. Föltéve, hogy az edényben foglalt gáz, illetőleg gőz hőmérséklete és nyomása mind a három esetben ugyanaz, a megvizsgálandó vegyület levegőre vonatkoztatott gőzsűrűségét — mivel az egyes mérések között lévő különbség a sűrűségek különbségével arányos — a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$S_l = \frac{b(d-1)}{a} + 1.$$

E képletben a a levegővel telt és az ismert sűrűségű gázzal vagy gőzzel telt edény súlykülönbségét, b a sűrűségére megvizsgálandó vegyület gőzével és a levegővel telt edény között lévő súlykülönbséget, végül d az ismert sűrűségű gáz vagy gőz levegőre vonatkoztatott sűrűségét jelenti.

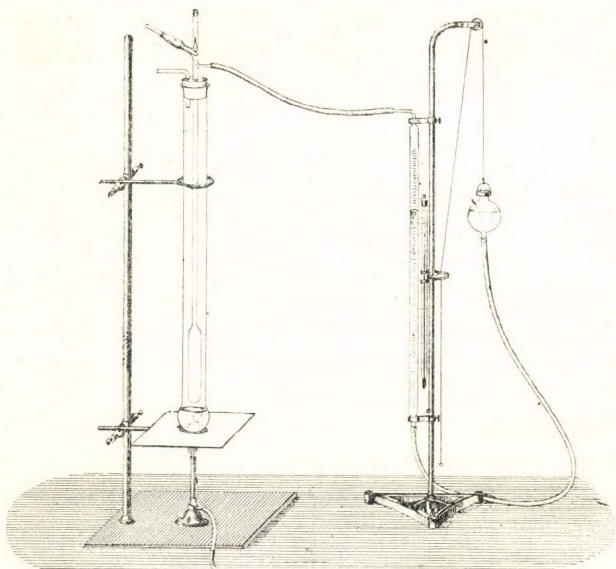


33. rajz.

Magát a meghatározást szűk nyakú, körülbelül 100 cm^3 -es vékony falú üvegedényben végezzük, amelyet igen jól illő üvegekupakkal zárhatunk el (l. 33. rajz). A fölmelegítésre a következő berendezésű gőzfürdőt használjuk: Vörösrézből készült, körülbelül kétliteres üstbe szűkebb rézcső nyulik; ebbe teszszük a fölmelegítendő üvegedényt. Az üst fedelére továbbá szintén rézből készült hűtő van forrasztva. A hőmérőt csavarral az üstbe forrasztott szűk csőbe illesztjük. Az üstbe a hűtő belső bő csövén át elég magas forráspontú olyan folyadékot öntünk, amely bomlás nélkül forr és a rezet nem támadja meg. Az egész készüléket vasháromlábba teszszük és a folyadékot az üst alá állított lámpával élénken forraljuk, a hűtőn pedig vizet vezetünk át. A folyadékot alkalmas szilárd testtel is pótolhatjuk, czélszerűen olyannal, amely már 100 C^0 alatt megolvad. Szilárd testtel dolgozva, a hűtőn csak igen lassú áramban vezetjük át a vizet, hogy hőmérséklete közel forráspontjáig emelkedjék, nehogy a hűtő elduguljon.

¹ Módszer a gőzsűrűség meghatározására. Magy. Chem. Folyóirat, 3, 177 (1896). Az eljárás leírását az értekezésből idézzük.

Ha a gőzfürdő fölhevült, megkezdjük a sűrűség meghatározását. Elsősorban is a gőzfürdő állandó hőmérsékletére fölhevített és száraz levegővel megtöltött edény súlyát állapítjuk meg. Evégből a vékonyfalú üvegedényt körülbelül 10 perczig a csőben hagyjuk, hogy a gőzfürdő hőmérsékletét fölvegye. Időközben az egyszer s mindenkorra megmért üvegekupakba kevés csapkenőcsöt teszünk és súlyát ismét megállapítjuk, hogy az alkalmazott csapkenőcs súlyát is tudjuk. Az edényt azután kupakjával elzárván, a fürdőből kivesszük és súlyát a teljes kihülés után megállapítjuk. Most az edényt kinyitván, a csapkenőcsöt róla gondosan letörüljük, majd ismert sűrűségű gázzal (pl. széndioxyddal) töltjük



34. rajz.

meg. A fölhevítés, elzárás és lehülés után súlyát szintén megállapítjuk. Végül hajszálcsoves tölcserrel abból a folyadékból, amelynek gőzsűrűségét akarjuk megállapítani, keveset ($1-2\text{ cm}^3$ -t) beleöntünk. Az edényt most 15—20 perczig hagyjuk a fürdőben; elzárás után az edény súlyát is megállapítjuk. Ezzel a gőzsűrűség kiszámításához szükséges adatok birtokába jutottunk.

Az illó folyadék fölhevítése alkalmával az üvegedény szárát szűk eprouvettával czélszerű leborítani, hogy a gőz közé levegő ne áramolhasson. Ezt az eprouvettát lámpával időnként kissé fölhevítjük, hogy a szűk csőben folyadékcseppek ne csapódjanak le.

A széndioxyd sűrűsége (d) a gőzfürdő t hőmérsékletén $1.5291 - 0.000044 t$.

E módszer nagy előnye, hogy a hőmérséklet és a nyomás, továbbá az edény térfogatának pontos meghatározása fölösleges és így azokat a hibákat, amelyek ez adatok hibás észleléséből származhatnak, kiküszöbölhetjük.

b) Meyer Victor módszere. Alul hosszúkás edényben — az úgynevezett körtében — végződő cső (34. rajz) parafadugóval bővebb csőből álló fürdőbe van erősítve, amely alkalmas forráspontú folyadékot tartalmaz. E folyadékot úgy választjuk, hogy forráspontja a vizsgálandó anyagénál 20—50 C⁰-kal magasabb legyen. Az említett csőnek felső, a fürdőből csak kevésbé kiálló részére két oldalcső van forrasztva; az egyik vastagfalú és 1—2 mm belső átmérőjű kaucsukcső révén vizet tartalmazó mérőcsővel közlekedik, a másik az ú. n. ejtőszereket befogadására való. Ez legegyszerűbb alakjában üvegbot, amelyet nyújtható kaucsukcsővel úgy illesztünk a cső toldalékába, hogy a rajta nyugvó és a vizsgálandó anyagot tartalmazó kis edényke a botnak a kaucsukcső megnyújtása útján való kihúzásakor a cső alsó részébe, a körtébe essék. Kevésbé illékony anyagot nyitott üvegcsövecskében, illékony folyadékot legcélsezerűbben hajszálcsőben végződő, igen vékonyfalú kis üveg-edénykében mérünk le, melyet lehetőleg színig töltünk meg és leforrasztunk. Ez üvegedényke készítése, megtöltése és leforrasztása nagyobb ügyességet kíván, ezért olyan folyadékhoz, amely a fémeket nem támadja meg, kényelmesebb a következő eljárás:



35. rajz.

Körülbelül 6 mm átmérőjű, vékonyfalú üvegcsövet két helyen — egymástól mintegy 10 mm távolságban — a fujtató lángjában összejtünk és e helyeken a csövet 50—60 mm hosszú szűk hajszálcsövekké húzzuk ki. A két hajszálcső egyikéből annyit vágunk le, hogy belőle a 10 mm hosszú edényke folytatásaként 20 mm hosszú darab maradjon (35. rajz). A másik hajszálcső végét alkotó változatlan átmérőjű csőből is 60—70 mm-nyi darabot meghagyunk, a csővég éles széléit pedig a lángban leolvastjuk. A hajszálcső nyílását 5 g Wood-ötvözetnek 1·3 g higanyval való összeolvasztása útján kapott amalgammal elzárjuk,¹ mely czélből a kis porcellántégelyben megolvastott amalgamot mintegy 10 mm magasságig a hajszálcsőbe fölszívjuk. Az így előkészített cső súlyát pontosan meghatározzuk. Az edényke megtöltése végett a folyadékból körülbelül 1/2 cm³-nyit a cső felső tágasabb részébe csepegtetünk és most a cső végére kaucsukcsövet húzva, azon át fölváltva kiszívjuk és bebocsájtjuk a levegőt, míg a folyadék az edénykét és a

¹ Tiszta W^o d-fém azért nem használható, mert megmerevedéskor kiterjedvén, a cső falát kihüléskor megrepesztí. Az ajánlott amalgam olvadáspontja 53 C⁰ körül van. Az eljárás leírt módozatát Wiener Gyula úr dolgozta ki és próbálta ki több esetben.

hajszálcsőnek egy részét meg nem tölti. Ennek megtörténtével a hajszálcsővet hegyes kis lánggal, annak óvatos megnyújtása közben leforrasztjuk. A leforrasztott edénykét a gondosan kiszáritott nyitott csőrészszel együtt újból megmérjük. A folyadékkal töltött edénykét az ejtőkészülékre amalammal elzárt részével lefelé helyezük el.

A készüléket a rajzon látható módon összeállítjuk, a fürdő folyadékát forrásig hevítjük és a lángot úgy szabályozzuk, hogy a gőzök sűrűsödésének határa a gőzt elvezető cső közepe tájára essék. A vizsgálandó anyagot tartalmazó edénykét az ejtőszerkezetre helyezük, a mérőcsőben levő vizet közelítőleg az osztályzat 0 vonalára állítjuk be, majd a cső felső nyílását jól záró kaucsukdugóval elzárván, addig várunk, amíg a hőmérsékletegyensúly beállott, amit arról veszünk észre, hogy a víz szintje a mérőcsőben többé nem változik. Hogy a mérőcsőben levő gázt a fürdő sugárzó melegétől megvédjük, a fürdő és a mérőcső közé aszbesztlapot helyezünk. A mérőcső víztartó edényét úgy állítjuk be, hogy a víz a két csőben egy szintben legyen és a térfogatot, valamint a mérőcső mellé függesztett hőmérőn a hőmérsékletet távcsővel leolvassuk. Azután leejtjük a vizsgálandó anyagot; hogy a leeső edényke a körte alját el ne törje, a körtébe előzőleg kevés kihevített aszbesztet teszünk. A leesett edényke, ha színig meg volt töltve, a folyadék kiterjedése folytán megreped, a Wood-ötvözzel elzárt edénykénél az ötvözet megolvad, a folyadék elpárolog és miközben gőze a körte alsó részében fejlődik, vele egyenlő térfogatú levegő a cső felső részéből a mérőcsőbe szorul. A mérőcső víztartó edényét e közben sülyesztjük, majd a víz szintjének egy magasságba való beállítása után a térfogatot, ha már többé nem változik, újból leolvassuk. A mostani és az eredeti leolvasás különbsége adja a gőz által kiszorított levegő térfogatát. Egyidejűleg a mérőcső mellett felfüggesztett hőmérőn leolvassuk a hőmérsékletet, amelynek az előbb észlelttel néhány tizedfokig egyeznie kell és azonkívül a barometerállást is. A kísérlet sikerülésének föltétele, hogy az anyag gyorsan párologjon, mert ellenkező esetben megeshetik, hogy gőze diffusio útján a készülék felső, hidegebb részeibe jut és ott megsűrűsödik, mielőtt még a folyadék egész mennyisége gőzzé alakult volna. Ugyanez bekövetkezhetik akkor is, ha kelleténél több anyagot mértünk le.

A gőz sűrűségének kiszámítására a lemért anyag súlyát elosztjuk a gőz által kiszorított, azaz vele egyenlő térfogatú levegő súlyával. Ez utóbbit az

$$L = 0\ 001293\ v \frac{B - b}{76 (1 + 0\ 00367\ t)}$$

képletből számítjuk ki, ahol v a kiszorított levegőnek a mérőcsőben leolvasott térfogata, B az észlelt barometerállás cm -ekben, t a mérőcső

hőmérséklete és b a t hőmérsékletnek megfelelő víztensió, szintén cm -ekben kifejezve. E számítás föltételezi, hogy a körtéből kiszorított levegő eredetileg száraz volt; ezért a készüléket kísérlet előtt száraz levegővel töltjük meg, oly módon, hogy azt chlorcalciumcső és csap közbeiktatásával vízszivattyúval kiszivattyúzzuk és a csap elzárása és a szivattyú lecsatolása után a chlorcalciumcsövön át a levegőt bebocsátjuk. Ez eljárást néhányszor megismételjük. A kiszorított levegő redukált térfogatának kiszámítására a munka végén közölt 9. táblázatot használhatjuk.

Meyer V. eljárása a sűrűségnek igen magas hőmérsékleten való meghatározására is alkalmas. Ilyen esetben porcellán-, esetleg platina- vagy iridiumkörtét használunk, amelyet elektromos kemenczében hevítünk. Nernst-nek és Wartenberg-nek ily módon sikerült 2100 C^0 -ig gőzsűrűségmeghatározásokat végezni;¹ miután a használt iridiumkörte csak néhány cm^3 térfogatú volt, a szükséges kis mennyiségű anyagok súlyát mikromérlegen, a kiszorított gáz térfogatát pedig egy higanycseppnek osztályzattal ellátott calibrált hajszálcsőben való eltolódása útján határozták meg. Az oxigengáz reakcióképességénél fogva e kísérleteknél a körtét nitrogennel, vagy argonnal kell megtölteni. A gőz hőmérsékletét, mivel az a sűrűség kiszámítására használt képletben nem szerepel, nem kell ismernünk, értékét csak hozzávetőleg állapítjuk meg. Olyan gőzöknél, amelyek a hevítéskor térfogatváltozás közben disszociálnak, Meyer V. eljárása nem ad jó eredményeket, mivel a gőz partiális nyomása és így disszociációjának foka is a diffúzió folytán a körte különböző részeiben különböző. Disszociáló gőzök sűrűségének meghatározására ennél fogva a Dumas-féle, vagy ehhez hasonló eljárásokat kell használnunk.

A molekulasúly meghatározása.

Általános megjegyzések. Valamennyi gázra közelítőleg, ideális gázokra szigorúan a következő összefüggés érvényes (67. l.):

$$\frac{pv}{T} = \frac{p_0 v_0}{T_0} = \text{const.}$$

Ennek az állandó viszonynak a számértéke a gáz mennyiségétől (és a használt egységektől) függ; ha v -n a gáz tömegegységének térfogatát értjük, akkor értéke minden gázra más és más. Ha azonban v a különböző gázok molekulamennyiségének a térfogatát jelenti, akkor e viszony valamennyi gázra egyenlő és ha e közös értéket R -rel jelöljük, akkor

$$pv = RT,$$

azaz egyenlő nyomáson és hőmérsékleten valamennyi gáz molekula-térfogata egyenlő. (A v o g a d r o törvénye.)

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie, 9, 622 (1903); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 381 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chemie 56, 320 (1908).

Egy atm. nyomáson és a jég olvadáspontjának hőmérsékletén például

2·016 g hydrogen	térfogata	22·43 l
32·000 „ oxygen	„	22·39 „
36·47 „ sósav	„	22·25 „
44·00 „ széndioxyd	„	22·26 „

Az eltérések onnan származnak, hogy a gázokat az említett viszonyok között nem tekinthetjük szigorúan ideális gázoknak. A nyomás csökkenésével minden gáz g -molekulatérfogata 22410 cm^3 felé convergál, amely érték az ideális gáz molekulatérfogata. Az oxygen molekulasúlyát önkényesen 32-nek választják; a hydrogen molekulasúlya ez esetben 2·016, a régebben használt 2 érték helyett.

A gázállapotot jellemző egyenlet baloldala energiamentiséget fejez ki; az általános gázállandó R dimenziója¹ tehát $\frac{\text{energia}}{\text{C}^0}$. A gázállandó számértéke a választott energiaegységtől függ. Aszerint, amint ilyennek a liter-atmosphaerát, a gramm-centimetert, az erg-et, vagy a caloriát választjuk, értéke

$$\begin{aligned} R &= 0\cdot08207 \text{ lit.-atm./C}^0 \\ R &= 84760 \text{ g-cm/C}^0 \\ R &= 8\cdot316\cdot10^7 \text{ erg/C}^0 \\ R &= 1\cdot985 \text{ cal./C}^0 \end{aligned}$$

Gázok molekulasúlya. Abból a körülményből, hogy Avogadro törvénye értelmében különböző gázok molekulatérfogata egyenlő és másrészt a sűrűségek is egyenlő térfogatok viszonylagos súlyai, következik, hogy a molekulasúly a sűrűséggel arányos. Az arányossági tényezőt pl.

¹ Valamely physikai mennyiségnek másnemű physikai mennyiségekkel való kapcsolatát az illető mennyiség dimenziója fejezi ki; e kapcsolatok ismerete különösen azért fontos, mert lehetővé teszi a különböző physikai mennyiségek egységeinek racionális, tervszerű megállapítását oly módon, hogy minél kevesebb physikai mennyiség egységét önkényesen választjuk és a többieket bizonyos elvek alapján, tapasztalati természettörvények felhasználásával ezekből levezetjük. A physikai jelenségek szabatos leírása érdekében bevezetett számos physikai fogalom (sebesség, gyorsulás, erő, energia, áramintenzitás stb.) három, egymástól független alapfogalomra vezethető vissza; az *abszolút mértékrendszerben* ezek a *hosszúság*, a *tömeg* és az *idő*. Ha ezeknek egységül a centimetert (*cm*), a grammot (*g*) és a másodpercet (*sec*) elfogadjuk, e mértékrendszert *CGS-rendszernek* is nevezzük. A sebesség dimenziója e rendszerben cm sec^{-1} , a gyorsulása cm sec^{-2} , az erő g cm sec^{-2} , a munkáé (energiáé) $\text{g cm}^2\text{sec}^{-2}$. A felsorolt dimenziókból következik, hogy a sebesség egységével az a test mozog, mely $\underline{\text{mp.}}$ -enként 1 cm útát tesz meg; a gyorsulás egységével mozog akkor, ha az 1 mp alatt megtett út mp. -enként 1 cm -rel változik. Az erő abszolút egysége a *dynes*, az az erő, amely 1 g tömegnek egységnyi gyorsulást kölcsönöz; az energia abszolút egysége pedig az *erg*, az a munka, amelyet az abszolút erőegység, a *dynes* ellenében 1 cm úton végzünk. Az abszolút egységek mellett gyakorlati egységek is használatosak, ilyenek az energiára a liter-atmosphaera, a kilogramm-

az oxygen adataiból (molekulasúlya 32, levegőre vonatkoztatott sűrűsége 1·1053) $\frac{32}{1\cdot1053} = 28\cdot95$ -nek találjuk. Ebből általánosan következik, hogy valamely gáz molekulasúlyát a levegőre vonatkoztatott sűrűségből 28·95 tényezővel szorzás útján számíthatjuk ki, azaz

$$M = 28\cdot95 S_l$$

A hydrogen sűrűsége 0·06952-ed része lévén a levegőének, a hydrogenre vonatkoztatott sűrűségből a következő képlettel számíthatjuk ki a molekulasúlyt:

$$M = 28\cdot95 \cdot 0\cdot06952 S_h.$$

vagy:

$$M = 2\cdot01 S_h.$$

Ez összefüggés alapján a gázok molekulasúlyának meghatározása a sűrűség meghatározására van visszavezetve.

Oldott testek molekulasúlya. Az oldott testek molekulasúlyának meghatározására használt módszerek alapja az a van t'Hoff-tól fölismert tény, hogy a gázok törvényei, különösen pedig Avogadro törvénye az oldott testekre is érvényes. Van t'Hoff szerint *aequimolekulás, azaz olyan oldatok, amelyek egyenlő térfogatban, ugyanazon a hőmérsékleten a különböző anyagoknak molekulasúlyukkal arányos mennyiségeit tartalmazzák, egyenlő osmosisnyomásúak.* A gáztörvény érvényességéből következnek továbbá, thermodynamikai megfontolások alapján, fontos vonatkozások az osmosisnyomás és az oldatok bizonyos sajátosságai között. Így arányos az osmosisnyomás a tiszta oldószer és az oldat fagyáspontjának különbségével, az úgynevezett fagyáspontcsökke-

meter, a caloria stb. Néhány physikai mennyiséget csupán az említett három alapegységgel nem jellemezhetünk; ilyenek a fajmeleg, a hővezetőképesség, a gázok állandója, más szóval azok a physikai mennyiségek, amelyek a hőmérsékletkülönbség egységétől is függnék. A hosszúság, a tömeg és idő mellett tehát mint negyedik alapfogalom a CGS-rendszerben a hőmérséklet-különbség is szerepel.

A dimenziók ismerete lehetővé teszi az abszolút mértékrendszerben kifejezett physikai mennyiségek mérőszámának gyakorlati egységekre való átszámítását és megfordítva. Így pl. a liter-atmosphaerának abszolút egységekre — ergekre — való átszámításakor a következő módon okoskodunk: A nyomás dimenziója $\frac{\text{erő}}{\text{felület}}$; abszolút egysége ennél fogva $\frac{g \text{ cm sec}^{-2}}{cm^2} = g \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-2}$. A nyomás gyakorlati egysége, az atmosphaera, az a nyomás, melyet 1033·3 g tömeg nehézségénél fogva 1 cm^2 felületre gyakorol. Miután a nehézségerő 1 g tömegnek 980·6 $cm \text{ sec}^{-2}$ gyorsulást kölcsönöz, azaz 1 g tömeg nehézsége 980·6 dyne erőnek felel meg, 1033·3 g tömeg nehézsége megfelel 1033·3 · 980·6 dynenek és így 1 atm. = 1033·3 · 980·6 $\frac{\text{dyne}}{cm^2} = 1013200 \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-2}$. Miután továbbá 1 liter = 1000 cm^3 , ennél fogva 1 liter-atm. = 10132·10⁵ $g \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-2} = 10132\cdot10^5 \text{ erg}$.

néssel és hasonló összefüggés áll fenn az osmosisnyomás és a forráspontemelkedés, valamint a gőznyomáscsökkenés között is. *Különböző anyagoknak ugyanazzal az oldószerrel készült aequimolekulás oldatai eszerint egyenlő fagyáspontúak, egyenlő forráspontúak és egyenlő gőznyomásúak (van t'Hoff törvénye).*

E törvény a gáztörvényhez hasonlóan csak híg oldatokra, közelítőleg azonban töményebb (0·1—1 normál) oldatokra is érvényes. Az oldott anyag molekulasúlyának meghatározására elegendő az ismert töménységű oldat említett sajátságainak egyikét megmérni. Miután e sajátságok egyikének ismeretével a többi (elméletileg megokolt összefüggésük alapján) már adva van, e meghatározandó sajátság választásakor csakis gyakorlati szempontok irányadók.

Az osmosisnyomás közvetlen mérése kifogástalan félig áteresztő (hemipermeabilis) hártályak körülményes készítmódja, valamint az egyensúly lassú bekövetkezése miatt kísérleti nehézségekkel jár. Nagy érzékenységénél fogva azonban e módszer kivételes esetekben, pl. kolloidok molekulasúlyának meghatározásakor a többi módszernél előnyösebb lehet azért is, mert a nehezen eltávolítható szennyezésekből (sókból) származó hibákat e módszer esetén (alkalmas hártaly választásával) könnyebben elkerülhetjük.

A gőznyomáscsökkenés kísérleti meghatározására Raoult dolgozott ki alkalmas eljárásokat. Ő állapította meg egyúttal tapasztalati úton a következő (van t'Hoff-tól elméletileg is megokolt) összefüggést az oldószer (f) és az oldat gőznyomása (f'), valamint az oldott anyag (n) és az oldószer molekuláinak¹ száma (N) között:

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{N+n},$$

mely szerint a viszonylagos gőznyomáscsökkenés az oldott anyag molekuláinak és az oldatban foglalt összes molekulák számának viszonyával egyenlő. E módszert azoknál a kísérleti nehézségeknél fogva, amelyekkel a gőznyomás aránylag csekély csökkenésének pontos meghatározása jár, a gyakorlatban ritkábban alkalmazzák, mivel a vele elvben azonos forráspont-meghatározó módszer kísérletileg sokkal egyszerűbb és pontosabb eredményekhez is vezet.

Az imént említettel egészen azonos tételt állított föl Nernst. Valamely folyadék oldékonysága egy vele nem minden arányban elegyíthető folyadékban csökken, ha benne olyan anyagot oldunk, amely a másik folyadékban oldhatatlan. Az oldékonyság viszonylagos csökkenése az oldott anyag molekuláinak és ez oldat összes molekuláinak száma között

¹ Az oldószer molekulasúlyaként nem a cseppfolyós oldószer, hanem az illető hőmérsékletű telített gőz molekulasúlyát kell venni.

való viszony értékével egyenlő. A molekulásúly meghatározása szempontjából e tételnek, az előbbihez hasonlóan, nagyobb gyakorlati jelentősége nincsen.

A molekulásúly meghatározásának legelterjedtebb módszerei a fagyáspontcsökkenés és a forráspontemelkedés mérésén alapszanak.

A fagyáspontcsökkenés módszere. A fönnebb említett, van t'Hoff-tól származó összefüggés az osmosisnyomás és a fagyáspontcsökkenés között¹ a következő:

$$\pi = 42700 \frac{S q}{T} \Delta \text{ g-súly/cm}^2,$$

vagy, miután $1033.3 \text{ g-súly/cm}^2 = 1 \text{ atm.}$,

$$\pi = 41.32 \frac{S q}{T} \Delta \text{ atm.}$$

E képletekben 42700 a caloria mechanikai egyenértéke *g-cm*-ekben, *S* az oldószer sűrűsége az olvadáspont hőmérsékletén, *T* az oldószer olvadáspontjának abszolút hőmérséklete, *q* az oldószer 1 *g*-jának olvadáshője *cal*-ban és Δ a π osmosisnyomású oldat fagyáspontcsökkenése. E képlet csak híg oldatokra érvényes; a π -n és Δ -n kívül csak állandó mennyiségeket tartalmazván, kiolvashatjuk belőle, hogy az osmosisnyomás a fagyáspontcsökkenéssel arányos.²

Ha ennél fogva Δ az 1000 *g* oldószerben *P g* anyagot tartalmazó oldat fagyáspontcsökkenése, akkor az 1 ezrelékes oldaté $\frac{\Delta}{P}$ és az a fagyáspontcsökkenés, amelyet a *g*-molekulásúlynyi mennyiség 1000 *g* oldószerben való oldáskor okoz, az ú. n. *molekulafagyáspontcsökkenés*.³

$$t_m = \frac{m}{P} \Delta.$$

¹ T h a n K., Kísérleti chemia I. 106. I. Az ott levezetett képlet:

$$A \pi v = \frac{1000 m}{P T} q \Delta$$

nem különbözik lényegesen a fönnt adott képlettől, mert $\frac{1000 m}{P}$ a tömegét, *v* a térfogatát jelenti annak az oldószermennyiségnek, amely az oldott anyag molekulásúlynyi mennyiségét (*m*) tartalmazza. Az $\frac{1000 m}{P v}$ viszony ennél fogva az oldószer sűrűsége *S*.

² E tétel érvényességének föltétele az, hogy a fagyáskor kiváló szilárd phasis a tiszta oldószerből álljon. Vannak azonban esetek, amikor e föltétel nem teljesül. Ha például a szilárd oldószer az oldott anyaggal isomorph, akkor szilárd oldat válhatik ki. A fagyáspontcsökkenést ilyen esetben kelletnél kisebbnek, a molekulásúlyt pedig a helyes értéknél nagyobbak találjuk.

³ A molekulafagyáspontcsökkenést gyakran 100 *g* oldószerre is vonatkoztatják, mikor is számértéke 10-szer nagyobb.

Ez egyenletbe Δ -nak a fentebbi egyenletből kiszámított értékét helyettesítve, kis átalakítás után kapjuk:

$$t_m = \frac{0.001985 T^2}{q}$$

A molekulafagyáspontcsökkenés tehát az illető oldószerre jellemző és az oldott anyag kémiai természetétől független állandó. Néhány oldószerre ez az érték a következő:¹

	Fagyáspont:	Molekulafagyáspontcsökkenés:
víz	0°	1.85°
benzol	5.5°	5.12°
nitrobenzol	6.0°	7.0°
eczetsav	16.5°	3.9°
phenol	40°	7.27°
naphtalin	80.1°	6.9°

A P ezrelékes, azaz 1000 g oldószerre $P g$ oldott anyagot tartalmazó oldat kísérletileg meghatározott fagyáspontcsökkenéséből (Δ) és az ismert molekulafagyáspontcsökkenéséből (t_m) az oldott anyag molekulásúlyát (m) a következő képlettel számítjuk ki:

$$m = P \frac{t_m}{\Delta}$$

A fagyáspontcsökkenést néhány $\%$ pontossággal gyorsan és kényelmesen határozhatjuk meg. Olyan esetben, amikor ismert összetételű vegyület molekulásúlyának meghatározásáról van szó, ez a pontosság minden esetben kielégítő is, mert ilyenkor csak azt keressük, hogy vajjon az elemzés adataiból számított egyszerű képlet, vagy annak n -szerese felel-e meg az illető vegyületnek. Némely esetben azonban nagyobb pontosságra kell törekednünk, mint az a következő példából kiderül. A sók vízben való oldáskor elektrolytosan disszociálnak; ha az oldott só disszociációjának foka δ és ha a só minden molekulája k ionra disszociál, akkor az egy molekulából keletkező önálló részek (molekulák és ionok) száma $1 + (k-1)\delta$ és az oldat fagyáspontcsökkenése a normális

$$\Delta = t_m \frac{P}{m}$$

értéknél $1 + (k-1)\delta$ -szor nagyobb, azaz

$$\Delta' = [1 + (k-1)\delta] \Delta$$

értékűnek adódik. Ebből

$$\delta = \frac{\Delta' - \Delta}{\Delta(k-1)}$$

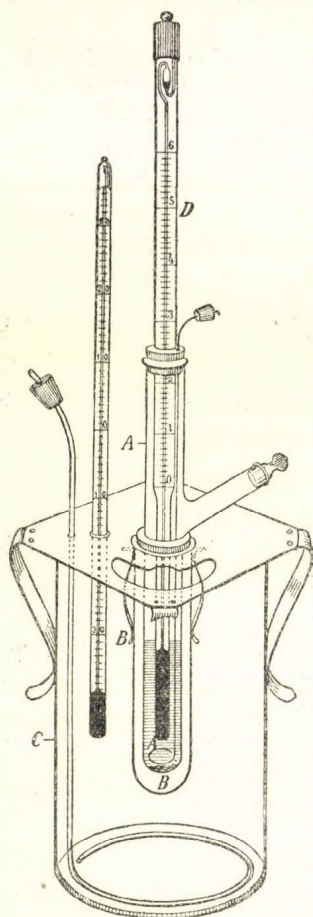
¹ Részletesebb táblázat található S t ä h l e r, Arbeitsmethoden III., I. kötetében 165—167. l.

vagyis a dissociatio fokát a kísérletileg talált fagyáspontcsökkenésből (Δ') kiszámíthatjuk. E képletből következik, hogy a Δ' meghatározásakor elkövetett, pl. 2^o/_o-nyi hiba a δ értékében nem ugyanakkora, hanem, miután δ a $\Delta' - \Delta$ különbséggel arányos, e $\Delta' - \Delta$ különbség hibájával arányos hibát okoz. Ha pl. a számított normális fagyáspontcsökkenés $\Delta = 0.350^{\circ}$, a tényleg talált $\Delta' = 0.400^{\circ}$, s ha ez utóbbi 2^o/_o-nyira,

azaz 0.008° -ig hibás lehet, akkor a $\Delta' - \Delta = 0.400^{\circ} - 0.350^{\circ} = 0.050^{\circ}$ különbséget sem ismerjük 0.008° -nál, vagyis 16^o/_o-nál nagyobb pontossággal. A fagyáspontcsökkenés meghatározásában elkövetett 2^o/_o hiba tehát az abból kiszámított dissociatiofokot 16^o/_o-ig teszi bizonytalaná. Ha ez esetben a dissociatio fokát 2^o/_o pontossággal akarnók meghatározni, akkor az oldat fagyáspontját $\frac{1}{4}^{\circ}$ /_o, azaz 0.001° legnagyobb hibával kellene meghatároznunk.

A fagyáspontcsökkenés meghatározására használatos egyszerű Beckman-n-féle eljárás a következő:

A fagyasztó edény egy oldalcsővel ellátott bővebb eprouvetta (A), melyet szigetelő levegőréteggel veszünk körül oly módon, hogy azt átfúrt parafadugóval valamivel bővebb eprouvetta (B) erősítjük (36. rajz). Ez utóbbit a hűtőkeveréket tartalmazó vastagfalú C üvegedény fedelének középső nyílásába illesztjük; két másik nyílás kavarónak és hőmérőnek az elhelyezésére való. Czélszerű még negyedik nyílást is alkalmazni, amelyen a fagyasztó edényt közvetlenül a hűtőkeverékbe mártassuk. A fagyasztó eprouvetta kaucsukdugóján egyrészt a Beckman-n-féle hőmérő, másrészt egy rövid üvegcső megy keresztül, amely a kavaró nyelének vezetésére szolgál;



36. rajz.

ez utóbbi vékony, alul köralakúan meghajlított, vagy olyan egyenes üvegbot, amelyre alul vastag platinadrótyűrű van forrasztva. A Beckman-n-féle hőmérő a közönséges hőmérőktől abban különbözik, hogy csak néhány fokra terjedő és közvetlenül $\frac{1}{100}$ fokokra osztott osztályzata van; hogy különböző hőmérsékleteken használható legyen, a hajszálcső felül kis edénykében végződik, amely a higany fölöslegének befogadására való és egyúttal a hőmérő higanyának kiegészítését is lehetségessé

teszi. A hőmérőt mindenekelőtt a kívánt hőmérsékletre beállítjuk. Evégből az említett edénykében lévő tartalékiganynt hirtelen mozdulattal a hajszálcső torkolatába rázzuk és azt a hőmérő gyenge melegítése útján a hajszálcső higanyával egyesítjük; azután a hőmérőt olyan fürdőbe helyezük, amelynek hőmérséklete a kívántnál 3—4^o-kal magasabb. A hőmérsékletkülönbség kiegyenlítődése után a tartalékedény higanyát ismét hirtelen mozdulattal a hajszálcső higanyától elszakítjuk. A kívánt hőmérsékletre való lehűtésekor a higany közelítőleg az osztályzat közepére áll be, ellenkező esetben az eljárást megismételjük. Kis gyakorlattal a beállítás hamar sikerül. Újabban olyan hőmérőket is hoznak forgalomba, amelyek beállításának megkönnyítésére a tartalékedényben is osztályzat van. Ezek beállítása úgy történik, hogy a tartalékiganynt a hajszálcsőben lévő higanyval egyesítvén, a hőmérő higanyos edényét hűtjük, vagy melegítjük, míg a tartalékedényben a higany meniscusa a kívánt hőmérséklettel megjelölt osztályzathoz ér; ekkor a higanyt a fentebb leírt módon leszakítjuk. A szobahőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékletre beállított hőmérővel annak beállítása után óvatosan kell bánnunk, nehogy a közönséges hőmérsékletre való fölmelegedéskor a higany kiálló része leszakadjon; helyesen készített hőmérőnél ez csak gondatlan kezeléskor következik be.

A készülék összeállítása után a fürdőt a hűtőfolyadékkal, vizes oldatok esetében pl. apróra törött jéggel és olyan töménységű konyhasóoldattal töltjük meg, hogy a fürdő hőmérséklete a meghatározandó fagyáspontnál 2—3^o-kal alacsonyabb legyen. Kísérlet közben a fürdő hőmérsékletét lehetőleg állandóan tartjuk; eczélből a jég olvadásakor keletkező folyadékot időnként lebocsátjuk és azt friss jéggel, illetőleg a szükséges mennyiségű töményebb sóoldattal pótoljuk, az egésztest pedig gyakran kavargatjuk. A fagyasztó eprouvettába, annak oldalcsövén át pipettával ismert mennyiségű és pedig annyi oldószert teszünk, hogy az eprouvetta fenekétől mintegy 1/2 cm-nyire lévő hőmérő higanyos edényét teljesen elborítsa. Az oldószert a készülék összeállítása előtt súly szerint is mérhetjük az ideiglenesen dugóval elzárt fagyasztóedényben. A fürdőt a hűtőkeverékkel annyira kell megtölteni, hogy ennek szintje a fagyasztandó folyadékénál magasabb legyen. A szigetelő levegőréteg miatt a folyadék csak lassan hűl le; e művelet gyorsítására az edényt a bővebb eprouvettából kiemeljük és közvetlenül a hűtőkeverékbe helyezük, majd, miután a folyadék csaknem a fagyáspontig lehűlt, az edényt gyorsan eredeti helyére tesszük vissza. Most egyenletes keverés közben a folyadékot mintegy 1^o-kal túlhűtjük és a fagyást megindítjuk. E célra elegendő néha a folyadékot erősebben keverni; biztosan következik be a fagyás, ha a folyadékba kis mennyiségű jeget dobunk. Evégből 2.5—3 mm átmérőjű, átfúrt, gömbölyű üvegyöngyöt, amilyent hímzés-

hez használnak, az oldószerrel jól megnedvesítünk, esetleg szivattyúzás közben, hogy az oldószer a gyöngyök nyílásába is behatoljon, majd a fölös mennyiségű oldószer leöntése után a nedves üvegyöngyöt vastag falú eprouvettában, melybe a 37. rajzon látható módon üvegbottal felszerelt üvegcsövet helyeztünk, alacsony hőmérsékletű hűtőkeverékben annyira lehűtjük, hogy a gyöngyök furatába behatolt oldószer megfagyjon. E gyöngyök közül egy-kettőt az üvegbottal az üvegcsőből kitolunk és a fagyasztó edénybe ejtünk. A jéggel való oltást a következő módon is végezhetjük. Üvegcső végére platinadróttal kevés gyapotot erősítünk, amelyet vízzel megnedvesítünk; az üvegcsövet parafadugó közvetítésével hűtőkeverékben lévő száraz eprouvettába teszszük és megvárjuk, amíg a nedves gyapot megfagyott. A fagyás megindítására a kavart a túlhűtött folyadékból egy pillanatra kiemeljük és miután az eprouvetta oldalcsövén bejuttatott jeges gyapottal megérintettük, nyomban ismét a folyadékba mártjuk. E műveletet gyorsan kell végeznünk és ezért némi gyakorlatot igényel. A jég kiválása köz-

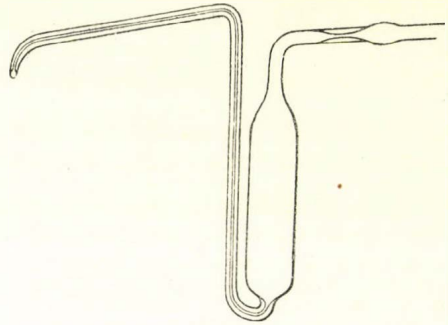


37. rajz. észleljük a hőmérsékletet.

A hőmérsékletet a hőmé-

rőre erősített nagyítóval olvassuk le; a hőmérő oldalát leolvasás közben a higany tapadásának elkerülése végett gyöngén ütögetjük. Az állandó hőmérséklet leolvasása után czélszerű az edényt a hűtőkeverékből kiemelni és a jég megolvadása után a fagyáspont meghatározását megismételni.

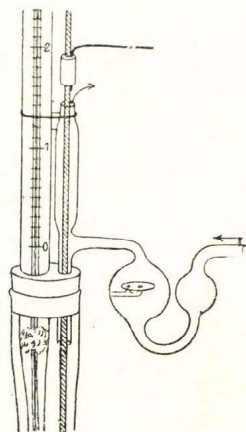
A leírt eljáráshoz hasonló módon határozzuk meg az oldat fagyáspontját is. Az anyagot, amelyet föl kell oldanunk, az anyag beejtése előtt és után megmért hosszú mérőcsőből az eprouvetta oldalcsövén át a fagyasztó edényben lévő oldószerbe öntjük, vigyázzván arra, hogy ne tapadjon az edény falához; utóbbi esetben azt az edény mozgatása útján le kell öblíteni. Könnyen oldódó anyagokat czélszerű pasztillák alakjában alkalmazni. Folyadékokat alkalmas alakú, megmért pipettából (38. rajz) fúvunk az edénybe. Keveréskor az anyag feloldódik; az oldat fagyáspontját az előbb leírt módon, czélszerűen ismételtlen határozzuk meg. Az oldószer és az oldat fagyáspontjának különbsége adja a keresett



38. rajz.

fagyáspontcsökkenést. További anyagmennyiségek oldása útján egymásután fokozatosan töményebb oldatokat vizsgálhatunk meg. Az oldatok töménységét úgy választjuk, hogy a fagyáspontcsökkenés $0.1-0.5^{\circ}$ -ot tegyen ki.

Nem vizes oldatok fagyáspontját ugyanoly módon határozzuk meg, mint a vizes oldatokét, csak a fürdő hőmérsékletét kell az oldószer fagyáspontjának megfelelően választanunk. Így benzolos (Op. = 5.5°) vagy nitrobenzolos (Op. = 6.0°) oldat esetén jeges vizet, eczetsavas (Op. = 16.5°) vagy phenolos (Op. = 40°) oldat esetében megfelelő hőmérsékletű vizet használunk. Hygroszkopos oldószer használata esetén (eczetsav, phenol), arról kell gondoskodnunk, hogy az oldószer kísérlet közben vizet ne szívhasson, mert ennek már igen csekély mennyisége is kis molekulásúlyánál fogva lényegesen csökkenti ez oldószer fagyáspontját. Ily esetben a nedvességnek a kavará mellett való bejutását úgy kerülhetjük el, hogy a fagyasztó edény dugójára a 39. rajzon látható, néhány csepp tömény kénsavat tartalmazó kis mosót szereljük, melyen a nyilakkal jelzett irányban a kísérlet tartama alatt lassú áramban chlorcalciummal szárított levegőt vezetünk át. Még célszerűbb, ha hygroszkopos oldószerrel teljesen zárt készülékben dolgozunk és a keverést olyan kavarával eszközöljük, melyet egyenlő időközökben alkalmas módon megszakított áramkörbe kapcsolt elektromágnessel mozgatunk. A keverésnek ez a módja nem hygroszkopos anyagok vizsgálatakor is előnyös. Maga a kavará platina-drótokra erősített két platinalemzgyűrűből áll;



39. rajz.

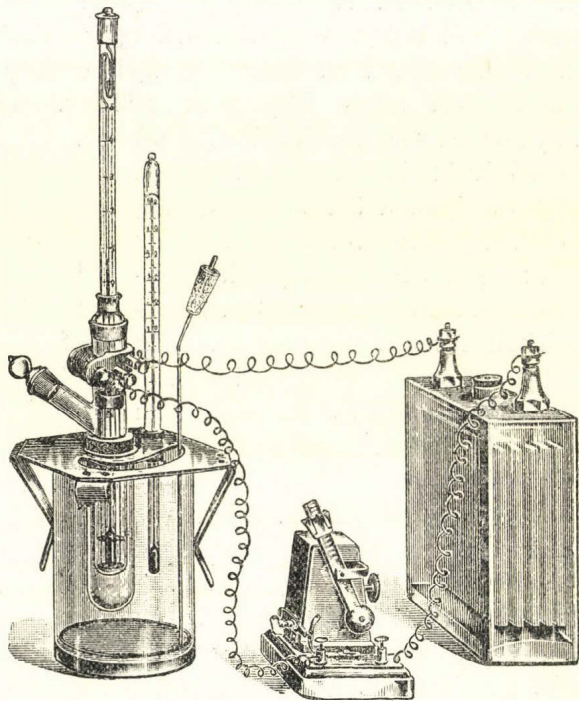
a kavará felső végét saválló emállal, vagy platinalemzsel bevont vasgyűrű alkotja. Az elektromágnest a fagyasztó edény nyakára erősítjük és alkalmas árammegszakítóval egy akkumulátor áramkörébe kapcsoljuk. Az elektromágnest olyan magasságban alkalmazzuk, hogy a kavará felső gyűrűje az áram bekapcsolásakor csaknem a folyadék felszinéig emelkedjék; az áram kikapcsolásakor a kavará saját súlyánál fogva visszaesik. Az áram periodos megszakítására az egész berendezést feltüntető 40. rajzon látható metronom szolgál. A hőmérőt elektromágneses kavará alkalmazásakor nem kaucsukdugóval illesztjük a fagyasztó edénybe, hanem ennek nyílásába beköszörült csőbe ragasztjuk. A fagyás megindítása üveggyöngyökkel a fönnebb leírt módon történik.

Közönséges kavará alkalmazása esetén is kényelmesebb és célszerűbb (mert a meghatározás pontossága a keverés egyenletességétől is függ), a keverést nem kézzel, hanem kis motorral (turbina, hőlég-

motor, elektromotor) eszközölni, amelynek forgó mozgását excenterkerékkel emelő mozgássá alakítjuk.

A fagyáspont meghatározásakor nagyobb szabotosságot kívánó mérések esetén a következő hibaforrásokra kell figyelemmel lennünk:

a) *A hőmérő hibái.* A változó higany mennyiséget tartalmazó, pl. Beckmann-féle hőmérők fokainak hosszúsága a hőmérséklettel változik. Főltéve, hogy a hőmérő osztályzata 0° -on helyesen mutat, az osztályzaton leolvasott 1° hőmérsékletkülönbségnek pl. 50° -on 1.021° , 100° -on 1.038° felel meg.¹ Pontos kísérletek esetén ennél fogva ismer-



40. rajz.

nünk kell a hőmérő osztályzatának hibáját ama hőmérséklet közelében, amelyen azt használni kívánjuk; ha hitelesített Beckmann-féle hőmérővel nem rendelkezünk, akkor a hibát más, hitelesített hőmérővel való összehasonlítás útján határozzuk meg.

A higanyos hőmérőnél pontosabban, bár kevésbé kényelmesen mérhetjük a hőmérsékletet thermoelemekkel; ez az eljárás különösen igen híg oldatokhoz előnyös.²

¹ Részletes adatokat I. Stähler, Arbeitsmethoden, III, I, 107—108. I.

² Hausrath, Ann. d. Phys. [4] 9, 522 (1902); H. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chemie 59, 33 (1907); Flügel, Zeitschr. f. phys. Chemie 79, 577 (1912).

b) A környezet (fürdő) hőmérsékletének hatása. A fagyáspont az a hőmérséklet, amelyen az oldat a kivált jéggel egyensúlyban van. Ha ez egyensúly beállta után a környezettel való hőcserélődés teljesen meg volna akadályozva, akkor a folyadékba mártott hőmérő szabatosan mutatná a fagyáspont hőmérsékletét. Ha a hőcserélődés nincs megakadályozva, hanem a fagyasztó edényben lévő folyadék hidegebb, vagy melegebb környezet folytán hőt veszít, vagy a környezetből fölvesz, akkor a folyadék ama részei, amelyek a szilárd phassal, a jéggel, közvetlenül nem érintkeznek, túlhűlnek, vagy túlmelegednek és a hőmérő a helyes fagyáspontnál alacsonyabb, illetőleg magasabb hőmérsékletet jelez. Ez a látszólagos fagyáspont a tényleges fagyásponttól annál nagyobb mértékben tér el, minél kisebb felületen érintkezik az egyensúlyban lévő két phasis, az oldat és a jég és minél inkább különbözik a fagyáspont hőmérséklete attól a hőmérséklettől, amely felé a jégtől mentes oldat a környezet hűtő vagy melegítő hatása folytán törekszik. A fagyáspontot kevés jég esetében is helyesen csak abban az esetben észleljük, ha ez az utóbbi hőmérséklet, az ú. n. *convergentia hőmérséklete*, a fagyáspont hőmérsékletével összeesik. Minthogy a folyadék felülről, különösen a kavaró működése folytán melegszik, a *convergentia* hőmérséklete rendszerint néhány tizedfokkal magasabb a hűtőkeverék hőmérsékleténél. Értékét oly módon határozhatjuk meg, hogy teljesen úgy járván el, mint a fagyáspont meghatározásakor, a folyadékot ugyanúgy keverve, de meg nem fagyasztva, addig hagyjuk a fürdőben, amíg hőmérséklete többé nem változik; a leolvasott állandó hőmérséklet a *convergentia* hőmérséklete. Ha most a fagyást megindítjuk és az egyelőre csak közelítőleg helyes fagyáspontot így meghatároztuk, akkor megtudjuk, mennyivel magasabb a fagyáspont hőmérséklete a *convergentia* hőmérsékleténél, azaz mennyivel kell a fürdő hőmérsékletét emelni, hogy a *convergentia* hőmérséklete a fagyáspont hőmérsékletével közelítőleg összeesék.

A fagyáspont végleges meghatározását a javított hőmérsékletű fürdőben végezzük. A *convergentia* hőmérsékletének helyes beállításakor is kívánatos, hogy az oldat és a jég lehetőleg nagy felületen érintkezzenek. Sok jég kifagyasztásakor azonban az oldat töménysége észrevehetően megváltozik; így az 1^o-kal túlhűtött oldat¹ töménysége a fagyáskor 1·25^o/_o-kal növekszik. Ezért a jégkiválás folytán beálló töménységváltozást szabatos kísérletek során helyesbítés céljából figyelembe kell vennünk. A kivált jég mennyiségét (*j*) a túlhűlés fokából

¹ A túlhűtést az esetben, ha a *convergentia* hőmérséklete a fagyáspontéval megegyezik, más, alacsonyabb hőmérsékletű hűtőkeverékben kell végezni és az edényt csak a túlhűtés után teszszük vissza eredeti helyére.

(A^0), az oldószer mennyiségéből (p), fajhőjéből (c) és olvadáshőjéből (q) a következő képlettel számíthatjuk ki:

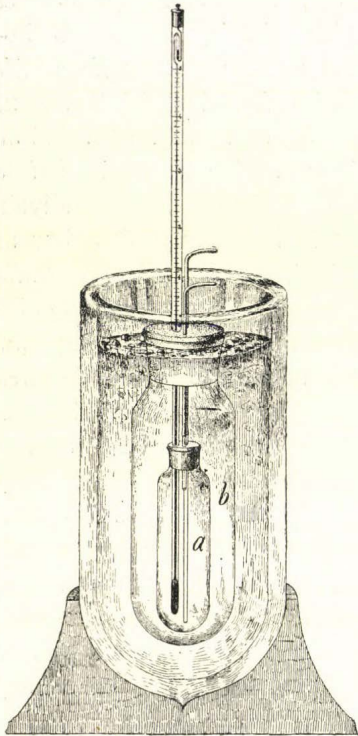
$$j = \frac{p c A}{q}.$$

Ha az oldat töménységét egyszerű eljárással, pl. titrálással, az oldat beszárítása útján, vagy refractometerrel meghatározhatjuk, akkor czélszerűbb az oldatból nagy mennyiségű jeget kifagyasztani és ha a fagyáspontot észleltük, az oldat töménységét kivett próbával utólag meghatározni.¹

A fagyáspont észlelésére az oldatból és a kifagyott jégből álló pépet Dewar-edénybe öntjük, amelybe dugóval a hőmérőt illesztettük. A pépet üveggkavaróval csak enyhén és nagyobb időközökben keverjük. Az elemzéshez szükséges folyadékmennyiséget kihúzott szárú pipettával a hőmérő higanyos edényének közvetlen környezetéből vesszük ki.

A környezet hőmérsékletének hatását tökéletesen az alább leírt, jól bevált módszerrel is kiküszöbölhetjük. E módszer alap gondolata a következő:

Ha az olyan oldatot, amelyet minden oldalról összefüggő jégkéreg vesz körül, hidegebb környezetbe helyezünk, akkor a jégkérgen belül lévő folyadék nem hűlhet túl, mert a túlhűtés csak a jégkérgen keresztül következhetne be, az ennek belső felületét borító folyadék réteget pedig éppen a szilárd fázissal való közvetlen érintkezés védi meg a túlhűtéstől. Az eljárás ennél fogva abban áll, hogy a fagyasztandó oldószert, illetőleg oldatot a 41. rajzon



41. rajz.

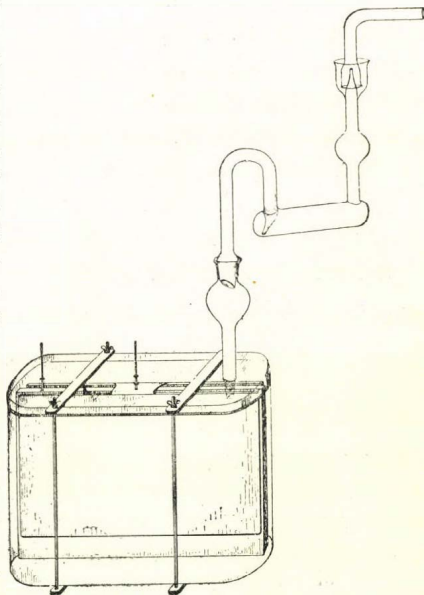
föltüntetett, 3,5 cm átmérőjű és 16 cm magas a edénybe öntjük, amelynek nyakába kacsukdugót illesztünk.

A kacsukdugó három furatú; az egyik furaton a hőmérő, a másik kettőn két 2 mm átmérőjű vékonyfalú üvegcső megy keresztül, amelyek közül az egyik az edény alsó részéig ér, a másik néhány mm-rel a dugó alatt végződik. Ez üvegcsövek vékony kacsukcsövekben folytatódnak, amelyek a hőmérővel együtt kissé följebb elhelyezett parafadugón haladnak keresztül. A parafadugóval az a edényt levegőköpeny gyanánt

¹ Richards, Zeitschr. f. phys. Chemie 44, 563 (1903).

szolgáló, kb. 5 cm átmérőjű és 24 cm magas *b* edénybe illeszthetjük, amelyet nyakáig jégnek és sónak kb. -5° hőmérsékletű hűtőkeverékébe állítunk; ez utóbbit legcélszerűbb nagyobb Dewar-edényben tartani. Másik Dewar-edényben -10° -nál hidegebb hűtőkeveréket tartunk készletben. A kísérletet úgy végezzük, hogy *a* edényt tiszta vízzel megtöltjük és a dugót a nyakába illesztjük; a főlös folyadék ilyenkor az üveg-, illetőleg kaucsukcsöveken kiszorul. Most az edényt nyakáig a hidegebb hűtőkeverékbe helyezve, a hőmérő, mint tengely körül forgatjuk; a víz ilyenkor lehül, majd az edény oldalára összefüggő és a hűtés közben egyenletesen vastagodó jégkéreg fagy, a fagyás közben kiterjedő folyadék fölöslege pedig felül a kaucsukcsöveken kifolyik. A fagyasztást addig folytatjuk, míg a jégkéreg kb. 1 mm-es, az üveg felületét mindenütt borító réteggé vastagodott, majd az edényt a hűtőkeverékből kiemeljük és gyorsan, anélkül, hogy letörülnök, a másik Dewar-edényben már előre a hűtőkeverékben elhelyezett *b* edénybe teszszük át. Az *a* edény fenekéig érő csövet most hidrogenfejlesztővel összekötve, a folyadékot lassú áramban — mp-enként mintegy egy buboréknyi — hidrogént áramoltatunk át;¹ az első buborékok az edényből a folyadék

¹ Egyenletes hidrogengázáramot célszerűen elektrolysis útján állítunk elő. E célra a 42. rajzban vázolt készüléket használhatjuk. A lapos keresztmetszetű, felül sík felületűre csiszolt üvegedénynek 5 mm vastagságú tükörüvegfedője három helyen át van fúrva; két nyíláson a két elektrod drótja halad keresztül, a harmadikba a fejlődő gáz elvezető csöve van beköszörülve. Úgy az elektrodok drótjait, mint a gázvezető csövet piceinnel gondosan a fedőbe ragasztjuk. Elektrodokul kengyelalakúan meghajlított nikkellemezt és ennek két lapja közé helyezett, cupronemhez való rézoxylelektrodot használunk. Az edényt chloridtól mentes 15%-os nátronlúggal csaknem színig megtöltjük, majd a tükörüvegfedőt, megfelelően kivágott parakaucsuklemezt használva tömítésül, a fémkeret csavarjainak meghúzásával szorosan az edényre illesztjük. Ha a rézoxylelektrodot kathodul, a nikkellelektrodot anodul használjuk, akkor tiszta oxigengáz fejlődik, mert ez esetben a rézoxylelektrodon leváló hidrogen a rézoxidot színrézzé reducálja. E reductio befejeztével, amit a rézelektrodon is kezdődő gázfejlődésről ismerünk fel, a készülék



42. rajz.

abban az állapotban van, amelyben az hidrogenfejlesztésre alkalmas, mert a nikkellelektrodot kathodul, a rézelektrodot anodul használva, most a rézelektrod az oxygent

egy részét kiszorítják. A hőmérséklet kezdetben, mikor a kaucsukcsőből néhány csepp fölmelegedett folyadék jutott az edénybe, a fagyáspont hőmérsékleténél valamivel magasabb, de 5—10 percz multán a végleges értékre csökken és azontúl állandó marad. Ha a hőmérséklet 5—10 percnyi időközökben végzett észleléskor tovább már nem változik (a hőmérőt minden észlelés előtt meg kell kopogtatni), akkor a víz fagyáspontját följegyezzük, az *a* edényt a *b* edényből kiemeljük, a dugót kivesszük, az edényt kimossuk, a vizsgálandó oldattal megtöltjük és az eljárást ugyanazon a módon, mint a tiszta vízzel, az oldattal megismételjük. Míg a tiszta víz fagyáspontja a helyes érték elérése után tetszésszerűen ideig állandó marad, addig az oldat a lassú fagyással kapcsolatos töménységváltozás folytán igen lassan csökken. A hidrogengáz bevezetésének megkezdése után mintegy 10—15 perczcel biztosan föltételezhetjük, hogy az egyensúly bekövetkezett; a hőmérsékletet leolvassuk és ugyanakkor a hidrogengáz bevezetésére szolgáló kaucsukcsövet a hidrogenfejlesztő készülékről lecsatolva és a dugó alatt végződő másik csövön befújva, az előbbi kaucsukcsövön a folyadékot az edényből kibocsátjuk. A kibocsátott oldat töménységét lemért mennyiségének bepárologatása vagy titrálása útján, esetleg sűrűségéből vagy fénytörőképességéből határozzuk meg.

Az eljárás szabatos és megbízható értékeket szolgáltat, ha a leirt módon járunk el. Lényeges, hogy a jégkéreg folytonos legyen és az edény egész felületét borítsa; ha a hűtőkeverék, amelyben az oldatot megfagyasztjuk, nem elég hideg, akkor az oldat túlhűl és különösen töményebb oldatokból összefüggő jégkéreg helyett finom jégkristályokból álló kása keletkezik, amit azért is kerülni kell, mert akkor a gázbevezető cső eldugulhat. Ha a hűtőkeverék legalább -15° -os, akkor e kellemtelenségtől nem kell tartanunk. A leirt eljárással pl. híg sósavoldatokkal a következő értékek adódtak:

mol./1000 g víz	észlelt fagyáspont- csökkenés	molekula fagyáspont- csökkenés
0·1182	0·413 ⁰	3·49 ⁰
0·03879	0·138 ⁰	3·56 ⁰
0·01402	0·050 ⁰	3·57 ⁰

megköti és mindaddig, míg a réz teljesen oxyddá nem alakult, tiszta hidrogengázt kapunk. A készülékkel ennél fogva felváltva hidrogen- és oxygengázt fejleszthetünk.

A rézoxyd-, illetőleg rézelektrod kapacitása olyan, hogy egyhuzamban mintegy 30 liter hidrogen-, illetőleg 15 liter oxygengázt fejleszthetünk; a kis belső ellenállás és a réz, illetőleg rézoxyd depolarizáló natása miatt már egy akkumulátorral elég gyors gázáramot kaphatunk, melyet ellenállás bekapcsolásával szabályozhatunk. A fejlődő gázt, ha szárítani kívánjuk, az elvezető csőre illesztett, tömény kénsavat tartalmazó mosón vezetjük át. A mosó végére forrasztott kis tölcsérbe higanyt öntve és a gázvezető csőnek kis haranggá szélesedő végét a tölcsérbe illesztve, a gázt kaucsukcső alkalmazása nélkül elvezethetjük.

A forráspontemelkedés módszere. Nem illó anyagok oldata magasabb hőmérsékleten forr, mint a tiszta oldószer. A forráspont emelkedése, a fagyáspontcsökkenéshez hasonlóan, az oldat osmosisnyomásával arányos és pedig:

$$\pi = 42700 \frac{S q}{T} \Delta \text{ g-súly/cm}^2,$$

vagy

$$\pi = 41 \cdot 32 \frac{S q}{T} \Delta \text{ atm.},$$

hol π az osmosisnyomást, S az oldószer sűrűségét a forráspont abszolút T hőmérsékletén, q az 1 g oldószer elpárolgáshőjét, ugyancsak a forrásponton, caloriákban kifejezve, Δ pedig a forráspontemelkedést jelenti.

A molekulaforráspontemelkedést, vagyis azt a forráspontemelkedést, amelyet az 1000 g oldószerben oldott g -molekulasúlynyi anyag okoz, hasonló módon számíthatjuk ki, mint a molekulafagyáspontcsökkenés értékét, még pedig a következő képlettel:

$$t_m = \frac{0 \cdot 001985 T^2}{q}.$$

Néhány oldószerre ez az érték a következő:¹

	Forráspont :	Molekulaforráspont- emelkedés :
aethylaether	35·0°	2·16°
széndisulfid	46·2°	2·37°
aceton	56·3°	1·72°
chloroform	61·2°	3·91°
széntetrachlorid	78·5°	4·8°
aethylalkohol	78·8°	1·17°
benzol	80·3°	2·61°
víz	100°	0·52°

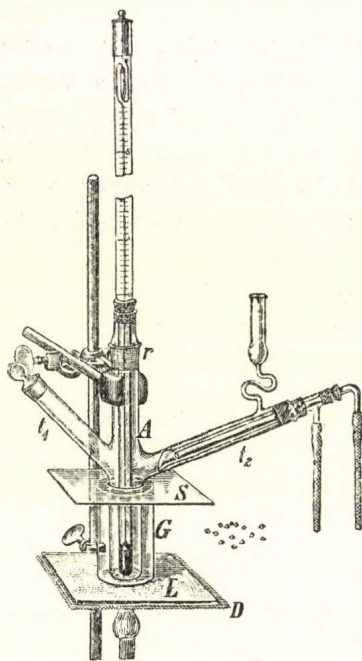
A P ezrelékes (1000 g oldószerre P g anyagot tartalmazó) oldat talált forráspontemelkedéséből Δ , az oldott anyag molekulásúlya

$$m = P \frac{t_m}{\Delta}.$$

Az oldatok forráspontját nem határozhatjuk meg oly pontosan, mint azok fagyáspontját, azonban ez az adat rendszerint könnyebben hozzáférhető, mint az utóbbi, amely számos organikus oldószernél igen alacsony hőmérsékleten van (pl. aether, alkohol, chloroform stb.) A forráspont meghatározásának methodikáját is főképpen Beckmann-nak köszönjük. Az e célra ajánlott készülékek közül csak a gyakrabban

¹ Részletes táblázat Stähler, Arbeitsmethoden III. 1. kötetében, 165—167. l.

használtakat írjuk le. A 43. rajz a Beckmann-féle készülék legegyszerűbb alakját mutatja. A forraló edény két oldaltubussal ellátott eprouvetta, amelynek középső nyílásába a hőmérő van illesztve; az egyik toldalékcső a hűtő felvételére, a másik az oldandó anyag bevitelére való. A forraló edény fémkarikára fektetett drótszövetlapra támaszkodik; ez utóbbin vastagabb aszbesztlemez fekszik, amelynek a közepén a forraló edény fenekének éppen megfelelő kör alakú nyílása van. Az oldalcsőbe illesztett hűtőn a rajzon látható módon vizet áramoltathatunk át; hogy



43. rajz.

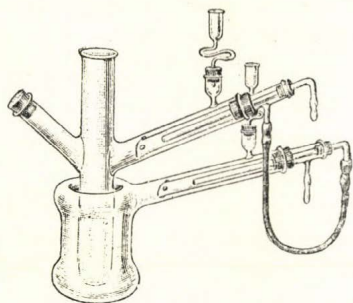
a gőz megsűrűsödésekor keletkező cseppek a forraló edénybe való visszafolyáskor a hőmérséklet észlelését ne zavarják, a hűtőcsőnek lelapított vége az oldalcső falára fekszik és így a folyadék a cső falán folytonosan végigcsurogva, egyenletesen fölmelegedve jut vissza a forraló edénybe. A hűtőt befogadó oldalcsőre chlorcalciumcső van forrasztva, amely arra való, hogy a hűtőn lecsapódás folytán kívülről nedvesség ne juthasson a készülékbe. A melegítésre magasabb forráspontú folyadékok esetén közönséges Bunsen-égőt, alacsonyabb forráspontúak esetén mikro-égőt használunk (42. l.).

Mint hogy az oldat gőzébe helyezett hőmérő nem az oldat és gőze, hanem a rajta lecsapódó tiszta oldószer és gőze közötti egyensúly, vagyis a tiszta oldószer forráspontjának hőmérsékletét jelzi, az oldat forráspontjának hőmérsékletét csak

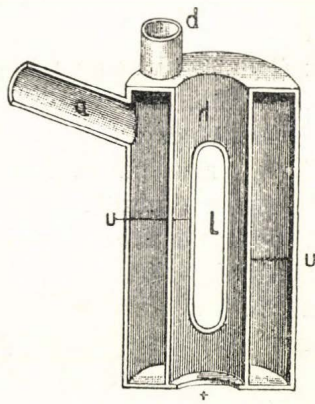
akkor észlelhetjük, ha a hőmérő higanyos edénye egészen az oldat alá merül. Ennek az eljárásnak azonban két hibaforrása van. Az egyik az, hogy a folyadékoszlop különböző magasságában a gőz nyomása különböző lévén, az egyensúly hőmérséklete is különböző; heves gőzfejlődéskor az oldat hőmérséklete egy átlagos értéknek felel meg, amely a folyadékoszlop magasságától függ. Hogy e folyadékoszlop magassága egy kísérletsorozaton belül ugyanaz maradjon, a hőmérőt mindig pontosan egyformán mélyen mártjuk a folyadékba. A másik hibaforrás a forrás elmaradásának jelenségével, vagyis azzal a tapasztalati ténynyel függ össze, hogy sima felületen, vagy a folyadék belsejében a gőzképződés rendszerint csak akkor indul meg, ha a folyadék az egyensúlynak megfelelő hőmérsékleten már túlmelegedett; e túlhevülést a legkisebbre szoríthatjuk, ha érdes, vagy

likacsos, azaz nagyfelületű testeket teszünk a forró folyadékba, mert ilyenkor az azok felületén megtapadó levegő a gőzbuborékok keletkezését nagy mértékben előmozdítja. Legjobban váltak be e célra a Beckmann ajánlotta platinatetraederek (l. a rajz jobb oldalán), amelyeket magunk is elkészíthetünk oly módon, hogy vékony platinafoliát hengerré göngyölünk és azt a henger tengelyével mintegy 45° -os szög alatt ollóval apró darabkákra vágjuk, miközben minden új vágás előtt a hengert tengelye körül 180° -kal elfordítjuk. A forraló edényben e tetraederekből mintegy 1 cm magasságú, vagy általánosabban olyan magasságú réteget alkalmazunk, hogy a forrás hőmérséklete a réteg további növelésekor már ne változzék. A hőmérőt oly magasságban helyezük el, hogy alsó vége a tetraederréteget ne érintse.

A környezet hűtő hatásának csökkentésére a forraló-edényt védőköpenyvel veszszük körül; a leírt készülék forraló-edényét eczélből



44. rajz.



45. rajz.

bővebb üvegcsőbe állítjuk és az utóbbit megfelelően kivágott csillámlemezzel lefödjük. A forraló-edényt a környezet hőmérsékletének hatásától még tökéletesebben megvédhetjük, ha gőzköpenybe (44. rajz) helyezzük. Ez üvegből, vagy célszerűbben porcellánból készült (45. rajz) kettős falú edény, utóbbi esetben csillámlemezről készült ablakokkal, amelyeken keresztül a forraló-edényben lévő folyadékot megfigyelhetjük. A forraló-edényt felül és alul aszbesztapirostömítéssel szorosan a gőzköpenybe illesztjük, az utóbbinak oldalcsövét hűtőt erősítünk, felső nyílásán pedig annyi oldószert öntünk be, hogy az $2\text{--}3\text{ cm}$ magasságú réteget alkosson, majd a nyílást dugóval elzárjuk. A forrás megkönnyítésére a gőzköpenyben platinatetraederek helyett máztalan (likacsos) porcellán törmelékeit használhatjuk. A gőzköpenyt gyűrűs égővel melegítjük; alacsony forráspontú oldószert esetén ennek melege elégséges a forraló-edényben levő folyadék forralására is. Magasabb forráspontú oldószert

esetén a forraló-edényt külön égővel melegítjük. A gőzköpeny drótszövetlapon nyugszik, mely a középben a forraló-edény keresztmetszetének megfelelően ki van vágva; e nyíláson a forraló-edény alsó aszbeszt-papirosburkolata kissé kiáll. A drótszövetlapon vastagabb aszbesztlemezzel fekszik, amelynek középső kivágása pontosan a gőzköpeny külső kerületének felel meg.

A kísérletet a következő módon végezzük: A kb. 10 g platina-tetraedert tartalmazó forraló-edényt táramérlegesen üresen, majd annyi oldószerrel megtöltve mérjük meg, hogy a folyadék a hőmérő higanyos edényét teljesen ellepje. A gőzköpenybe porcellántörmelékkel és mintegy 50 g oldószert teszünk, majd a készüléket összeállítjuk, a hűtőket a vízvezetékekkel összekötjük (a két hűtőt a 44. rajzon feltüntetett módon egymás után is kapcsolhatjuk) és megkezdjük a forralást. Az égő lángját úgy szabályozzuk, hogy a folyadék *élénken* forrjon; a helyes beállítást arról ismerjük fel, hogy a platinatetraederek szaporítása, vagy a láng nagyobbitása a hőmérsékletre befolyással nincsen. Mintegy 10 percnyi forralás után az állandóvá vált hőmérsékletet leolvassuk, majd, *a forralás beszüntetése nélkül*, az anyag bedobására való oldalcső dugóját egy pillanatra kiveszszük és a czélszerűen pasztillává alakított anyagot megmért mérőcsőből, vagy, ha az folyadék, megmért pipettából (l. 38. rajz) a forraló edénybe viszzük. A hőmérő mintegy 5 percnyi forralás után az oldat forráspontját jelzi. Ez eljárás megismétlésével az oldószert forráspontjának újból való észlelése nélkül fokozatosan töményebb oldatokra térhetünk át. Mivel a légnyomás esetleges változása a mérés pontosságát hátrányosan befolyásolja (l. alább), czélszerű a meghatározásokat gyorsan egymásután végezni és az oldandó anyagpasztillákat már előzetesen lemérni. A forráspont hőmérsékletét ez eljárással mintegy 0.01° pontossággal határozhatjuk meg.

Ez eljárás főhibaforrásának, a folyadék túlhevülésének biztosabb elkerülésére Sakurai, Landsberger és mások az oldatnak lánggal való közvetlen melegítése helyett annak az oldószert gőzével való melegítést ajánlották. Ha valamely oldaton az oldószert gőzét vezetjük át, akkor annak megsűrűsödése mindaddig tart, amíg az oldat a gőz megsűrűsödésekor szabaddá váló hőtől arra a hőmérsékletre nem melegedett föl, amely az oldat és gőze közötti egyensúlyállapotnak megfelel. E hőmérséklet nem egyéb, mint az oldatnak az illető nyomáshoz tartozó forráspontja. Ily módon képesek vagyunk pl. valamely vizes oldatot 100 C° hőmérsékletű vízgőzzel az oldat forráspontjára, tehát 100 C°-nál magasabb hőmérsékletre hevíteni. Ez elv alapján szintén több eljárást dolgoztak ki; a használatos készülékek leírásától azonban eltekintünk, mert e módszer több tekintetben kényelmetlen és szabatos észlelésre az előbbinél kevésbé alkalmas.

A forráspont meghatározásán alapuló módszer csak a nem illékony, vagy olyan anyagok vizsgálatára alkalmas, melyeknek forráspontja legalább $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -kal magasabb az oldószer forráspontjánál. A barometerállás ingadozása lényegesen befolyásolja a forráspontot; 1 mm nyomásváltozásnak átlag 0.038° forráspontváltozás felel meg. Az ebből származó hibák elkerülésére az oldószer és az oldat forráspontját közvetlenül egymásután kell meghatározni. Huzamosabb ideig tartó kísérletsorozat esetén legczélszerűbb másik, hasonló készülékben egyidejűleg a tiszta oldószer forráspontjának változását is megfigyelni és az észlelt forráspontot ez értékekkel helyesíteni. További javítást az a körülmény tesz szükségessé, hogy a készülékbe mért oldószernek egy része a forraláskor gőzzé alakul és az oldat ennélfogva a számítottnál töményebb. Az ebből származó hibát oly módon csökkenthetjük, hogy a szokásos méretű készülékeknél az oldószer lemért mennyisége helyett 0.2 g -mal, vizes oldatoknál 0.35 g -mal kisebb értéket veszünk.

Az oldott anyagok molekulásúlyának meghatározására használatos módszerekkel általánosságban normális, azaz a kémiai úton meghatározott molekulásúlyokkal megegyező értékekhez jutunk. Sok esetben azonban a molekulásúlyt az oldat töménységétől függően különböző és pedig a normálisnál nagyobb értékűnek találjuk és pedig oly értelemben, hogy az oldat töménységével az oldott anyag molekulásúlya is növekszik. Ilyen viselkedésűek különösen a hydroxyl-gyököt tartalmazó vegyületek, aminők pl. az alkoholok, a savak, ha azokat kis dielektromos állandójú oldószerekben, pl. szénhydrogenekben (benzol, naphtalin stb.) oldjuk, míg ugyanezek a vegyületek nagy dielektromos állandójú oldószerekben, pl. eczetsavban, alkoholban, vízben oldva, normális molekulásúlyúak. E jelenségekből azt következtethetjük, hogy az anomális viselkedésű anyagok kis dielektromos állandójú oldószerekben complex molekulákat alkotnak, asszociálódnak és hogy e complex molekulák nagy hígításkor egyszerű molekulákra esnek szét. Ha tehát azt találjuk, hogy valamely anyag molekulásúlya az oldat töménységével változik, akkor azt az értéket tekintjük normális molekulásúlyának, amely felé a talált értékek az oldat fokozatos hígításakor convergálnak. Ily esetben czélszerűbb az anyagot nagy dielektromos állandójú oldószerben oldani; a használatos oldószer között e tekintetben első helyet foglal el a víz. Szénvegyületek, melyek sem az erős savak, sem az erős bázisok, vagy a sók csoportjához nem tartoznak, ez oldószerben normális molekulásúlyúak. Az említett három csoporthoz tartozó vegyületek vizes oldatban a normálisnál kisebb molekulásúlyt adnak. Ez eltérések magyarázatára Arrhenius az elektrolytos dissociatio elméletét állította fel, mely úgy ezeket az eltéréseket, mint az említett vegyületcsoportoknak számos más sajátosságát is kielégítően magyarázza meg.

Homogen folyadékok molekulasúlya. Az Avogadro-féle törvény csak gázokra és híg oldatokra érvényes, nagy mértékben comprimált gázok, vagy homogen folyadékok molekulaállapotáról felvilágosítást nem nyújt. Homogen folyadékokra érvényes, Avogadro tételével formailag hasonló törvényt, nevezetesen a felületi feszültség, a hőmérséklet és a molekulasúly között fennálló törvényszerű kapcsolatot fedezett fel 1886-ban Eötvös Loránd báró.¹ Ez összefüggés lehetővé teszi homogen folyadékok molekulasúlyának a meghatározását is.

Jelölje γ a felületi feszültséget, vagyis azt az erőt, amely 1 cm hosszú vonalra, arra merőleges irányban, a folyadék felszínében hat és amely a felület zsugorodó hajlamának a mértéke.² Jelölje továbbá v azt a térfogatot, amelyet a folyadék g -molekulasúlynyi mennyisége t hőmérsékleten betölt, tehát a molekulasúly (M) viszonyát a sűrűséghez (s) és végül τ a kritikus hőmérséklettől lefelé számított hőmérsékletet, tehát ha t_k a kritikus hőmérséklet, a $t_k - t$ különbséget, végül legyen k a folyadék anyagi minőségétől független állandó, akkor Eötvös szerint

$$\gamma v^{2/3} = k \tau$$

vagy

$$\gamma \left(\frac{M}{s} \right)^{2/3} = k (t_k - t) \dots 1).$$

E kifejezést, ha a t_1 hőmérséklethez tartozó értékeket 1 indexsel, a t_2 hőmérséklethez tartozókat 2 indexsel jelöljük, a következő módon is írhatjuk:

$$\frac{\gamma_1 \left(\frac{M}{s_1} \right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{M}{s_2} \right)^{2/3}}{t_1 - t_2} = -k \dots 2),$$

illetőleg differentiálhányados alakjában:

$$\frac{d(\gamma v^{2/3})}{dt} = -k.$$

Ha a különböző folyadékok molekulasúlynyi mennyiségének külső alakja hasonló, például valamennyinek gömbalakot tulajdonítunk, akkor $v^{1/3}$ e gömb sugarával, $v^{2/3}$ annak felületével arányos mennyiség. A $v^{2/3}$ kifejezést *molekulafelületnek* nevezvén, $\gamma v^{2/3}$ azt a munkát fejezi ki, amely a folyadék szabad felületének a molekulafelület értékével való növelésére szükséges. E munkát *molekulafelületi energiának* nevezhetjük.

¹ Math. és természettud. Értesítő 4, 34, 1885/6.

² A felületi feszültség dimenziója ennél fogva $\frac{\text{erő}}{\text{hosszúság}}$. A cgs-rendszerben a felületi feszültséget $\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$ egységekben fejezzük ki; gyakorlati egysége a $\frac{\text{mg súly}}{\text{mm}}$. Mivel 1 mg súly = 0.981 dyne és 1 mm = 0.1 cm, ennél fogva $\frac{\text{mg súly}}{\text{mm}} = 9.81 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$.

7. A víz tensiója. (67. l.)¹

0^o-ra reducált higanyoszlop *mm*-ekben kifejezve; a hőmérséklet a hidrogenskálára vonatkozik.

Hőmérséklet	Tensió <i>mm</i>	Hőmérséklet	Tensió <i>mm</i>	Hőmérséklet	Tensió <i>mm</i>
0 ^o	4·58	21 ^o	18·66	41 ^o	58·36
1	4·93	22	19·83	42	61·52
2	5·29	23	21·07	43	64·82
3	5·69	24	22·38	44	68·28
4	6·10	25	23·76	45	71·90
5	6·54	26	25·22	46	75·67
6	7·01	27	26·75	47	79·62
7	7·51	28	28·36	48	83·74
8	8·05	29	30·05	49	88·05
9	8·61	30	31·83	50	92·54
10	9·21	31	33·71	51	97·24
11	9·85	32	35·67	52	102·13
12	10·52	33	37·74	53	107·24
13	11·23	34	39·91	54	112·56
14	11·99	35	42·19	55	118·11
15	12·75	36	44·58	56	123·89
16	13·64	37	47·08	57	129·90
17	14·53	38	49·71	58	136·16
18	15·48	39	52·46	59	142·68
19	16·48	40	55·34	60	149·46
20	17·54				

¹ Részletesebb táblázat Landolt-Börnstein, Tabellen, 359—363. l.

8. Száraz gáz térfogatának reduktója 0^o-ra és 760 mm-re. (67. l.)¹

Ha a t^0 -on és p mm nyomáson észlelt térfogat v , akkor a reducált térfogat

$$v_0 = \frac{v}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{760}$$

hol $\alpha = 0.00367$ a gáz kiterjedési együtthatója; p -n 0^o-ra reducált higanyoszlopot kell érteni. A táblázat megadja az $1 + \alpha t$ és a $\frac{p}{760}$ értékét.

t	$1 + \alpha t$	t	$1 + \alpha t$	t	$1 + \alpha t$	$\frac{p}{mm}$	$\frac{p}{760}$	$\frac{p}{mm}$	$\frac{p}{760}$
0 ^o	1.0000	40 ^o	1.1468	80 ^o	1.2936	700	0.9211	740	0.9737
1	1.0037	41	1.1505	81	1.2973	701	0.9224	741	0.9750
2	1.0073	42	1.1541	82	1.3009	702	0.9237	742	0.9763
3	1.0110	43	1.1578	83	1.3046	703	0.9250	743	0.9776
4	1.0147	44	1.1615	84	1.3083	704	0.9263	744	0.9789
5	1.0183	45	1.1651	85	1.3119	705	0.9276	745	0.9803
6	1.0220	46	1.1688	86	1.3156	706	0.9289	746	0.9816
7	1.0257	47	1.1725	87	1.3193	707	0.9303	747	0.9829
8	1.0294	48	1.1762	88	1.3230	708	0.9316	748	0.9842
9	1.0330	49	1.1798	89	1.3266	709	0.9329	749	0.9855
10	1.0367	50	1.1835	90	1.3303	710	0.9342	750	0.9868
11	1.0404	51	1.1872	91	1.3340	711	0.9355	751	0.9882
12	1.0440	52	1.1908	92	1.3376	712	0.9368	752	0.9895
13	1.0477	53	1.1945	93	1.3413	713	0.9382	753	0.9908
14	1.0514	54	1.1982	94	1.3450	714	0.9395	754	0.9921
15	1.0550	55	1.2018	95	1.3486	715	0.9408	755	0.9934
16	1.0587	56	1.2055	96	1.3523	716	0.9421	756	0.9947
17	1.0624	57	1.2092	97	1.3560	717	0.9434	757	0.9961
18	1.0661	58	1.2129	98	1.3597	718	0.9447	758	0.9974
19	1.0697	59	1.2165	99	1.3633	719	0.9461	759	0.9987
20	1.0734	60	1.2202	100	1.3670	720	0.9474	760	1.0000
21	1.0771	61	1.2239	101	1.3707	721	0.9487	761	1.0013
22	1.0807	62	1.2275	102	1.3743	722	0.9500	762	1.0026
23	1.0844	63	1.2312	103	1.3780	723	0.9513	763	1.0039
24	1.0881	64	1.2349	104	1.3817	724	0.9526	764	1.0053
25	1.0917	65	1.2385	105	1.3853	725	0.9539	765	1.0066
26	1.0954	66	1.2422	106	1.3890	726	0.9553	766	1.0079
27	1.0991	67	1.2459	107	1.3927	727	0.9566	767	1.0092
28	1.1028	68	1.2496	108	1.3964	728	0.9579	768	1.0105
29	1.1064	69	1.2532	109	1.4000	729	0.9592	769	1.0118
30	1.1101	70	1.2569	110	1.4037	730	0.9605	770	1.0132
31	1.1138	71	1.2606	111	1.4074	731	0.9618	771	1.0145
32	1.1174	72	1.2642	112	1.4110	732	0.9632	772	1.0158
33	1.1211	73	1.2679	113	1.4147	733	0.9645	773	1.0171
34	1.1248	74	1.2716	114	1.4184	734	0.9658	774	1.0184
35	1.1284	75	1.2752	115	1.4220	735	0.9671	775	1.0197
36	1.1321	76	1.2789	116	1.4257	736	0.9684	776	1.0211
37	1.1358	77	1.2826	117	1.4294	737	0.9697	777	1.0224
38	1.1395	78	1.2863	118	1.4331	738	0.9711	778	1.0237
39	1.1431	79	1.2899	119	1.4367	739	0.9724	779	1.0250
40	1.1468	80	1.2936	120	1.4404	740	0.9737	780	1.0263

¹ Kohlrausch, Prakt. Physik, 702. l.

9. Vízgőzzel telített gáz térfogatának reductiója 0^o-ra és 760 mm-re. (67. l.)¹

Ha a t^0 -on és p mm nyomáson észlelt térfogat v , ahol p a közvetlenül t^0 -on észlelt (nem a 0^o-ra reducált) higanyoszlopot jelenti, akkor a száraz gáz normális térfogatát megkapjuk, ha v -t a táblázatban közölt factorral megszorozzuk.

p	15 ^o	16 ^o	17 ^o	18 ^o	19 ^o	20 ^o	21 ^o	22 ^o	23 ^o	24 ^o
	m i l l i m e t e r									
730	0·8925	0·8883	0·8840	0·8796	0·8752	0·8709	0·8664	0·8619	0·8574	0·8528
731	8938	8895	8852	8809	8765	8721	8676	8631	8586	8540
732	8950	8907	8864	8821	8777	8733	8688	8643	8598	8552
733	8963	8920	8877	8833	8789	8745	8700	8655	8610	8564
734	8975	8932	8889	8846	8801	8757	8713	8667	8622	8576
735	8988	8944	8901	8858	8814	8770	8725	8680	8634	8588
736	9000	8957	8914	8870	8826	8782	8737	8692	8646	8600
737	9012	8970	8926	8882	8838	8794	8749	8704	8658	8612
738	9025	8982	8938	8895	8850	8806	8761	8716	8670	8624
739	9037	8994	8951	8907	8863	8818	8773	8728	8682	8636
740	9050	9007	8963	8919	8875	8831	8786	8740	8694	8648
741	9062	9019	8976	8932	8887	8843	8798	8753	8707	8660
742	9075	9032	8988	8944	8899	8855	8810	8765	8719	8672
743	9087	9044	9000	8956	8912	8867	8822	8777	8731	8684
744	9100	9056	9013	8969	8924	8880	8834	8789	8743	8696
745	9112	9069	9025	8981	8936	8892	8847	8801	8755	8708
746	9125	9081	9037	8993	8948	8904	8859	8813	8767	8721
747	9137	9093	9050	9005	8961	8916	8871	8825	8779	8733
748	9149	9106	9062	9018	8973	8928	8883	8838	8791	8745
749	9162	9118	9074	9030	8985	8941	8895	8850	8803	8757
750	9174	9131	9087	9042	8998	8953	8907	8862	8815	8769
751	9187	9143	9099	9055	9010	8965	8920	8874	8828	8781
752	9199	9155	9111	9067	9022	8977	8932	8886	8840	8793
753	9212	9168	9124	9079	9034	8990	8944	8898	8852	8805
754	9224	9180	9136	9092	9047	9002	8956	8910	8864	8817
755	9237	9193	9148	9104	9059	9014	8968	8922	8876	8829
756	9249	9205	9161	9116	9071	9026	8980	8935	8888	8841
757	9261	9217	9173	9128	9083	9038	8993	8947	8900	8853
758	9274	9230	9185	9141	9096	9051	9005	8959	8912	8865
759	9286	9242	9198	9153	9108	9063	9017	8971	8924	8877
760	9299	9255	9210	9165	9120	9075	9029	8983	8936	8889
761	9311	9267	9223	9178	9132	9087	9041	8995	8948	8901
762	9324	9279	9235	9190	9145	9100	9054	9007	8961	8913
763	9336	9292	9247	9202	9157	9112	9066	9019	8973	8925
764	9349	9304	9260	9215	9169	9124	9078	9032	8985	8937
765	9361	9317	9272	9227	9181	9136	9090	9044	8997	8949
766	9373	9329	9284	9239	9194	9148	9102	9056	9009	8962
767	9386	9341	9297	9252	9206	9161	9114	9068	9021	8974
768	9398	9354	9309	9264	9218	9173	9127	9080	9033	8986
769	9410	9366	9322	9276	9230	9185	9139	9092	9045	8998
770	9423	9379	9334	9289	9243	9197	9151	9104	9057	9010

¹ Winkler Lajos, Magyar Chem. Folyóirat 7, 186 (1900).

E ö t v ö s törvénye a 2. egyenlettel kifejezett alakjában azt mondja, hogy a molekulafelületi energia valamennyi folyadékknál a hőmérséklettel egyformán változik (más szóval: a molekulafelületi energia hőmérsékleti együtthatója a folyadék anyagi minőségétől független), az 1. egyenlettel kifejezett alakban pedig, hogy a molekulafelületi energia a kritikus hőmérséklettől lefelé számított hőmérséklettel arányos, az arányossági tényező pedig minden folyadékra ugyanaz.

A molekulafelületi energiának, $\gamma v^{2/3}$ -nak, Avogadro törvényében a molekulatérfogati energia (pv), a kritikustól számított hőmérsékletnek az abszolút zérusfoktól számított hőmérséklet felel meg. A valamennyi gázra azonos gázállandó R helyett E ö t v ö s törvényében a valamennyi folyadékra közös k állandó szerepel.

Ramsay és Shields későbbi vizsgálataiból kiderült, hogy sok esetben a tapasztalattal jobban egyező kifejezéshez jutunk, ha a hőmérsékletet nem a kritikustól, hanem annál mintegy 6^0 -kal alacsonyabb hőmérséklettől számítjuk, úgy, hogy szigorúbban áll

$$\gamma v^{2/3} = k (\tau - \theta).$$

A kritikus hőmérséklet közelében a felületi feszültség és a hőmérséklet közötti lineáris összefüggés érvényessége megszűnik; a kritikus hőmérsékleten a felületi feszültség értéke zérussá válik. A molekulafelületi energiát erg-ekben kifejezve, a k állandó értékét E ö t v ö s középértékben 2·23-nak, Ramsay és Shields 2·12-nek találták. Számos folyadék, így különösen az alkoholok, a savak és a víz k értéke az esetben, ha v -n az egyszerű, normális molekulasúlynak megfelelő térfogatot értjük, a normálisnál jóval kisebbnek, 0·8—1·6 értékűnek adódik. E ö t v ö s ebből azt következtette, hogy e folyadékoknál a v tényleges értéke, tehát maga a molekulasúly is a föltételezettnél nagyobb. Csakugyan azt tapasztalták, hogy ugyanazok az anyagok, amelyek E ö t v ö s törvényétől eltérnek, kis dielektromos állandójú oldószerekben oldva is associált molekulák képzésére hajlamosak.

Azt a kérdést, hogy valamely folyadék normális, azaz a szokásos kémiai képletnek megfelelő molekulasúlyú-e, úgy dönthetjük el, hogy e folyadék felületi feszültségét adott hőmérsékleten meghatározzuk és ennek értékét, valamint az e hőmérsékletnek megfelelő molekulatérfogatot (molekulasúly, osztva sűrűséggel) a fönt közölt egyenletbe behelyettesítjük. Ha az e képletből számított k a normális értéknek megfelelő, akkor a föltételezett molekulasúly helyes, ha a számított k a normálisnál kisebb, akkor a folyadék associált molekulákból áll. Az associatio fokát a normális értéktől való eltérésből megbecsülhetjük ugyan, de kifogástalan módon ez idő szerint nem számíthatjuk ki. Ha a folyadék kritikus hőmérsékletét nem ismerjük, vagy ha azt kísérletileg nem határozhatjuk meg, úgy járhatunk el, hogy a felületi feszültséget és a molekulatérfogatot,

illetőleg a sűrűséget két lehetőleg különböző hőmérsékleten meghatározzuk és az így kapott értékeket a 2. egyenletbe helyettesítve, ebből k -t kiszámítjuk.

A felületi feszültség kísérleti meghatározására számos módszert dolgoztak ki; mindezek azonban jelentékeny kísérleti ügyességet tételeznek fel és csak a hibaforrások gondos figyelembevételkor adnak megbízható eredményt. Ez okból e módszerek alkalmazásakor az eredeti dolgozatok elolvasása elkerülhetetlen; ezért itt a használatosabb módszereket csak vázlatosan ismertetjük.

A felületi feszültség mérésére alkalmas módszerek egyike azon alapszik, hogy bővebb csővel közlekedő hajszálcsövekben a folyadékok felületi feszültségüknél fogva más szintben helyezkednek el, mint amilyen csupán a nehézségerő hatásának megfelelően. Minden folyadék ugyanis olyan alakot igyekszik ölteni, amelynél felületi energiája legkisebb. A cső falát nedvesítő folyadékok ezért a hajszálcsőben felemelkednek — a megnedvesített hajszálcső belső falát borító folyadékfelület ily módon kisebbedik — a falat nem nedvesítő folyadékok pedig, amilyen pl. a higany, a hajszálcsőből — ugyancsak felületük kisebbedése közben — a bővebb cső felé visszahúzódnak (capilláris depressio). A felületi energia csökkenése közben a folyadék a nehézségerő ellenében munkát végez; egyensúly akkor következik be, amikor a szemben álló erők munkája egyenlővé válik. Ha a hajszálcső sugara r cm,¹ a szintkülönbség m cm és a felületi feszültség $\gamma \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$, akkor a felületi energia változása $\gamma \cdot 2 r \pi m$ erg. A nehézségerő ellenében végzett munka onnan származik, hogy az eredetileg a bővebb cső folyadékának szintjében képzett r cm sugarú, m cm magasságú és s sűrűségű folyadékoszlop m cm-rel magasabb helyzetbe emeltetett; miután e folyadékoszlop súlya $r^2 \pi m s$ gramm nehézségének, illetőleg — 1 gramm nehézsége 980·6 dyne lévén — $980\cdot6 r^2 \pi m s$ dyne-nek felel meg, a végzett munka $980\cdot6 r^2 \pi m^2 s$ erg. Egyensúlykor ennél fogva

$$\gamma \cdot 2 r \pi m = 980\cdot6 r^2 \pi m^2 s,$$

amiből

$$\gamma = 490\cdot3 r m s \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}.$$

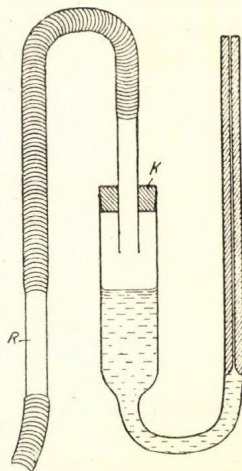
Magasabb hőmérsékleten, amelyen a folyadék telített gőzének sűrűségét (σ) a folyadéké mellett nem hanyagolhatjuk el, e képlet javításra szorul; a nehézségerő ellenében végzett munka t. i. szigorúan véve a felemelt folyadékoszlop és a vele egyenlő térfogatú gőzoszlop súlyának a különbsége és ez esetben

$$\gamma = 490\cdot3 r m (s - \sigma) \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}.$$

¹ A bővebb cső sugarát ehhez képest végtelen nagynak tekintjük.

A kísérletileg meghatározandó mennyiségek ennél fogva a hajszálcső sugara (a folyadékmeniscus magasságának megfelelő keresztmetszetben), a hajszálcső és a bővebb cső folyadékának szintkülönbsége (ha a bővebb csövet nem végtelen nagy keresztmetszetűnek tekinthetjük, akkor még az a correctio is, amelyet e miatt alkalmaznunk kell),¹ végül a folyadék és — ha az a folyadéké mellett el nem hanyagolható — telített gőzének sűrűsége az észlelés hőmérsékletén.

A hajszálcsövet nagyobb készletből úgy választjuk, hogy keresztmetszete a cső különböző helyein lehetőleg egyenlő és kör alakú legyen; a keresztmetszet átmérőjét ocularmikrometeres mikroskoppal mérjük meg. A szintkülönbséget kathetometerrel, vagy alkalmasan elhelyezett osztályzaton mérhetjük. A főnehézséget e módszernél az okozza, hogy igen csekély tisztátlanság, így pl. a közönséges destillált víz zsírtartalma is a meniscus mozgékonyosságát a hajszálcsőben kedvezőtlenül befolyásolja és a cső falának megnedvesedését tökéletlenné teszi, ami a meniscus hibás beállítása vezeti. Ezért a hajszálcsövet használat előtt natriumbichromatnak tömény kénsavas oldatával, majd — üvegedényből ismételtelen destillált — vízzel gondosan ki kell mosni, használaton kívül pedig nem száraz állapotban, hanem ugyanilyen vízben eltartani. Közvetlenül az észlelés előtt a folyadék egy részét, ha a kísérleti berendezés azt megengedi, a hajszálcső nyílásán kiszorítjuk, a kiszoruló folyadékot pedig szűrőpapirossal letöröljük. A gőz sűrűségét közelítő méréseknél — a forráspontnál alacsonyabb hőmérsékleten — a folyadéké mellett elhanyagolhatjuk.



46. rajz.

A felületi feszültség mérésére alkalmas legegyszerűbb berendezést a 46. rajz mutatja²; a bővebb cső átmérője kb. 2 cm, a hajszálcsőé mintegy 0,3 mm. A csövet olyan thermostatba helyezük, amelynek szemben lévő falai tükörüvegből valók; az észlelendő meniscus a thermostat folyadéka alatt legyen. Az R csőbe gyapotot teszünk, hogy a befűvaskor a folyadékot ne szennyezzük. A leirtnál tökéletesebb berendezést irtak le Ramsay és Shields, mely szintén eléggé kényelmes és a molekulafelületi energia hőmérsékleti együtthatójának meghatározására alkalmas; eljárásukat itt nem ismertetjük, hanem az eredeti dolgozatra utalunk.³

¹ Ramsay és Shields, Zeitschr. f. phys. Chemie 12, 452. (1893).

² L. Freundlich dolgozatát Stähler, Arbeitsmethoden III, 1. 265. l.

³ Zeitschr. f. phys. Chemie, 12, 433 (1893).

Különböző folyadékok felületi feszültségének viszonylagos értékeit meghatározhatjuk a következő eljárással is, mely azon alapszik, hogy szűk nyílásból csepegő folyadék cseppjeinek súlya bizonyos feltételek betartásakor a folyadék felületi feszültségével arányos.¹ Így szükséges, hogy a csepp leszakadása csakis súlyánál fogva következze be, vagyis a leszakadást megelőző pillanatban a csepp oly lassan növekedjék, hogy kinetikai energiája elhanyagolható legyen. Lényeges továbbá a nyílás alakja is; a Traube-féle stalagmometernél például a capillaris cső vége a 47. rajznak megfelelően lecsiszolt koronggá szélesedik. E módszerrel Morgan² szabatos méréseket végzett; eljárása a felületi feszültségnek különböző hőmérsékleten való mérésére is alkalmas. A készüléknek és a méréskor követendő eljárásnak részletes leírását illetőleg a szerző értekezésére utalunk.



47. rajz.

Minthogy a physiologiai folyadékok felületi feszültségének ismerete újabban orvosi szempontból nagyobb jelentőségű, e helyütt röviden ismertetjük Traube I. stalagmometerét, mely a felületi feszültség viszonylagos értékeinek gyors és közelítő meghatározására való. Az eszköz (47. rajz) kétjelű pipetta; az alsó szár vízszintes része a folyadék kifolyása sebességének csökkentésére hajszálcsővé vékonyodik, alsó vége pedig capillaris nyílású lecsiszolt korongot alkot. A pipettát szívás útján a vizsgálandó folyadékkal megtöltjük és a két jel közötti folyadék-térfogatnak megfelelő cseppeket számláljuk. A cseppek száma általánosságban nem lesz egész szám; hogy becslés útján a törtrészeket is meghatározhassuk, a pipetta szárai osztályzattal vannak ellátva. Ha előzetesen az egy cseppnek megfelelő osztályzatrészek számát úgy a felső, mint az alsó osztályzaton megállapítottuk, akkor a cseppek számának olvasását nem kell pontosan a pipetta felső jelénél kezdenünk, illetőleg az alsó jelnél befejeznünk, hanem a számlálás kezdetén és végén leolvassuk a folyadékmeniscus helyzetét az osztályzaton és a két jel közötti térfogattól való eltérés alapján a cseppek számát helyesbítjük.

A pipettavégnek, amelyről a folyadék leceseget, nagyon tisztának, különösen zsírtól mentesnek kell lennie; a folyadéknak azt tökéletesen meg kell nedvesítenie. A folyadék csepegése ne legyen túlságos gyors; a cseppek száma percenkint legfeljebb 20 legyen. Gyorsabban csepegő folyadékok esetén a pipetta felső végére kaucukcsővel meg nem kent üvegcsapot illesztünk, amelyet megfelelően beállítunk. Nagy belső sur-

¹ Ez összefüggés Lohnstein és Kohlrausch vizsgálatai szerint nem szigorú; l. ezzel szemben Morgan, Zeitschr. f. phys. Chemie 89, 385 (1915).

² Zeitschr. f. phys. Chemie 77, 339 (1911).

lódású folyadékokhoz (vér stb.) bővebb, egyenes stalagmometert használunk. A hőmérséklet a felületi feszültséget csak kis mértékben — a vizét pl. foknkint csak 0.2^o/_o-kal — módosítja. A víznek megfelelő cseppszám a kereskedelemben előforduló stalagmometerekre föl van jegyezve, azonban czélszerű ellenőrzésképpen ezt is minden esetben meghatározni.

Ha a pipetta térfogatát v -vel, a vizsgálandó folyadéknak ugyanolyan hőmérsékletű vízre vonatkoztatott sűrűségét s -sel, a v térfogatnak megfelelő folyadékcspek számát n_1 -gyel, a vízcseppekét n_2 -vel jelöljük: akkor 1 folyadékcspepp súlya $\frac{v s}{n_1}$ -gyel, 1 vízcseppé $\frac{v}{n_2}$ -vel arányos és ennél fogva

$$\gamma_{foly.} : \gamma_{viz} = \frac{v s}{n_1} : \frac{v}{n_2},$$

miből

$$\gamma_{foly.} = \gamma_{viz} s \frac{n_2}{n_1}.$$

A víz felületi feszültsége 18^o-on 73 $\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$, amely érték 1^o hőmérsékletemelkedéskor 0.15 $\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$ -rel csökken.

A felületi feszültség mérésének egyik legszabatosabb módját E ö t v ö s-nek köszönjük. E módszer lényege, hogy a beforrasztott üvegcsőbe zárt folyadék meniscusának görbületét mérjük. E végből két különböző magasságban elhelyezett fényforrásnak a meniscus felületéről vízszintes irányban reflectált képét észleljük; a képek függőleges távolsága a fényforrások helyzetének (a fényforrásból jövő fény beesése szögének) és a meniscus görbületének, illetőleg a használt cső sugarának és a folyadék ú. n. capilláris állandójának¹ függvénye. E függvény alakja meglehetősen bonyolult lévén, az észlelt képtávolságból a capilláris állandót czélszerűbben tapasztalati úton megállapított összefüggés alapján számítjuk ki. Ha ugyanis arról gondoskodunk, hogy a fény mindig

¹ A felületi feszültségnek a 98. lapon adott kifejezésében

$$\gamma = \frac{g}{2} r m (s - \sigma) \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$$

az $r m$ szorzatot capilláris állandónak szokás nevezni és a^2 -tel jelölni. Ha $r = 1$, akkor $a^2 = m$, azaz a capilláris állandó számértéke a $c g s$ -rendszerben az 1 cm sugarú csőben észlelhető, cm -ben kifejezett capilláris emelkedéssel egyenlő. A gyakorlati mértékrendszerben, melyben a felületi feszültséget $\frac{\text{mg-súly}}{\text{mm}}$ egységben fejezik ki, a capilláris állandó számértéke, minthogy dimenziója hosszúság négyzete, 100-szor nagyobb és az 1 mm sugarú csőben észlelt, mm -ben mért capilláris emelkedéssel fejezhető ki.

ugyanazon szög alatt essék a meniscusra, amit a folyadék törésmutatójának ismerete alapján könnyen elérhetünk, akkor $\frac{a}{r}$ (ahol a a capilláris állandó négyzetgyöke, r a cső sugara) csupán $\frac{z}{r}$ függvénye (z az észlelt függőleges képtávolság) és a függvény alakja bármely folyadékra nézve ugyanaz. Ezt az összefüggést különböző sugarú csövekre ismert capilláris állandójú folyadékkal, pl. vízzel tapasztalati úton megállapíthatjuk és ha az egymáshoz tartozó $\frac{a}{r}$ és $\frac{z}{r}$ értékeket táblázatban összeállítjuk, akkor a felületi feszültség mérésére csak z értékét kell ismert sugarú csőben a vizsgálandó folyadékra nézve meghatározni, hogy a hozzá tartozó $\frac{a}{r}$ értékből a és így γ értékét is kiszámíthassuk.

Az eljárás részletei, továbbá a folyadék és a telített gőz sűrűségének meghatározására alkalmas módszer Pekár Dezső¹ és Zemplén Géza² értekezéseiben vannak ismertetve. Az utóbbi dolgozatban egyúttal oldatok felületi feszültségének mérésére alkalmas eljárás is van leírva; oldatokra ugyanis a felületi réteg összetételének gyors megváltozása folytán az eddig használt eljárások a felületi feszültségnek csak rosszul definiált értékeit szolgáltatták.

Physikai egyensúlyok.

Olvadáspont; az átváltozás hőmérséklete. Gőznyomás és forráspont. Oldékonyság.

Olvadáspont. Olvadáspontnak a szó tágabb értelmében azt a hőmérsékletet mondjuk, amelyen valamely test szilárd és folyékony halmazállapotú phasisa egymással egyensúlyban van. E hőmérsékleten mindkét phasis gőznyomása egyenlő, vagyis mind a kettő saját gőzével is egyensúlyban van. A jégre és a folyékony vízre nézve például ez a hőmérséklet, ha azokra csakis saját gőzük nyomása hat, $+0.0077^{\circ}$. Ha a szilárd és a folyékony phasisra saját gőzén kívül még valamely indifferens gáz, pl. levegő is nyomást gyakorol, akkor a hőmérséklet, amelyen a szilárd és a folyékony phasis egymással és gőzével egyensúlyban van,

¹ Math. és Természettud. Értesítő 19, 210 (1901).

² Math. és Természettud. Értesítő 25, 69 (1907).

a nyomással változik;¹ e változás igen csekély és 1 atmosphaerányi nyomásváltozáskor rendszerint csak néhány ezredfokot tesz ki. Gyakorlati okokból *olvadásponton* azt a hőmérsékletet szokás érteni, amelyen a *szilárd és a folyékony phasis 1 atm. külső nyomás esetén egyensúlyban van.*² Az így értelmezett olvadáspont a jégre 0°; e hőmérséklet a *Celsius*-féle hőmérőosztályzat kiinduló pontja.

Az olvadáspontot szabatosan ugyanazzal az eljárással határozhatjuk meg, amelyet a fagyáspont meghatározására szoktak alkalmazni (82. l.). A *Beckmann*-féle hőmérő helyett ez esetben közönséges hőmérőt használunk; a hőmérőt és a kavarót kétszer átfűrt dugóval az *eprouvettá*ba illesztjük, amelybe mintegy 10 g, illetőleg annyi anyagot tettünk, hogy az a megolvadás után a hőmérő higanyos edényét teljesen borítsa. Az anyagot megolvasztjuk, majd az *eprouvettát* bővebb *eprouvettá*ba téve, az egészet olyan fürdőbe helyezzük, melynek hőmérséklete az olvadáspontnál néhány fokkal alacsonyabb. Egyébként éppen úgy járunk el, mint azt a fagyáspontmeghatározó módszer ismertetésekor leirtuk. Az észlelt hőmérsékletet a hőmérő kiálló higanyfonalának az olvadásponttól különböző hőmérséklete esetén javítanunk kell; hogy a higanyfonál hőmérsékletét biztosabban megállapíthassuk, czélszerű az *eprouvettát* olyan hosszúnak választani, hogy a hőmérő higanyvonala a fürdő folyadékának szintje alá kerüljön.

Ha csak kevés anyag áll rendelkezésünkre, akkor az olvadáspont meghatározására a következő általánosan használt, de csak megközelítő pontosságú módszer szerint úgy járhatunk el, hogy az anyag néhány, előzőleg gondosan kiszáritott morzsáját 1—2 mm átmérőjű, igen vékony falú, alul beforrasztott csőbe teszszük, amelyet a hőmérőhöz kötünk, úgy, hogy a cső beforrasztott vége a vizsgálandó anyaggal a hőmérő higanyos edényének magasságában legyen és a fürdő folyadékának igen lassú melegítése közben, a hőmérőt kavaró gyanánt használván, a hőmérsékletet abban a pillanatban olvassuk le, amikor az anyag éppen olvadni kezd. Ez az eljárás annál pontosabb, minél lassabban történik a fürdő

¹ A nyomás ugyanis a szilárd és a folyékony phasis göznyomását különböző mértékben befolyásolja és ezért az egyenlő göznyomásnak megfelelő egyensúlyi hőmérséklet a nyomással eltolódik.

² Néhány anyag, pl. az arsen, az ammoniumchlorid stb. nyitott edényben nem olvasható meg, hanem hevítéskor a szilárd halmazállapotból közvetlenül a gázalakú halmazállapotba, lehütéskor pedig a gázállapotból közvetlenül a szilárd halmazállapotba megy át (felszállad, szublimál). Ez azért van, mert göznyomása már olyan hőmérsékleten éri el az 1 atm. értéket, melyen még a folyékony phasis nem keletkezik. Ha az ilyen anyagokat zárt edényben hevítjük, amelyben a nyomás 1 atmosphaerán túl is emelkedhetik, akkor kellő hevítésre ezek az anyagok is megolvadnak; az így észlelt olvadáspont szabatosan csak akkor van meghatározva, ha a nyomás értékét is megadjuk, amelyhez tartozik.

fölmelegítése és ezért azt az olvadáspont közelítő meghatározása után e körülmény figyelembevételével többször megismételjük.

Magas hőmérsékleten olvadó anyagot, pl. sót, fémet stb. porcellán- vagy grafit-tégelyben olvasztunk meg; a hőmérsékletet ez esetben thermoelemmel mérjük. A hevítést legkényelmesebben elektromos árammal fűtött függőleges helyzetű csökemenczében végezzük. Ilyent magunk is könnyen összeállíthatunk oly módon, hogy alkalmas méretű, galván elemekhez való agyagdiaphragmára aszbeszittel szigetelt nikkel-, vagy nikkelchromdrótot tekercselünk (44. l.) és azt nagyobb edényben lévő magnesiumoxydba ágyazzuk. A H e r a e u s-czég tégelyizzító kemenczéje, melynél a fűtődrót platina, megfelelő ellenállás bekapcsolásakor e czélra szintén nagyon alkalmas. A thermoemet néhány *mm* átmérőjű, vékonyfalú, egyik végén a durranógáz-fújtató lángjával beforrasztott porcelláncsővecskén¹ viszzük be, amely a tégely fedőjének fűrt nyílásán áthalad. A vizsgálandó anyagot kellő hőmérsékleten megolvasszjuk, majd az áram megfelelő szabályozása közben lassan hagyjuk lehűlni. A megszilárdulás közben a hőmérséklet állandó marad és csak akkor csökken ismét, amikor az anyag egész mennyisége megszilárdult. Fémeket az oxydatio elkerülése végett R o s e-féle porcellántégelyben indifferens vagy reducáló gázáramban (nitrogen, szénoxyd, világítógáz) olvasztunk meg, amelyet a tégelyfedőn áthaladó porcelláncsővön vezethetünk be, vagy a grafitporral befödött fémet grafit-tégelyben hevítjük. Ez óvóintézkedés nélkül pl. a réz olvadáspontját 20°-kal alacsonyabbnak találjuk a helyes érték-nél; az ezüstnél a különbség még többet tehet ki. A drótok alkalmazásán alapuló módszerről a thermoemek leírása során emlékezünk meg.

Az olvadáspontot — a R a o u l t-féle törvénynek megfelelően — csekély mennyiségű idegen anyag jelentékenyen módosítja (csökkenti), miért is az fontos jellemzője valamely anyag tisztaságának.

Az átváltozás hőmérséklete. Az olvadáshoz hasonló jelenséget észlelhetünk számos kristályvíztartalmú só és némely kettőssó esetében is. A natriumsulfatdekahydrat például 32·379°-on víztől mentes natriumsulfat kiválása közben zavaros folyadékká olvad és eközben a hőmérséklet mindaddig állandó marad, amíg a keletkező víztől mentes só és a telített oldat mellett még változatlan szilárd dekahydrat is jelen van. A hőmérséklet további melegítéskor csak ennek teljes eltünése után emelkedhetik. A hőmérséklet, amelyen a két szilárd só a telített oldattal egyensúlyban van, a jég olvadáspontjához hasonlóan csak igen csekély mértékben függ a külső nyomástól; e körülmény a szilárd és cseppfolyós testek között fennálló heterogen egyensúlyokra jellemző és arra vezethető vissza, hogy ez átváltozás rendszerint nagyon csekély térfogat-

¹ Beszerezhető a berlini „Kön. Porzellan-Manufactur“-nál.

változással jár (natriumsulfatdekahydrat olvadásakor a térfogatváltozás csaknem zérus)¹. Az ilyen átváltozások, ha a nyomás közelebből nincs megjelölve, 1 atm. külső nyomásra vonatkoznak és azt a hőmérsékletet, amelyen az átváltozó és a keletkező szilárd és cseppfolyós test egyensúlyban van, az illető rendszer átváltozása hőmérsékletének szokás nevezni. Az átváltozás hőmérsékletének túllépése, akár az egyik, akár a másik irányban, mindig egy phasisnak az eltűnésével jár, így az említett példánkban 32·379⁰-nál alacsonyabb hőmérsékleten csak dekahydrat, ennél magasabb hőmérsékleten csak víztől mentes natriumsulfat lehetséges a telített oldat mellett; csak 32·379⁰-on lehet mindkét szilárd só a telített oldattal egyidejűleg egyensúlyban.

A csupán szilárd és cseppfolyós phasisokból álló heterogen rendszereket van t'Hoff nyomán *condenzált rendszereknek* nevezünk.

Hogy valamely heterogen rendszer egyensúlyban lehessen, bizonyos feltételeknek kell teljesülniök, melyeket a phasis szabály foglal össze. Ha a rendszernek physikailag elhatárolt és egymástól mechanikai úton elkülöníthető részeit *phasisok*-nak, azokat az anyagokat pedig, melyek a rendszer összes phasisainak egyenként való előállítására szükségesek és elegendők, *componenseknek*² nevezük, akkor a phasis szabály értelmében *a phasisok száma legfeljebb 2-vel lehet nagyobb a componensek*

¹ Az átváltozás hőmérsékletének a nyomással való változását Thomson képlete

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V - V')}{r}$$

adja meg, melyben T a p nyomáshoz tartozó abszolút átváltozási hőmérséklet, $V - V'$ az 1 g anyag átváltozását kísérő térfogatváltozás és r az eközben fölvert hő. Ha p -t atmosphaerában, $V - V'$ -et literekben fejezzük ki, akkor a calóriákban mért átváltozáshőt lit-atm.-ra való reductio céljából 24·20-dal el kell osztanunk. E képletnek condenzált rendszerekre való alkalmazásakor, arra való tekintettel, hogy az átváltozás hőmérséklete a nyomással elég tág határok között lineárisan változik, a $\frac{dT}{dp}$ differentiálhányadost első megközelítéssel a véges változások viszonyával, $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ -vel helyettesíthetjük.

² Az olyan heterogen rendszer, melynél minden phasis chemiai összetétele, azaz az elemi alkotórészek viszonylagos mennyisége, tekintet nélkül a molekulasúlyra — feltéve, hogy az esetleges polymerisatio vagy dissociatio az egyensúlykor uralkodó feltételek mellett bekövetkezhetik — megegyező, pl. a jégből, vízből és vízgőzből álló rendszer, vagy a szilárd szalmiákból és az annak elpárologtatásakor keletkezett gőzből álló rendszer *egy* componensből áll. Ha az egyes phasisok chemiai összetétele nem egyezik meg, ha pl. szilárd szalmiák olyan gőzzel van egyensúlyban, melyben az ammonia és a sósav nem egyenértékű mennyiségben vannak jelen, akkor az ilyen rendszer több — a jelen esetben két — componensből áll. Mert ez esetben legalább két anyag viszonylagos mennyiségét (a sósavét és az ammoniáét) kell megfelelően választani, hogy úgy a szilárd phasis, mint a gázalakú phasis összetételét vele (összeadás vagy kivonás művelete útján) kifejezhessük.

számánál és ez is csak egészen határozott, tőlünk nem függő nyomáson és hőmérsékleten lehetséges. A fentebb említett heterogen egyensúlyra alkalmazva, melynek minden phasisa pl. natriumsulfatból és vízből, tehát 2 összetevőből előállítható, a phasisszabály azt mondja, hogy egyensúlykor legfeljebb $2 + 2 = 4$ phasis lehetséges egymás mellett és pedig csak egészen határozott nyomáson és hőmérsékleten. E 4 phasis lehet pl. szilárd dekahydrát, szilárd, víztől mentes natriumsulfat, telített oldat és gőz; hogy azonban e 4 phasis tetszés szerinti ideig egymás mellett megmaradhasson, a hőmérsékletnek 32.379° -kal, a nyomásnak pedig a telített oldat gőznyomásával kell egyenlőnek lennie. Az egyensúlyt bizonyos feltételeknek is alávetethetjük, pl. megkivánhatjuk, hogy a nyomás tetszés szerinti értékű, pl. 1 atm. legyen; ez esetben azonban vagy egy phasisról, az adott esetben a gázalakú phasisról, le kell mondanunk, vagy az összetevők számát kell egygyel szaporítanunk, az adott esetben pl. oly módon, hogy componensként a rendszerhez csatoljuk a levegőt is és gázalakú phasisnak nem a gőzt, hanem a gőzzel telített, összesen 1 atm. nyomású levegőt tekintjük. Ez utóbbi esetben 4 phasisunk van, 3 componenssel; azzal, hogy az 5-ik phasisról lemondottunk, mely 5-ik phasis a phasisszabály értelmében a legkedvezőbb esetben még jelen lehetne: a rendszer állapotát meghatározó adatok egyikét, esetünkben a nyomást szabadon választhatjuk; e választással azonban az egyensúlynak megfelelő hőmérséklet már egyértelműen meg van határozva.

Az elmondottak értelmében a phasisszabályt így is fejezhetjük ki: *n componensből és $n + 2$ phasisból álló rendszer csak egyetlen meghatározott nyomáson és hőmérsékleten lehet egyensúlyban. Minden egyes feltétel, amelynek az egyensúlyt alávetjük (pl. a nyomás, vagy a hőmérséklet, vagy egy phasis egyik alkotórésze töménységének stb. szabad választása), az egymás mellett lehetséges phasisok számát egygyel csökkentí, vagy: minden egyes phasisról való lemondás ellenértékeképpen egy föltételnek vethetjük alá a rendszert (pl. szabadon választhatjuk a nyomást, vagy a hőmérsékletet, stb.).*

Valamely n componensből álló kondenzált rendszer egyensúlyakor ezek szerint, a nyomást önkényesen 1 atm.-nak választva, $n + 1$ folyós, vagy szilárd phasis lehetséges egymás mellett. A kísérletileg megoldandó feladat ilyen esetben annak a hőmérsékletnek a megállapítása, amelyen ez az egyensúly fennállhat. Olvadás közben végbemenő átváltozások, pl. a glaubersó és számos kettőssó átváltozása esetén e hőmérsékletet ugyanoly módon határozhatjuk meg, mint az olvadáspontot. Nagyobb nehézséget okoz a csupán szilárd phasisokból álló rendszerek átváltozása hőmérsékletének meghatározása. Ide tartoznak a polymorph anyagok allotrop módosulatai (pl. rhombos és monoklin kén) között fennálló

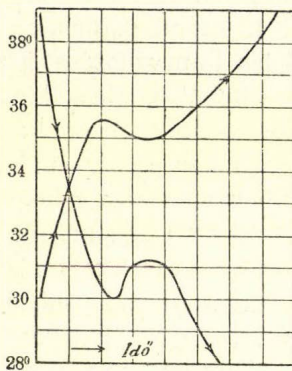
egyensúlyok. Míg ugyanis szilárd testeket olvadáspontjukon túlhevíteni¹ az olvadás gyors bekövetkezésénél fogva csak kevés kivételes esetben sikerül, addig a szilárd módosulatok egymással rendszerint oly renyhén változnak át, hogy az átváltozásuk hőmérsékletét mindkét irányban könnyen túlléphetjük. E körülmény polymorph anyagok átváltozásának vizsgálatokor különleges eljárásoknak az alkalmazását teszi szükségessé. Ez eljárásokat két csoportba sorolhatjuk. Az egyik csoporthoz tartozók azon alapszanak, hogy az illető anyagnak valamely physikai sajátágát mérjük aközben, miközben az anyagot az átváltozás hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékletről lassan és egyenletesen annál magasabb hőmérsékletre hevítjük, vagy megfordítva, az átváltozás hőmérsékleténél magasabb hőmérsékletről ennél alacsonyabb hőmérsékletre hagyjuk lehűlni. Ha a mért sajátágot a hőmérséklet függvényeképpen grafikailag ábrázoljuk, akkor az átváltozás hőmérsékletét a kapott görbének e hőmérsékleten bekövetkező többé-kevésbé hirtelen irányváltása jelzi. A másik csoporthoz tartozó módszerek abból a tényből indulnak ki, hogy az átváltozás hőmérsékletén a különböző módosulatok egymással egyensúlyban vannak, minden más hőmérsékleten azonban egyik módosulat a másikká változik át. Ezt az átváltozásra való hajlamot bizonyos sajátágok (tensio, oldékonyság, elektromotoros erő stb.) különbözőségére vezethetjük vissza, amely sajátágok az átváltozás hőmérsékletén a különböző módosulatoknál egyenlőkké válnak. A különböző módosulatoknak ilyen sajátágát különböző hőmérsékleten mérve, megállapíthatjuk azt a hőmérsékletet, amelyen ez a sajátág a különböző módosulatoknál egyenlővé válik.

Az átváltozás hőmérsékletének meghatározására való módszerek közül a következő kettőt említjük fel röviden:

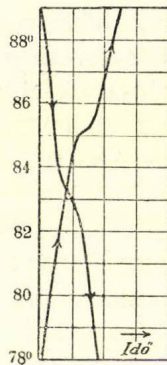
a) *Thermikus módszer.* Az allotrop módosulatok kölcsönös átváltozása az olvadáshoz és fagyáshoz hasonlóan energiaváltozással jár. Ha -10^0 hőmérsékletű jeget $+10^0$ -os környezetbe helyezünk, akkor a felvett hő mindenekelőtt a jég hőmérsékletének emelésére szolgál; mielőtt a jég 0^0 -ra fölmelegedett, az azontúl fölvevő összes hő a jégnek 0^0 -os vízzé való alakítására használódik fel és csak amikor az egész jég megolvadt, jöhet létre további hőmérsékletemelkedés. A lehűtéskor e jelenségek fordított sorrendben ismétlődnek. Analog jelenségek észlelhetők kölcsönösen átalakítható szilárd testek melegítésekor, vagy hűtésékor, miután azonban ezek átváltozásának sebessége többnyire csekély, az átváltozás hőmérsékletének elérésekor a hőmérséklet rendszerint nem marad állandó, hanem az átalakulást kísérő hőváltás csak abban nyilvánul, hogy a hőmérséklet az átváltozás hőmérsékletének

¹ A cseppfolyós testek túlhevítése tudvalevőleg könnyen bekövetkezik.

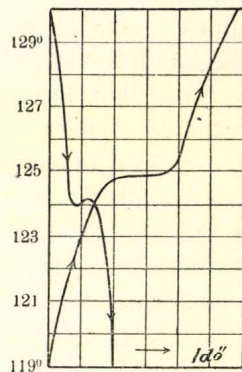
elérésekor jelentékenyen lassabban változik.¹ A 48—50. rajzokon az ammoniumnitrat módosulatainak kölcsönös átváltozását feltüntető, melegítéskor, illetőleg lehütéskor kapott görbék láthatók, Bellati kísérletei nyomán. A 48. rajz e só két rhombos módosulatának (α és β), a 49. rajz a rhombos α és a rhomboëderes módosulat és végül az 50. rajz a rhomboëderes és a szabályos módosulat átváltozására vonatkozik; az átváltozás hőmérséklete 33° , illetőleg 84° és 125° közelében van. A nyilak a hőmérséklet változásának irányát jelzik. Mind a három rajz mutatja, hogy az átváltozás nagyobb sebességgel csak az átváltozás hőmérsékletének túllépésekor következik be; nagyobb átváltozáshő esetén ilyenkor, mint az különösen a 48. rajzon látható, a hőmérséklet az átváltozás hőmérsékletéhez megint közeledhetik, de azt rendszerint el



48. rajz.



49. rajz.



50. rajz.

nem éri, úgy, hogy annak értékét a lehülés és a fölmelegedés görbéjének alakjából becslés útján kell megállapítani.

A kísérlet gyakorlati kivitelére az illető anyagot vékonyfalú, mintegy 1 cm átmérőjű és 5 cm hosszú kémlőcsőben megolvasztjuk s a hőmérőnél valamivel vastagabb üvegbotot mártván a kémlőcső tengelyében a megolvasztott anyagba, ezt meg hagyjuk meredni. Kihülés után az üvegbotot eltávolítjuk, az üregbe egy csepp higanyt teszünk, majd a hőmérőt állítjuk bele, úgy, hogy a hőmérő és az anyag között maradt űrt a higany töltsse ki. A kémlőcsövet gyapottal körülvéve, bővebb csőbe illesztjük és az egészet olyan folyadék-, vagy gőzfürdőbe helyezzük, melynek hőmérséklete az előzőleg közelítőleg megállapított átváltozási hőmérsékletnél 10—20°-kal magasabb. Másodperczmutatós órán észlelt egyenlő időközökben (5"—30") leolvassuk a hőmérsékletet és az adatokat

¹ A melegítéskor a változás mindig abban az irányban megy végbe, mely hőabsorptioval jár, a lehütéskor pedig mindig a hőt termelő változás következik be (van t'Hoff, principe de l'équilibre mobile).

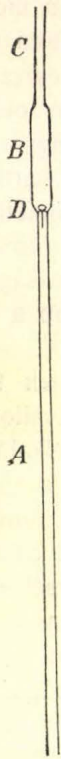
a közölt rajzok mintájára *mm*-papiroson berajzoljuk. A kísérletet azután fordított irányban, a túlhevített anyagot az átváltozás hőmérsékleténél mintegy 10° -kal hidegebb fürdőbe helyezvén, megismételjük és a lehülésnek megfelelő görbét is megszerkesztjük. Az átváltozás hőmérsékletét ilyen módon két határ közé zárhatjuk, melyek rendszerint annál közelebb jutnak egymáshoz, minél többször ismételjük felváltva a melegítést és a hűtést. Ha az anyag meg nem olvasható, akkor finom por alakjában is használhatjuk, melylyel a hőmérőt egyenletesen körülveszszük. A vizsgálandó anyagot olyan folyadékkal, amely az anyagot nem oldja, péppé is alakíthatjuk, melylyel a kísérletet a Beckman-n-féle fagyasztó készülékben, egyenletes kavarással, egyébként az imént leirthez hasonló módon végezzük. Az eljárással például a tetrabrommethan szabályos és monoklin módosulatának átváltozása hőmérsékletét (46.9°), az anyagot vízzel péppé alakítván, néhány század foknyi pontossággal meghatározhatjuk. Az eljárás annál megbízhatóbb, minél nagyobb a két módosulat átváltozásának reactionhője.

b) Dilatometeres módszer. Ha az átváltozás, mint az esetek túlnyomó részében, mérhető térfogatváltozással jár, akkor az átváltozás jelzőjéül e térfogatváltozást használhatjuk. Ennek mérésére alkalmas eszköz a dilatometer, vagyis olyan hőmérőalakú edény, melyet a vizsgálandó anyaggal és az anyagot nem oldó valamely folyadékkal töltünk meg; a térfogatváltozást a folyadék meniscusának az osztályzattal ellátott hajszálcsőben való elmozdulása jelzi. Ha az alacsony hőmérsékleten állandó módosulathoz indulunk ki és azt alkalmas fürdőben lassan és egyenletesen melegítve, egyenlő időközökben a fürdő hőmérsékletét és a térfogatot észleljük, akkor az átváltozás hőmérséklete a térfogatnak hirtelen fokozódó megváltozásában nyilvánul. Az így megállapított átváltozási hőmérsékletet a magasabb hőmérsékleten állandó módosulat lehűtése útján ellenőrizzük; a két eljárás az átváltozást késleltető okok miatt a keresett hőmérsékletnek csak alsó és felső határát szolgáltatja.

Van t'Hoff és tanítványai a dilatometeres eljárást a következő alakban használták. Körülbelül 12 cm hosszú és 1 cm átmérőjű edényt (*B*, 51. rajz) egyik végén mintegy 4 mm átmérőjű csővé (*C*) húzunk ki, a másik végére pedig 1 mm átmérőjű, mintegy 70 cm hosszú vastagfalú *A* hajszálcövet forrasztunk. A durva porrá tört anyagot a bővebb csőben töltjük be az edénybe; hogy a hajszálcső be ne duguljon, annak nyílását a megtöltéskor *D* nyeles tüveggolyócskával zárjuk el. A megtöltött edényt *C*-nél leforrasztjuk, a capillárisra dugóval az 51a rajzon látható *f* edénykét illesztjük és azt alkalmas folyadékkal (petroleum, xyol, terpentinolaj stb.) töltjük meg. A dilatometer megtöltése *e*-nél való ismételt szivattyúzás útján történik, végül pedig *f* edényt eltávolítjuk és a capillárisból hajszálcsővel annyi folyadékot szívunk ki,

hogy a közelítőleg ismert átváltozási hőmérsékletre hevített dilatometer folyadékának meniscusa a capillárisnak körülbelül a közepére essék. A capillárisra milliméteres papirososztályzatot ragasztunk.

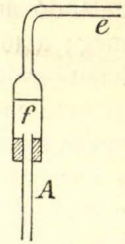
Ha a dilatometert az alacsonyabb hőmérsékleten állandó módosulattal töltöttük meg, akkor azt alkalmas, állandó hőmérsékletű fürdőben mindenekelőtt az átváltozás hőmérsékleténél magasabb hőmérsékletre hevítjük. A térfogat változást mért, egyenlő időközökben észlelvén, tájékozódunk arra nézve, hogy milyen gyorsan változik át e módosulat a magasabb hőmérsékleten állandó módosulattá. A kísérletet azután az átváltozás hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten megismételjük; a térfogatváltozás most az előbbivel ellentétes irányú. A fürdő hőmérsékletét változtatva, ez eljárást mindaddig ismételjük, míg a dilatometeren a fürdőben való huzamosabb időzésekör sem észlelhetünk térfogatváltozást. Ez esetben a fürdő hőmérséklete a keresett átváltozási hőmérséklet.



51. rajz.

Az eljárás érzékenységét fokozhatjuk, ha az anyag módosulatait az átváltozás hőmérsékleténél magasabb, illetőleg alacsonyabb hőmérsékleten ismételtlen kölcsönösen átalakítjuk és az átváltozási hőmérséklet végleges meghatározását olyan anyaggal végezzük, mely közel fele részben az egyik, fele részben pedig a másik módosulatból áll. Czélszerű továbbá a dilatometert olyan folyadékkal megtölteni, mely a vizsgálandó anyagot csekély mértékben oldja, mert oldószer jelenlétében az átváltozás rendszerint gyorsabb.

Az említett két eljáráson kívül mások is használatosak, így az átváltozó test valamely optikai sajátságából, pl. színének megváltozásából,



51a rajz.

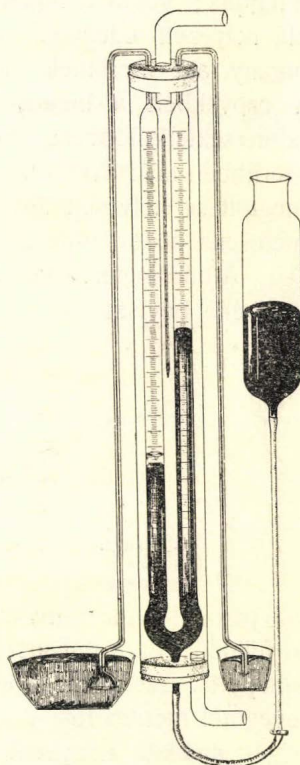
az egyik módosulat esetleges kettős töréséből, a kristályalak, vagy a vezetőképesség megváltozásából is következtethetünk az átváltozási hőmérsékletre. Az oldékonyság, a gőznyomás, az elektromos potential meghatározása is célhoz vezethet, mivel e sajátságok az átváltozás hőmérsékletén mindkét módosulatra nézve egyenlőkké válnak. E módszerek részletesebb leírását I. Van t'Hoff-Cohen „Studien zur chemischen Dynamik“ és Roozeboom „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre“ című munkáiban.

Gőznyomás és forráspont. Valamely test cseppfolyós és gázalakú phasisa adott hőmérsékleten csak a gázalakú phasis határozott koncentrációja esetén lehet egyensúlyban. A gázalakú phasist egyensúlykor a folyadék telített gőze alkotja; ennek nyomása a hőmérséklet emelkedésével jelentékenyen nő. A folyadék és gőz egyensúlyának tanul-

mányozásakor vagy adott hőmérsékletű folyadék telített gőzének nyomását — a folyadék *tensióját* — vagy pedig adott, többnyire 1 atm. nyomású telített gőz hőmérsékletét — a folyadék *forráspontját* — állapítjuk meg. Az előbbi módszert statikainak, az utóbbit dinamikainak is mondják, mert az előbbinél az egyszer már beállott egyensúlyállapot a nyomás észlelése közben külső beavatkozás nélkül is tetszésszerűen ideig változatlanul fennáll, míg az adott nyomáshoz tartozó hőmérsékletet csak az állandóan megsűrűsödő gőz lecsapódásának melegével tartjuk fenn, tehát szigorúan véve nem egyensúlyt, hanem stationárius állapotot észlelünk. A kísérlet helyes végrehajtásakor a dinamikai eljárás a statikaival megegyező eredményhez vezet.

A tensio meghatározása. Valamely folyadék tensióját úgy határozhatjuk meg, hogy a folyadékot a barometer ürébe visszük és gőzének nyomását közvetlenül mérjük. Ez eljárásnál az oldott levegő nyomai jelentékeny hibát okozhatnak, miért is azokat előzőleg gondosan el kell távolítanunk. A tensio mérésére a következő módon járhatunk el:¹

A készülék (52. rajz) két, alul közös csőben végződő, 15 mm belső átmérőjű és 70 cm hosszú üvegcsőből (barometercsőből) áll, amelyekre felül kétszer derékszögben meghajlított, mintegy 0.5 mm belső átmérőjű hajszálcső van forrasztva. A capillárisok hosszabbik, lefelé irányított szára 80 cm hosszú; az egyiknek végére lapos kis tölcser van köszörülve. A készüléket kaucsukdugóval bővebb üvegcsőbe illesztjük, amelyen a 43. lapon leírt szivattyúval állandó hőmérsékletű vizet áramoltatunk át. A két függőleges barometercsőre, azoknak összehorrasztása után, mm-osztályzatot marasztunk, úgy, hogy a megfelelő vonalak egy magasságban legyenek; ez esetben a két higanymeniscus magasság különbségét az osztályzaton pontosan észlelhetjük. A meniscust élesen látjuk, ha mindkét csőre vékony, a cső hossza mentén felhasított sárgarézlemezből készült ellenzőt tolunk (28. l.); hogy ezeket kívülről is beállíthassuk, a felső dugón áthaladó erősebb drótokra forrasztjuk őket. Az így föl-

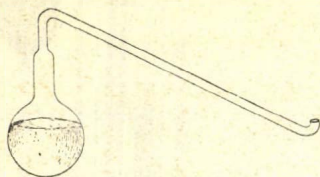


52. rajz.

¹ Másik alkalmas eljárást írt le Rex Sándor, Math. és Természettud. Értesítő 24, 90 (1906).

szerelt készüléket gondosan kiszárítjuk, majd száraz higanyal töltjük meg. Evégből a készülékkel közlekedő higanytartó edénybe porcelláncsészében előzőleg $110\text{--}130^{\circ}$ -on hevített és $40\text{--}50^{\circ}$ -ra lehűlt higanyt öntünk és az edény ismételt emelése és sülyesztése útján mindenekelőtt a kaucsukcsőben¹ maradt levegőbuborékokat hajtjuk ki. Az edényt azután lassan emelvén, a csövekben foglalt levegőt a két capillárison kihajtjuk; végül a higany folyik ki a capillárisokon és miután az azok alá helyezett edényekben annyi gyült össze, hogy a hajszálcsovek a higany alá merülnek, a higanytartó edényt annyira sülyesztjük, hogy a csövekben a higany fölött léghijas tér keletkezzék.² Az esetleges hőmérsékletkülönbség kiegyenlítődése után szabad szemmel, vagy célszerűbben távcsővel a meniscusok magasságát leolvassuk; ha a készülék megtöltése helyesen történt és száraz higanyt használtunk, akkor a két meniscus között nincsen észlelhető magasságkülönbség.

A barometercsövek higanyoszlopainak összehasonlítása után e csövek egyikébe beviszszük a vizsgálandó folyadékot. Evégből a főntebb említett



53. rajz.

kis tölcsért, ügyelve, hogy benne levegőbuborék ne maradjon, a higany alatt az illető capilláris végéhez illesztjük, majd $10\text{--}20\text{ cm}^3$ térfogatú retorta-alakú edényt (53. rajz) mintegy $\frac{3}{4}$ -éig a gondosan (célszerűen szaggatott lepárlással) megtisztított folyadékkal megtöltünk³ és a retorta elvezető csövének végét az edény higanyába mártván, a retorta alá pedig lámpát állítván, a folyadékot mindaddig élénken forraljuk, míg a fejlődő gőz a folyadékban oldott és a retortában volt levegőt teljesen kihajtotta. Ezt arról az erős, csattogó hangról ismerjük fel, melylyel a levegőtől mentes folyadék gőze a higanyban megsűrűsödik. Most a cső végét, anélkül, hogy ezt a higanyból kiemeljük, a kis tölcsér alá tartjuk és abba annyi folyadékot destillálunk, hogy az, a capillárison fölemelkedvén, a barometercső higanyát mintegy 5 mm magasságban borítsa. A retortát és a kis tölcsért azután eltávolíthatjuk; a higanytartó edény

¹ Higanyt tartalmazó edények összekötésére 1 mm belső átmérőjű és 2 mm falvastagságú fekete vagy vörös kaucsukcsövet használunk, mely több atmosphaera higanynyomást is kibír.

² Célszerű a higanytartó edényt első alkalommal annyira sülyeszteni, hogy a barometercsövek higanyának szintje az üvegrészek alá kerüljön és az ilyenkor többnyire még fölemelkedő levegőbuborékokat a főntebb leírt módon újból a capillárisokon kihajtani, mielőtt a higanymeniscusok magasságát végleg összehasonlíthatnók.

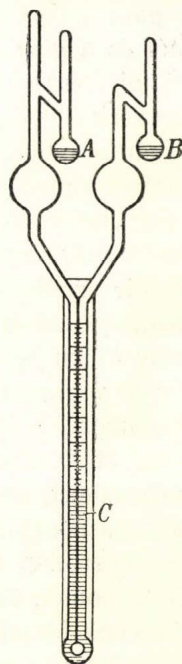
³ Ezt legegyszerűbben úgy érjük el, hogy a lámpával kissé megmelegített edény elvezető csövét a folyadékba mártjuk. Lehűléskor kevés folyadék nyomul az edénybe, ezt újból melegítvén, a fejlődő gőz a levegőt kiűzi és a lehűléskor kellő mennyiségű folyadék hatol a retortába.

sülyesztése és emelése útján meggyőződünk arról, hogy a barometercső a folyadékön kívül levegőt nem tartalmaz (mely a higanytartó emeléskor a capillárisban buborékot alkotna). A hőmérsékletkülönbség kiegyenlítődése után a higanymeniscusok magasságkülönbségét, majd a higany fölött lévő folyadékoszlop magasságát és a fürdő hőmérsékletét észleljük. A folyadékoszlop magasságát a folyadék és a higany sűrűségének hányadosával megszorozva, higanyra számítjuk át és ezt az értéket a higanymeniscusok magasságkülönbségéből levonjuk; az így kapott értéket $1-0.000174 t$ -vel való szorzás útján 0° -ú higanyra reducáljuk. Czélszerű az észleléseket a gőz különböző térfogatánál megismételni; ha a csövek levegőt nem tartalmaznak, akkor a talált tensio a gőz térfogatától független.

Magasabb hőmérsékleten is, amikor a folyadék tensiója az 1 atmosphaerát megközelíti, vagy meghaladja, a mérést ugyanebben a készülékben végezhetjük. Ez esetben a folyadék bevitelére való hajszálcső alatt olyan higanyos edényt kell alkalmaznunk, amely alul csőben folytatódik, hogy abba a capillárist — miután a folyadékot az előbb leirt módon betöltöttük — kellő mélységig besülyesztessük; a másik capillárisból a higanyt egy reáhúzott kaucsukcsövön való befúvás, vagy szívás útján eltávolítván, a készülék üres szárát a külső levegővel hozzuk közlekedésbe. Minthogy ez esetben nyitott manometerrel van dolgunk, a barometerállást is észlelnünk kell; ennek értékéből és az észlelt magasságkülönbségből a tensiót egyszerű módon kiszámíthatjuk.

Oldatok tensiójának meghatározására a statikai módszer kevésbé alkalmas, mivel nyugalom esetén a felületükön beálló concentratiováltozások a tensio értékét bizonytalanná teszik. Egy e célra alkalmasabb dinamikai eljárás lényegéről a 120. lapon emlékezünk meg.

Sóhydratok (kristályvizet tartalmazó sók) tensiójának meghatározására használhatjuk az 54. rajzon föltüntetett készüléket.¹ A felül még nyitott csöveken az egyik tekébe a vizsgálandó, finom porrá tört sót, a másikba vízgőzt absorbeáló anyagot (tömény kénsavat, vagy phosphor-pentoxydot) töltünk be, a manometercsőbe pedig higanyt, vagy más nem illékony manometerfolyadékot (oliva-, csont-, vagy paraffinolajat stb.) öntünk, azután a négy cső közül hármát beforrasztunk. A készüléket olyan helyzetbe hozzuk, hogy a manometerfolyadék a manometer tekéibe



54. rajz.

¹ Frowein: Zeitschr. f. phys. Chemie *1*, 1 (1887) és *17*, 52 (1895). L. továbbá Schottky, Zeitschr. f. phys. Chemie *64*, 434 (1908) és Siggel, Zeitschr. f. Elektrochemie, *19*, 341 (1913).

gyűljön és a negyedik csövet higanyos szivattyúval összekötve, a készülékből a levegőt lehetőleg teljesen kiszivattyúzzuk, majd a negyedik csövet is leforrasztjuk. A készülékben maradt levegőnyomok egyenletes eloszlásának biztosítására a készüléket ugyanabban a helyzetben néhány óráig magára hagyjuk; hogy eközben a szárító anyaghoz lényegesebb vízmennyiség át ne párologjon, a sót tartalmazó tekét jéggel hűtjük. A készüléket azután függőleges helyzetben a thermostatba helyezzük és megvárjuk, míg a nyomás állandósul. Az észlelt szintkülönbség, 0° -ú higanyra átszámítva, közvetlenül a só tensióját adja. Miután a sóhydratból és a gőzből álló rendszer felépítésére legalább két componens (pl. a víztől mentes só és a víz) szükséges, ennél fogva szabadon választott hőmérséklethez a phasisszabály értelmében csak akkor tartozik egyetlen, határozott nyomás, ha a rendszer $2 + 1 = 3$ phasisból áll; a gázalakú phasis mellett tehát még két szilárd phasisnak kell jelen lennie. Határozott dissociationyomást eszerint csak akkor észlelünk, ha a disszociáló són kívül még annak dissociatioterméke, vagyis az a só is jelen van, mely belőle az illető hőmérsékleten való málláskor keletkezik. A tensio meghatározására ez okból kissé elmállott sót használunk. Minthogy az egyensúly többnyire csak nagyon lassan, néha csak napok múltán következik be, a végleges leolvasást csak akkor eszközöljük, mikor a nyomás többé huzamosabb időn át sem változik.

A forráspont meghatározása. Forráspontnak nevezzük azt a hőmérsékletet, amelyen a folyadék gőzének nyomása 1 atmosphaera. Ha a forráspontjára hevített folyadékkal több hőt közlünk, mint amennyi e hőmérséklet fenntartására szükséges, akkor a folyadék hőmérséklete a forrásponton kissé túlemelkedik; ennek megfelelően a gőzképződés a folyadék belsejében is megindul, mert az ennek a kissé magasabb hőmérsékletnek megfelelő gőznyomás nemcsak a folyadék felületére nehezedő külső nyomásnak, hanem a folyadék hydrostatikai nyomásának legyőzésére is elegendő. A hőmérsékletnek ez elkerülhetetlen emelkedésén kívül annak további emelkedését okozhatja az is, hogy a buborékképződést, különösen levegőtől mentes folyadékban, a cohaesio gyakran jelentékenyen késlelteti; a folyadék ilyenkor túlhevül és lökdösve forr. Az utóbb említett okból eredő túlhevülést elkerülhetjük, ha levegőt adsorbeáló likacsos testet, pl. horzsakövet, máztalan porcellán törmelékét, vagy a 93. lapon említett platinatetraedereket (víznél néhány darabka zinket) teszünk a folyadékba; elkerülhetjük a túlhevülést úgy is, hogy a forraló edény fenekéig érő capilláris csövön lassú gázáramot vezetünk át a folyadékon.

A mondottakból következik, hogy a forró folyadékba mártott hőmérőn észlelt hőmérséklet nem a folyadék valódi forráspontjának, hanem még akkor is, ha az említett eljárásokkal a folyadék túlhevülését meg-

akadályozzuk és a gőz és a folyadék benső érintkezéséről, e két phasis egyensúlyának leglényegesebb kellékéről gondoskodunk, a folyadékoszlop magasságától függő és a valódi forráspontnál magasabb közepes hőmérsékletnek felel meg. A folyadékoszlopnak ezt a befolyását teljesen kiküszöbölhetjük, ha a hőmérőt nem magába a folyadékba, hanem annak gőzébe helyezzük. A hőmérőn a gőz vékony folyadékhártyává sűrűsödik, mely az 1 atm. nyomású gőzzel nagy felületen érintkezvén, szabatosan az ennek az egyensúlynak megfelelő hőmérsékletet veszi föl. A forráspont meghatározására alkalmas készüléket a 34. lapon irtunk le. Nem nagyon magas hőmérsékleten forró folyadék forráspontját egyszerű fractionáló lombikban is meghatározhatjuk, melynek bővebb — legalább 20 mm átmérőjű — nyakába a hőmérőt úgy erősítjük, hogy annak higanyfonala egészen a gőzzel legyen körülveve. A gőz a hőforrás sugárzó melegétől könnyen túlhevül; hogy ezt elkerüljük, a lombik gőzzel telt részét alkalmasan elhelyezett, kivágott aszbesztlappal a közvetlen melegítéstől meg kell védeni.

Oldat, vagy a szoba hőmérsékleténél alacsonyabb forráspontú folyadék forráspontjának meghatározásakor a hőmérő higanyos edényének könnyen érthető okból egészen a folyadékba kell merülnie (l. a molekulásúly meghatározását a 92. lapon); utóbbi esetben a forraló edényt olyan fűrdőbe helyezzük, amelynek hőmérséklete a folyadék forráspontjánál kissé magasabb.

A forráspont észlelésekor leolvassuk a barometerállást (*b*) is; ha ez a 760 mm-től eltér, akkor a forráspontot e normális értékre reducáljuk. Kis (nehány mm) eltérés esetén elegendő a talált forrásponthoz 0·038 (760—*b*) értéket hozzáadni. Nagyobb eltéréskor a talált forráspontot előbb az imént említett közelítő értékkel javítjuk, azután kiszámítjuk e javított értékből 273^o hozzáadása útján az abszolút forráspontot és ezt a következő táblázat ama számadatával szorozzuk, amely a vizsgált folyadékhoz chemiai szempontból leghasonlóbb anyagra vonatkozik. Az így kapott szorzatot a pontosabb reductiókor a fönti képletben használt 0·038 érték helyett kell vennünk:¹

víz	0·000100	széndisulfid	0·000129
aethylalkohol	0·000096	aethylenbromid	0·000118
propylalkohol	0·000096	benzol	0·000122
amylalkohol	0·000101	chlorbenzol	0·000122
methyloxalat	0·000111	m.-xylol	0·000124
methylsalicylat	0·000125	brombenzol	0·000123
phtalsavanhydrid	0·000119	terpentinolaj	0·000131
phenol	0·000109	naphtalin	0·000121
anilin	0·000113	diphenylmethan	0·000125

¹ E. Crafts-tól származó eljárás megokolását l. Nernst: Theor. Chemie, 7. kiadás (1913), 65. lap.

aceton	0·000117	bromnaphthalin	0·000119
benzophenon	0·000111	anthracen	0·000110
sulfobenzid	0·000104	triphenylmethan	0·000110
anthrachinon	0·000115	higany	0·000122

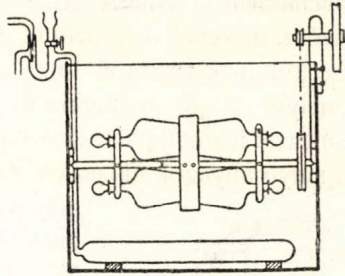
Csökkentett nyomáson a forrás jelensége jóval alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint közönséges nyomáson. Míg pl. a higany 1 atm. nyomáson 357^o-on forr, addig a vízszivattyúval elérhető, kb. 15 mm-nyi nyomáson a forrás hőmérséklete mintegy 200^o és 0·1 mm-nél alacsonyabb nyomáson kb. 155^o. A forrás hőmérsékletének e nagyfokú csökkenése miatt lehetséges nagy molekulásúlyú anyagokat, amelyek magas forráspontjuknál fogva közönséges nyomáson bomlatlanul nem destillálhatók, csökkentett nyomáson olyan hőmérsékleten destillálni, amelyen még chemiai változást nem szenvednek. Miután a nyomásnak 15 mm-ről 0·1 mm-nél kisebb értékre való csökkentésekor a legtöbb nagy molekulásúlyú anyag forráspontja még 80—100^o-kal csökken, újabban különösen a csaknem teljes vacuumban észlelhető jelenségeket tüzetesen tanulmányozták. Krafft vizsgálataiból kitűnt,¹ hogy a nyomás fokozatos csökkentésekor a szokásos módon észlelt forráspont egy határérték felé közeledik; e határérték — a vacuumnak megfelelő forráspont — különböző anyagoknál más és más és azokra éppen úgy jellemző, mint az 1 atm. nyomáson talált érték. A vacuumnak megfelelő forráspont észlelésére a nyomást annyira kell csökkenteni, hogy beforasztott elektrodok között kellő potenciálkülönbséget alkalmazva, kathod-sugarak keletkezzenek, amelyeket az üveg zöld fluorescentiájáról ismerhetünk föl. Feltűnő, hogy az észlelt hőmérséklet a hőmérőt borító gőzréteg magasságával lényegesen és pedig sokkal nagyobb mértékben változik, mint a gőzréteg nehézsége okozta nyomáskülönbségnek megfelelően; így a n. hexadecan (mol. súly 226) forráspontja 65 mm magaságú gőzoszlop esetén (a gőzben lévő hőmérő higanyos edényétől fölfelé számítva) 64^o-nak, 175 mm gőzoszlopnál 82^o-nak, tehát 18^o-kal magasabbnak adódik; a n. dotriacontannál, melynek molekulásúlya (450) igen közelítőleg az előbbinek kétszerese, a megfelelő értékek 202^o, illetőleg 238^o; az emelkedés tehát 36^o. A forráspontnak a gőzoszlop magasságával való változása eszerint az illető anyag molekulásúlyával arányos. A vacuumnak megfelelő forráspontot ennél fogva, hogy határozott értéke legyen, vagy a gőzoszlopnak a vacuummal határos rétegében kell észlelni, vagy a gőzoszlop magasságának ismert befolyása alapján számítás útján erre a rétegre kell vonatkoztatni.²

Oldékonyság. Két anyag elegyítésekor vagy homogen elegyet

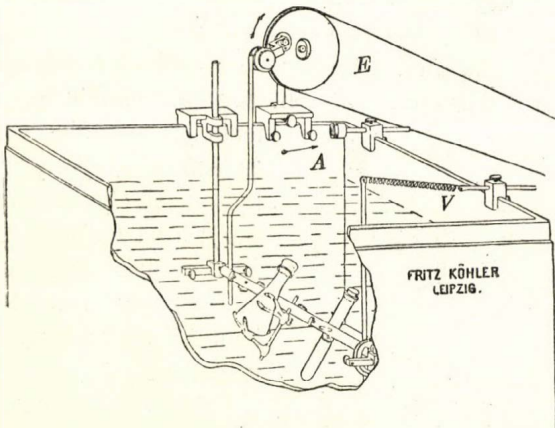
¹ L. Krafft cikkét Stähler, Arbeitsmethoden III. I. kötetében, 421—465. I.

² Meghatározását, valamint a vacuumdestillationál használatos eljárások leírását l. pl. Weyl, Die Methoden der org. Chemie I. kötetében.

kapunk, bármilyen viszonyos mennyiségekből indulunk is ki — az anyagok kölcsönös oldékonysága ez esetben korlátlan, — vagy a kiinduláskor használt mennyiségek viszonyának bizonyos értékétől kezdve két phasisú rendszerhez jutunk, amikor korlátolt oldékonysággal van dolgunk. Ez esetben legalább az egyik phasis mindkét componenst tartalmazza, melyekből kiindultunk; az ilyen phasist oldatnak mondjuk, amelyet a másik, vele egyensúlyban lévő phasisra nézve telítettnek tekintünk. Ha ez utóbbi phasis az egyik tiszta componens, akkor ezt oldott anyagnak, a másik componenst pedig oldószernek nevezzük; az oldat összetételét, valamely conventionális alakban kifejezve, az oldott anyagnak az oldószerben való oldékonysága szabja meg. Ha a heterogen rendszer mindkét phasisa mindkét componenst tartalmazza, akkor kölcsönös oldékonyságról beszélünk; ez esetben mindegyik phasist a másik phasis oldatának tekinthetjük. Kölcsönösen korlátlanul oldható valamennyi gáz, továbbá számos folyadék; a többi esetben túlnyomóan korlátolt oldékonysággal találkozunk.



55. rajz.



56. rajz.

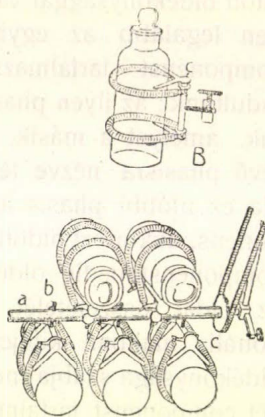
oldószerrel érélyesen összerázzuk. Miután az oldékonyság a hőmérséklettel változik, e műveletet állandó hőmérsékleten, vagyis thermostatban végezzük. Hogy milyen gyorsan következik be az egyensúly, az első sorban az oldandó anyag és az oldószer érintkező felületének nagyságától és a hőmérséklettől, nemkülönben a rázás hevességétől és az oldandó anyag, valamint az oldószer anyagi minőségétől is függ. Az oldandó anyagot nem czélszerű túlságos finom eloszlásban alkalmazni; a részecskék méreteinek bizonyos határon túl való csökkentésekor, pl. ha azok átmérője 0.1 mm -nél kisebb, az oldékonyság a felületi energia növekedése folytán

néhány százalékkal meghaladhatja a durva por alakjában alkalmazott anyag oldékonyságát. Mivel az élénk rázás a telítődést hathatósan előmozdítja, czélszerű azt nem időnként, kézzel, hanem állandóan működő mechanikai berendezéssel, t. i. motorral hajtott, a thermostatban elhelyezett rázószerkezettel eszközölni. Ez utóbbi legegyszerűbb alakjában (55. rajz) lassan forgó tengely, amelyre a jól bedugaszolt, vékony kaucsuklemezzel lekötött palaczkokat erősítjük.¹ Nagyobb



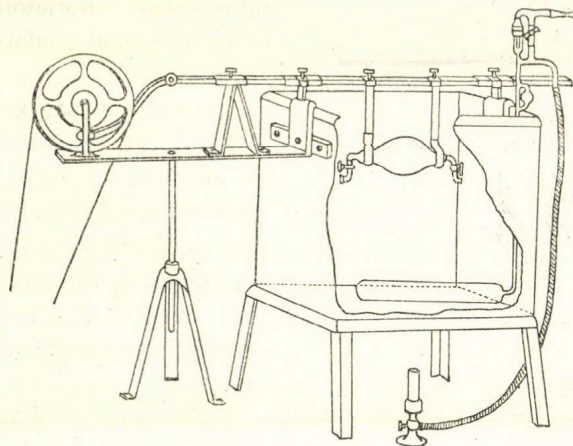
57. rajz.

fajsúlyú anyagok oldásakor czélszerű, ha a tengely lökészerűen ide-oda menő mozgást végez. Az 56. rajzon feltüntetett szerkezetnél e mozgást a tengelyre erősített két rúd közvetíti; az egyikhez kapcsoló V rugó megnyújtásával a másikat az E csigára szerelt excenter addig mozditja ki egy irányban, míg



58. rajz.

a csiga forgása közben e rúd az excenterről lecsúszik; ekkor a tengely lökészerűen bizonyos szöggel elfordul. E folyamat egyenlő időközökben megismétlődik. A palaczkot czélszerűbb az 56. rajznak megfelelően a



59. rajz.

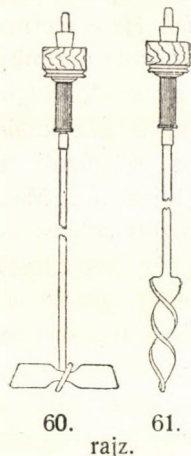
tengelyre merőlegesen és nem azzal párhuzamosan elhelyezni (55. rajz); a palaczkokat az 57. rajznak vagy az 58. rajznak megfelelően erősítjük a forgástengelyre.

Erélyes rázásra használhatjuk az 59. rajzon látható szerkezetet is, mely a kézzel való rázást még jobban utánozza. Az excenterrel hajtott, négyzetes keresztmetszetű rúdra a rázandó edényeket alkalmas csipetűvel erősítjük.

A rázást rázószerszék hűjén, vagy ha a készülék szerkezete azt meg nem engedi, kavarással is helyettesíthetjük. Kavaronak üvegbotot használ-

¹ Noyes, Zeitschr. f. phys. Chemie 9, 606 (1892).

hatunk, melynek vízszintesen meggörbített végét lapos és ferde helyzetű lapáttá alakítjuk. Erélyesebb hatású a 60. és 61. rajzon látható, valamint a Witt-féle kavaró (62. és 63. rajz); ez utóbbi alul, vagy felül nyitott harang, melynek oldalnyílásain a beszívott folyadékot a centri-



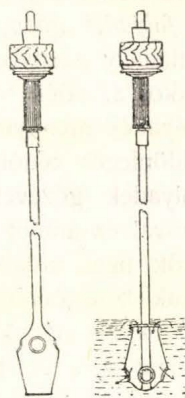
60.

61.

rajz.

fugális erő kihajtja. A kavaró nyele fémcsőben (a rajzon sraffozottan rajzolva), kevésbé czélszerűen üvegcsőben forog;¹ a súrlódást kevés vaselinnel, vagy gépolajjal csökkentjük. A nyél végét parafadugóval a facsigába erősítjük, amely a hajtózsínór befogására való. A motor nagy fordulatszáma miatt többnyire lassító áttételt kell alkalmaznunk, vagy a motor járását megfelelő ellenállás bekapcsolásával lassítjuk.²

A rázást, vagy kavarást addig folytatjuk, míg az oldási egyensúly létrejött. Eczélből időnként az alább rész-



62.

63.

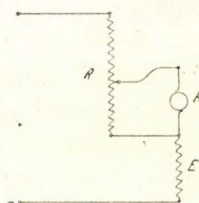
rajz.

letezendő módon meg kell vizsgálnunk, hogy az oldat összetétele még változik-e, vagy sem; az oldatot csak ez utóbbi esetben tekintjük telítettnek. Az egyensúly egyes esetekben csak nagyon renyhén áll be; megeshetik, hogy napok szükségesek e célra. Nagy belső surlódású oldószerek (tömény kénsav, glicerin stb.) csak igen lassan telítődnek. Ilyenkor, de más esetben is biztosabb az egyensúlyt két oldalról megközelíteni, például oly módon, hogy túltelített oldatot is előállítunk (oly hőmérsékleten való közelítő telítés útján, amelynek nagyobb oldékonyság felel meg) és azt a thermostatban mindaddig rázzuk, míg összetétele az oldott anyag fölöslegének kikristályosodása közben állandósult. Az oldékonyság így kapott értékének az előbbi eljárás szerint találttal egyeznie kell.

Folyadék és gáz egyensúlya. Folyadéknak gázzal való összerázásakor

¹ A súrlódást ez esetben a 128. lapon leírt fogás alkalmazásával csökkenthetjük.

² A motor fordulatszámának csökkentésére B a r k h a u s e n (Phys. Zeitschr. 13, 1131 [1912]) a következő eljárást ajánlja: Ha, mint rendszeren, főáramkörű motorral, azaz olyannal van dolgunk, amelyben az elektromágnes E és az armatura (a forgó dob) A egymás után vannak kapcsolva, akkor az áramkörbe a 64. rajznak megfelelően olyan R ellenállást kapcsolunk, melynek változtatható része az armaturával parallel kapcsolható. Az R ellenállás értékét a $\frac{\text{kapocsfeszültség}}{\text{max. áramerősség}}$ hányados szabja meg, tehát pl. 110 voltos motornál, mely 0.7 A max. árammal használható, az alkalmazandó ellenállás 160 ohm. Az A -val parallel kapcsolt ellenállás csökkentésével a fordulatszám is jól szabályozhatóan csökken, míg a szokásos eljárásnál a motor, járásának lassításakor, könnyen megáll.



64. rajz.

két phasisunk van, amelynek mindegyike mindkét componenst tartalmazza, azaz látszólag kölcsönös oldékonysággal van dolgunk. A *cseppfolyós phasisnak a gázban való oldékonysága* azonban gyakorlati szempontból elhanyagolható; ez következik Dalton törvényéből, melynek értelmében *a folyadékból gázzal töltött térben is annyi párolog, amennyi a folyadék gőznyomásának az illető hőmérsékleten megfelel.* Ha e szerint valamely edénybe zárt b nyomású gázba p tensiójú folyadékot viszünk, akkor az edényben a nyomás $b + p$ -re emelkedik.¹ Minthogy az elpárolgó folyadék mennyisége a gáz anyagi minőségétől független, a gázoknak különleges oldóképességet nem tulajdoníthatunk; vagyis a gázok a folyadék gőzével szemben úgy viselkednek, mint a léghijas tér. Más szóval ez annyit tesz, hogy a gáz és a gőz molekulái között cohaesioerők nem működnek. Dalton törvényét a gáztörvényhez hasonlóan csak határtörvénynek kell tekintenünk, a melytől a valódi gázok és gőzök kis mértékben eltérnek. Pontos méréseknél ez eltérések figyelembe veendőek; a víz tensiója pl. Winkler Lajos kísérletei szerint 1 atm. nyomású gázzal töltött térben körülbelül 10%-kal kisebb, mint léghijas térben.² Dalton törvényén alapszik a folyadékok tensiójának egyik meghatározásmódja is, amely abban áll, hogy a folyadékon ismert térfogatú gázt (pl. ismert erősségű elektromos árammal fejlesztett hidrogén-gázt) vezetünk át és a folyadék súlyvesztését határozzuk meg. Ehhez hasonló eljárással oldat és tiszta oldószer tensiójának különbségét is meghatározhatjuk.

A gáznak a folyós phasisban való oldékonysága a folyadék és a gáz anyagi minőségén kívül a hőmérséklettől és a nyomástól függ; *kevésé oldható gázok* az esetben, ha molekulasúlyuk oldott állapotban és gázállapotban azonos, *nyomásukkal arányosan oldódnak* (Henry törvénye). E törvény alapján adott nyomású gáz észlelt oldékonyságából a tetszésszerinti nyomásnak megfelelő oldékonyságot kiszámíthatjuk. A gáz oldékonyságát rendszerint úgy fejezzük ki, hogy absorptioefficiensét adjuk meg. Valamely gáznak *absorptioefficiense* t^0 -on Bunsen szerint az a gázmennyiség, normál, azaz 0^0 -ra és 760 mm nyomásra reducált köbcentiméterekben kifejezve, amelyet 1 cm^3 -nyi folyadék old, ha az t^0 -on az 1 atm. nyomású gázzal egyensúlyban van. Ostwald szerint a gáz *oldékonyságán* a folyós phasisban oldott és a gázalakú phasisban foglalt gáz koncentrációjának (a térfogategységben foglalt mennyiségének)

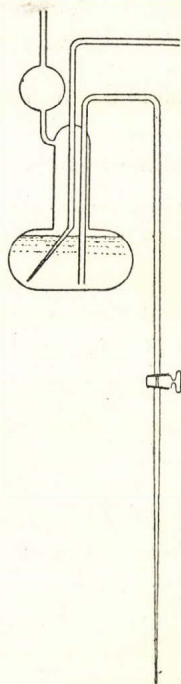
¹ Ez egyszerű összefüggés csak akkor érvényes, ha a gáz a folyadékban kevésé oldódik; ellenkező esetben az oldott gáz a folyadék tensióját Raoult törvénye értelmében csökkenti.

² Math. és természettud. Értesítő 24, 82 (1906). Az eltérés Galizyn szerint [l. Chwolson, Lehrb. d. Physik III. 771 (1905)] az edény alakjától függ és csak csőalakú, nagy felületű edénynél számottevő.

viszonyát értjük; az így definiált oldékonyság (s) a Bunsen-féle absorptioefficienssel (a) következő módon függ össze:

$$s = a \left(1 + \frac{1}{273} t \right).$$

A nehezen sűrűsíthető gázok absorptioefficiense többnyire kicsiny értékű és a hőmérséklet emelkedésével lassan csökken.¹ Az oldott gáz abszolút mennyisége az absorptioefficienssel és a gáz (partialis) nyomásával arányos; ez utóbbinak értéke, ha valamely folyadékot állandó, összesen 1 atm.-nyi külső nyomáson gázzal telítünk, a hőmérséklettől függ. A folyadék tensziója ugyanis a hőmérséklet emelkedésével gyorsan növekszik, ennek megfelelően a gáz partialis nyomása és vele arányosan az oldott gáz mennyisége is csökken, a forráspont hőmérsékletén pedig, amelyen a folyadék tensziója az összes külső nyomással egyenlővé válik, elenyésző lesz. Forralással tehát az oldott gázt a folyadékból kiűzhetjük. Nagy oldékonyságú, többnyire chemiai változás közben oldódó gázoknál (pl. a vízben oldott haloidsavaknál) ez eljárás nem vezet mindig célhoz; így esetben H e n r y törvényének érvényessége is megszűnik.



65. rajz.

Gázelegyek cseppfolyós oldószerekkel szemben úgy viselkednek, hogy *minden egyes gáz absorptioefficiensének és partialis nyomásának megfelelően oldódik* (H e n r y-Dalton törv.). Ha tehát a gázelegy valamelyik alkotórészének absorptioefficiensét és partialis nyomását ismerjük, akkor annak oldott mennyiségét is kiszámíthatjuk.

Gázok oldékonyságának meghatározására különböző módon járunk el aszerint, amint kevésbé, vagy jól oldódó, reakcióra képes, vagy chemiailag indifferent gázzal van dolgunk. Analytikai úton meghatározható gázok, pl. kénhydrogen, chlor stb. oldékonyságát W i n k l e r L a j o s szerint úgy határozzuk meg,² hogy az oldószert a thermostatban elhelyezett, lapos mosópalaczkhoz hasonló edényben (65. rajz) a gázzal telítjük. A gázt a kihúzott végű középső csövön vezetjük be; az edényt aközben, miközben a gáz apró buborékokra szétoszolva, a folyadékon átbuborékol, az egyensúly gyorsabb beálltának előmozdítására hébercsövénél megfogva, heves ide-odamozgatással rázogatójuk. Mintegy 1 órás telítés után az alább leírt módon a folyadék egy részletében meghatározzuk az oldott gáz mennyiségét, majd a telítést folytatva, időnként (negyed, vagy fél óránként)

¹ E csökkenés Winkler Lajos szerint az oldószer belső surlódásának csökkenésére vezethető vissza, mely az absorptioefficiens csökkenésével törvényszerűen összefügg. L. Math. és természettud. Értesítő 24, 78 (1906).

² Math. és természettud. Értesítő 25, 86 (1907).

ezt az eljárást megismételjük, hogy az egyensúly bekövetkezéséről meggyőződünk. Telítés közben a barometerállást, valamint a mosópalaczkban lévő folyadékoszlop magasságát leolvassuk; utóbbit higanyra átszámítjuk és ez érték felét¹ a barometerálláshoz hozzáadjuk. Ez összeg az a nyomás, amelyen a telítés történt; ha ebből a folyadék tenzióját levonjuk, a gáz nyomását kapjuk meg. Legyen ennek értéke p , akkor, ha az oldat 1 cm^3 -ében analitikai úton m millimol² oldott gázt találtunk, a 760 mm nyomású gáznak $m \frac{760}{p}$ millimol, vagy — egy millimol cm^3 -ekben kifejezett térfogatát V_m -mel jelölve — $m \frac{760}{p} V_m \text{ cm}^3$ oldott gáz felel meg. Ez utóbbi érték a keresett absorptioefficiens.

A megelemezendő oldatot nem szabad az edényből egyszerűen kipipettáznunk, mert gáztartalma eközben megváltoznék, hanem közvetlenül fölös mennyiségű olyan oldatba (kénhydrogen meghatározásakor pl. $\frac{1}{10}$ n. ezüstnitrát-oldatba, chlor esetében kaliumjodid oldatába stb.) bocsátjuk, amely a gázt chemiailag megköti. Eczélra való a telítőedény csapos csöve, amelyet kezdettől fogva a telítendő folyadékkal teleszívunk. Próbavételkor a csőben lévő, esetleg nem telített folyadék kiöblítésére az első folyadékrészletet elöntjük. Az elemzéshez szükséges kémilőszert megfelelő palaczkba mérjük s miután súlyát meghatároztuk, a csapos cső kihúzott végét az oldatba mártva, a telítő edényből kellő mennyiségű folyadékot kibocsátunk, majd a palaczk súlyát újból megmérjük; a két súlymérés különbsége a használt oldat mennyisége.

Az oxygen oldékonysága is Winkler Lajos szerint analitikai úton egyszerűen és szabatosan határozható meg.³

Aránylag jól oldódó gáznak nem illékony, vagy olyan oldószerben való oldékonyságát, melynek gőzét valamely absorbeáló anyaggal (pl. a vizét calciumchloriddal) visszatarthatjuk, közvetlen súlymérés útján is meghatározhatjuk. Evégből calibrált és csapos gázvezető csövekkel ellátott mosópalaczkot⁴ a telítendő folyadékkal csaknem színig megtöltünk és ennek, valamint egy utána kapcsolandó szárítócsőnek a súlyát pontosan meghatározzuk. A szárított gázzal való telítés után a kettőt (a szárítócsövet a benne lévő gáznak szárított levegővel való kihajtása

¹ E correctio [l. Winkler Lajos: Math. és természettud. Értesítő 7, 325 (1889) és 25, 95 (1907)] kissé bizonytalan, ezért arra kell törekednünk, hogy az lehetőleg kicsiny legyen, amit lapos és széles edény alkalmazásával érünk el.

² O s t w a l d ajánlatára a gramm-molekulasúlynyi mennyiséget röviden *mol*-nak, a milligramm-molekulasúlyt tehát millimolnak nevezzük.

³ Math. és természettud. Értesítő 7, 323 (1889).

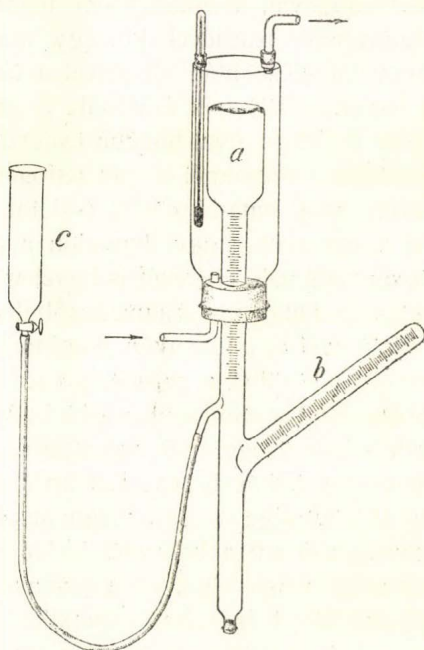
⁴ Az eljárás részletesebb leírását l. Winkler Lajos „A gázok oldhatósága vízben“ cz. értekezésében, Math. és természettud. Értesítő 25, 93 (1907).

után) újból megmérjük; a súlyszaporodás, a folyadék fölötti térben lévő gáz és az első méréskor ott volt levegő súlykülönbségével helyesbítve, az absorbeált gáznak felel meg. Pontos mérés esetén a folyadék eredeti levegőtartalmát is tekintetbe kell vennünk.

Analytikai úton meg nem határozható, kevésbé oldódó gázok absorptioefficiensét a levegőtől mentes folyadékkal való összerázáskor eltűnő gáztérfogát közvetlen mérése útján határozzuk meg. Az absorptioefficiens meghatározásmódja az előfordulható hibaforrások gondos figyelembevételét igényli. Igen szabatos eljárást ír le Winkler Lajos,¹ aki a fontosabb gázok nagyobb sorozatát absorptio szempontjából alaposan tanulmányozta. Az absorptioefficiensnek nem az elérhető legnagyobb, de a legtöbb célra elegendő pontossággal való meghatározására alkalmas a következő, szintén Winkler Lajos-tól származó készülék, amely aránylag egyszerű és amelyet — noha eddig közölve nincsen — szerzője engedélyével itt ismertetek.

Az absorptiometer 10—20 mm átmérőjű cső, amely felül 100 cm³ térfogatú edényben (*a*) végződik (66. rajz) és amelyre alkalmas méretű, oldalcső (*b*) van forrasztva. Úgy az oldalcsőre, mint az *a* edény folytatását alkotó csőre osztályzatot maratunk.

Az *a* edényt és a folytatását alkotó csövet, úgyisint a *b* csövet higanynyal pontosan calibráljuk (27. l.), czélszerűen, még mielőtt az oldalcsövet hozzáforsztjuk. Az absorptiometert, miután oldalcsővét az oldószer egy csöppjével megnedvesítettük, száraz higanynyal megtöltjük, a cső falához itt-ott tapadó levegőbuborékokat nagyobb buborékkal a készülék megfelelő mozgatása közben összegyűjtven, gondosan eltávolítjuk, azután — nyílásával lefelé — higanyt tartalmazó kádba vagy mélyebb porcellánmozsárba ferdére állítjuk, úgy, hogy a *b* oldalcső nagyjában vízszintes állású legyen. E helyzetben a 112. lapon ismertetett eljárással megfelelő méretű retortából az osztályzatig levegőtől mentes folyadékot destillálunk az *a* edénybe. A készüléket függő-



66. rajz.

¹ Math. és természettud. Értesítő 9, 75 (1891).

leges helyzetbe hozva, most a folyadék térfogatát ama hőmérsékleti határok között megállapítjuk, amelyek között absorptiókísérletet kívánunk végezni. A folyadék térfogatának észlelése után a készülék helyzetét úgy változtatjuk meg, hogy a b oldalcső függőleges legyen és a vizsgálandó száraz gázt vagy közvetlenül a fejlesztőből, vagy gazometerből buborékonként az absorptiometerbe vezetjük, majd térfogatát a b mérőcsőben meghatározzuk. Eczélből a c higanytartó edény higanyának szintjét — miután az absorptiometer alsó nyílását puha és jól záró parafadugóval, természetesen higany alatt, elzártuk — a b mérőcső higanyának szintjével kb. egy magasságba hozzuk és a hőmérséklet kiegyenlítődése után távcsővel a térfogatot és a hőmérsékletet, továbbá a barometerállást is észleljük. A gáz térfogatának észlelésekor a b oldalcsőre átfúrt dugóval bővebb üvegedényt illesztünk, amelybe vizet öntünk. Szabatos méréseknél a gáz térfogatát is célszerű a nyomás és hőmérséklet ama határai között észlelni, amelyek között az absorptiókísérleteket végezzük, hogy ilymódon a gáztörvénytől és a tensiónak Dalton törvényétől való eltérését is figyelembe vehessük. A gáz térfogatának meghatározása után a gázt a mérőcsőből az absorptiometer helyzetének megváltoztatásával az a edénybe bocsátjuk. Az a edényt alkalmas üvegedénnyel vesszük körül (l. a rajzot) és ezen a kívánt hőmérsékletre beállított thermostat vizét áramoltatjuk át (43. l.) A készüléket állványba fogva és a higanytartó edény üvegcsapját zárva tartva, addig rázogatójuk, míg az absorptioegyensúly bekövetkezik. Ezt arról vesszük észre, hogy a higanyfelületek szintkülönbsége a csap megnyitásakor már nem változik meg. A higanymenicusnak ezt a helyzetét leolvassuk, továbbá lemérjük a fölötte álló vízoszlop magasságát és a higanyszintkülönbséget, egyúttal észleljük a hőmérsékletet és a barometerállást is.

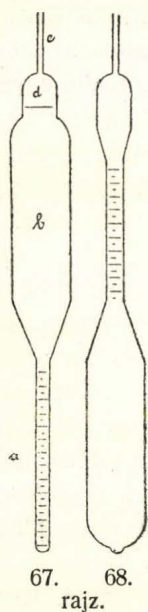
A leirt eljárás arra az esetre vonatkozik, ha a gáz a folyadékban aránylag kevésbé oldódik. Ellenkező esetben a gázt töltjük (száraz vagy nedves állapotban) az a edénybe, a folyadékot pedig a b mérőcsőbe és a folyadék alkalmasan megválasztott részletét, illetőleg részleteit bocsátjuk be az a edénybe. Ilyenkor a b mérőcsőben észlelt kezdeti és végső folyadékterfogat között lévő különbség megadja az absorbeáló folyadék térfogatát.

Az észlelt adatokból a gáz absorptioefficiensét a következő módon számítjuk ki:

Ha a folyadék térfogatát az absorbeáló folyadék és az absorbeálatlanul visszamaradt gáz észlelt együttes térfogatából levonjuk, megkapjuk a visszamaradt gáz térfogatát. E térfogatot a tensio figyelembevételével a 67. lapon adott utasítás szerint 0° -ra és 760 mm -re reducáljuk és e reducált térfogatot a kísérlet megkezdésekor lemért gáz normális térfogatából levonjuk; a különbség az absorbeált gáz térfogata. Ez

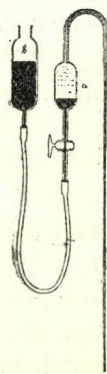
értékből és az absorptiókor visszamaradt gáz nyomásának értékéből Henry törvénye alapján kiszámítjuk azt a térfogatot, amely 1 atm. nyomású száraz gáz alkalmazásakor oldódott volna; ez utóbbi értéket az absorbeáló folyadék térfogatával elosztva, megkapjuk a keresett absorptio-coefficientst.

Cseppfolyós phasisok egyensúlya. Ha két nem minden arányban elegyíthető folyadékot egymással hevesen összerázunk, akkor a benső



67. 68.
rajz.

érintkezésnek megfelelően többnyire gyorsan áll be a két phasis között az egyensúly és a nyugodt állapot elkülönülő rétegek egymásnak telített oldatai. Ez oldatok összetételét csak kivételesen állapíthatjuk meg chemiai analysis útján; az oldékonyság meghatározásának általánosabb módja abban áll, hogy ismert és nagyobb mennyiségű oldószert mért térfogatú oldandó folyadékkal összerázunk és az utóbbinak térfogatváltozását határozzuk meg. E célra alkalmas készüléket tüntet fel a 67. és 68. rajz;¹ az előbbi az oldószernél nagyobb, az utóbbi annál kisebb faj súlyú folyadék oldékonyságának meghatározására való. A készülék mintegy 150—200 cm³ űrtartalmú, calibrált edény, amely alul, illetőleg felül 5—7 mm belső átmérőjű, mm osztályzattal ellátott és szintén calibrált csőben végződik. A készüléket a bővebb edény felső részén lévő jelig ismert mennyiségű oldószerral töltjük meg, majd a 69. rajzon látható pipettával



69. rajz.

az oldószert alá, illetőleg fölé az oldandó folyadékot rétegezzük és végül a felső szűk csövet leforrasztjuk. Az edényt azután thermostatba helyezük és az oldandó folyadék térfogatának leolvasása után alkalmas zárószerezettel huzamosabb ideig rázzuk; a két folyadék benső elegyedését a készülékben maradt levegő lényegesen megkönnyíti. A rázás beszüntetése után az oldandó folyadék megmaradt részét gondosan az osztályozott szűk csőbe gyűjtjük és térfogatát újból leolvassuk. Ez eljárást mindaddig ismételjük, míg a folyadék térfogata többé már nem változik. A térfogatváltozásból és a folyadék sűrűségéből az oldott folyadék súlyát kiszámíthatjuk; illékony folyadékoknál ez értéket még a rázás után gőz-

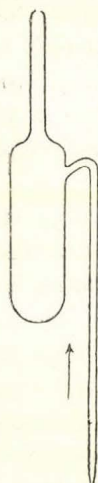
¹ V. ö. Rex Sándor: Illó folyadékok oldékonysága vízben. Math. és természettud. Értesítő 24, 90 (1906) és Rayman János: Esterek és aetherek oldékonysága vízben. Bölcsészettudományi értekezés. Budapest, 1906. cz. dolgozatait, amelyekben az eljárás részletesebb leírása is megtalálható.

alakban jelenlévő mennyiséggel javítjuk. Ha az oldandó folyadék az oldószerből is lényegesebb mennyiséget old, akkor a visszamaradt folyadék térfogatát ilyen értelemben helyesbíteniünk kell. Evégből az oldandó folyadék oldóképességét, illetőleg az ennek megfelelő térfogatnövekedést különkísérletben, az oldószer csekély fölöslegével való összerázás útján közelítőleg meghatározzuk és a tulajdonképpeni kísérletnél az ennek a javításnak csak közelítő ismeretéből származó hibát oly módon csökkentjük, hogy az oldandó folyadékból lehetőleg csekély fölösleget alkalmazunk.

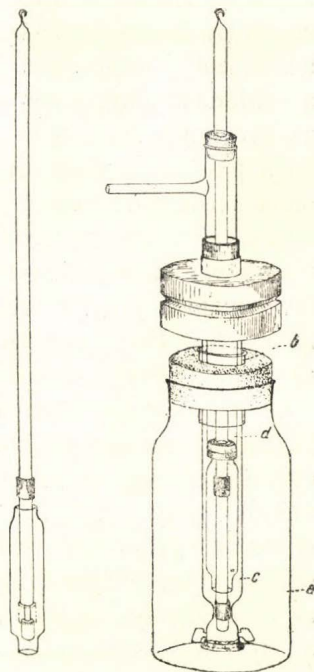
Szilárd anyagok és folyadékok egyensúlya. Ez a gyakorlati szempontból legfontosabb, a szilárd phasis oldékonyságának megfelelő egyensúly akkor is, ha a szilárd testet finom por alakjában alkalmazzuk és az oldószer és az oldandó anyag kellő érintkezéséről gondoskodunk, többnyire csak huzamosabb idő múltán következik be. Az eljárás maga egyszerű; jól záró üveg-, vagy célszerűbben kaucsukdugós palaczkot az oldószerrel és a fölös mennyiségű, finom porrá tört szilárd anyaggal annyira megtöltünk, hogy benne levegő is maradjon; a dugót vékony kaucsuklemezsel jól lekötjük és a palaczkot rázókészülékkel a thermostatban huzamosabb ideig rázzuk. Ez eljárás különösen abban az esetben előnyös, ha a meghatározások egész sorozatát kell végeznünk, mert a rázókészülékre egyidejűleg több palaczkot is erősíthetünk. Ha csak egy anyag oldékonyságát kell különböző, vagy olyan magas hőmérsékleten meghatározni, amelyen a rázókészülék használata kényelmetlen, akkor kis motorral, vagy turbinával hajtott kavartót alkalmazunk és a telítést alkalmas fürdőben elhelyezett edényben végezzük.

A folyadékból időnkint próbát veszünk (l. alább) és annak összetételét megvizsgáljuk; az oldatot csak akkor tekintjük telítettnek, ha töménysége már huzamosabb rázáskor, vagy kavaráskor sem változik. Célszerű, mint azt már fentebb említettük, az egyensúlyt két oldalról megközelíteni, oly módon pl., hogy egyszer alacsonyabb, másszor magasabb hőmérsékleten telített oldatból indulunk ki. A telített oldat összetételének meghatározására a zavaros folyadékban lebegő szilárd részecskéket, anélkül, hogy a palaczkot a thermostatból kivennők, hagyjuk leüledni, majd pipettával, melynek végére kaucsukcsővel a folyadék megszűrése céljából gyapotot, vagy üveggyapotot tartalmazó kis csövecskét illesztünk, vagy melynek végét néhány réteg finom selyemszövettel lekötöttük, a szükséges oldatmennyiséget kivéven, ezt a szűrő eltávolítása után lemért edénybe bocsátjuk. Ha attól kell tartanunk, hogy e művelet közben az oldott anyag egy része kikristályosodik, akkor az oldatot az Ostwald ajánlotta pipettával (70. rajz) vesszük ki és abban mérjük. Magasabb hőmérsékleten telített oldatok felszívásakor párolgás folytán veszteség jöhet létre; e hibaforrás elkerülésére az oldatot előzetesen mért és kiszivattyúzott csapos edénykébe szívatjuk be. Ha

egyidejűleg az oldat sűrűségét is meg kell határoznunk, akkor a térfogat leolvasását a thermostatban kell végeznünk. Ez esetben az oldékonyság meghatározására a következő készüléket használhatjuk (71. rajz). A bő nyakú *a* palaczk átfúrt dűgójába rövid üvegcső *b* van erősítve, amelyben *c* csövet az arra szerelt csiga révén forgathatjuk. E csőre alul két ferde lapátot alkotó üvegbotdarabka van forrasztva, úgy, hogy az egyúttal mint kavarázó működik. A *c* csőben pipetta van elhelyezve, mely a baloldali rajzon külön is látható. Ez kb. 4 cm^3 -es (a vizsgálandó oldat töménysége szerint esetleg más térfogatú) csőalakú edény, melynek nyakbőssége olyan, hogy az üvegbotnak két, kaucsukcsőgyűrűvel fődött része azon nedves állapotban könnyen keresztülfér, de azért a felső és alsó nyílást a megfelelő helyzetben teljesen elzárja. Hogy e kaucsukcsőgyűrűk az üvegboton el ne csúszhassanak, az üvegbotot a megfelelő helyeken megvékonyítjuk. Evégből az üvegbot felületét, a mélyítendő részek kivételével, viasszal bevonjuk, majd töményebb folypátsavoldatba mártjuk, mindaddig, míg az üvegbot átmérője kb. 1 mm -el kisebbedett. A viaszréteg eltávolítása után a lemaratott rész széleit ter-



70. rajz.



71. rajz.

pentinolajjal megnedvesített három-élű finom reszelővel megjavítjuk, míg a reá húzott kaucsukgyűrű a mélyített részben a rajznak megfelelően helyezkedik el. Ha az így elkészített pipettát folyadékba mártjuk és — miután az a folyadékkal megtelt — az üvegbotot annyira felhúzzuk, hogy a felső kaucsukgyűrű külső széle a pipetta felső szélének síkjába essék, akkor ilyen módon kb. 1 mm^3 pontossággal reproducálható folyadéktérfogatot határoltunk el.

A pipettát felső nyakára húzott kaucsukcsődarabkával hosszabb *d* csőbe illesztjük, amelynek felül kis oldalcsőve van, s amely, ugyancsak kaucsukcsővel, a *c* csőbe van (a rajznak megfelelően) helyezve. A *d* csövet felül átfúrt parafadűgővel zárjuk el, melynek furatában a pipetta üvegbotját föl- és letolhatjuk. A *c* cső alul a pipetta nyakbősségének megfelelően meg van szűkítve, úgy, hogy a pipetta letolt üvegbotja a nyílást elzárja; a rajzon ez az állapot van föltüntetve. A *c* cső a megsűkített

rész alatt kis haranggá szélesedik, melynek nyílását finom selyemszövet többszörös rétegével lekötjük.

A készüléket üresen, a rajznak megfelelően összeállítjuk; azután a palaczkot alkalmas állványba fogva, nyakáig a thermostatba helyezzük és az oldószer, valamint az oldandó anyag betöltése után a motorral összekapcsoljuk.¹ Minthogy a motor hajtószinójának egyoldalú húzása folytán a kavará az üvegcsőben rendszerint nagy súrlódással forog, az egyoldalú húzás ellensúlyozására a csigánál magasabb helyzetben kifesztett húrral a forgó részt gyengén az ellenkező irány felé nyomjuk, miáltal a súrlódást lényegesen csökkentjük. Telítés után a motort megállítjuk, az üvegbotot kissé felhúzzuk, hogy az oldat a *c* csőbe hatolhasson és ha a pipetta ilyenkor magától meg nem telik, a folyadékot a *d* cső felső oldalcsövén való szívás útján a pipettába szívjuk, majd az üvegbot felhúzásával a pipettát elzárjuk. Azután *d* csövet a pipettával kiemeljük és a *d* csövet, valamint a pipetta felső nyakára húzott kaucsukcsövet eltávolítva, majd a pipettát vízzel leöblítve és szárazra törülve, súlyát meghatározzuk. Ha a pipettát előzőleg vízzel calibráltuk, akkor a sűrűséget ez adatból kiszámíthatjuk.

Az oldat összetételét az oldott anyag kémiai természetétől függően, különböző módon határozhatjuk meg. Legkényelmesebb a titrimetriás eljárás; esetleg az oldatot bepárolgatjuk és a kiszáritott maradékot mérjük, vagy a gravimetriás analysis módszereit alkalmazzuk. Ha ez eljárások egyike sem vezet célhoz, akkor az oldat valamely fizikai sajátosságát használjuk az oldott anyag meghatározására. Ilyennek elsősorban az oldat fajsúlya vagy annak törésmutatója kínálkozik, mint olyan sajátosság, amelyet igen szabatosan mérhetünk és amelynek az oldat töménységétől való függését tapasztalati úton könnyen megállapíthatjuk. Eczélből a componensek közvetlen mérése útján a pontosan ismert összetételű oldatokból sorozatot állítunk elő, azok mindegyikének említett fizikai sajátosságát meghatározzuk és ezt, pl. a fajsúlyt, *mm*-papiroson abscissának, az oldat koncentrációját pedig ordinátának viszzük föl. Az ordináták felső végpontjait görbével összekötjük; ha valamely ismeretlen összetételű oldat fajsúlyát meghatároztuk, e görbének ama pontját keressük, amelynek abscissája ez értékkel egyenlő; az ehhez tartozó ordináta adja a keresett töménységet.² E módszer alkalmazásakor a vizsgálandó

¹ L. a 119. I. lábjegyzetét.

² A leirthez hasonló eljárást *interpolationnak* mondjuk, ha a keresett érték a kísérletileg megállapított szélső értékek közé esik. Az interpolatio azon a föltevésen alapszik, hogy a meghatározandó mennyiség az említett szélső értékek között folytonosan és törvényszerűen változik. Az interpolatiót grafikailag, vagy számítás útján végezhetjük. A grafikai ábrázolásban a főntebbi föltevés jogosultsága abban nyilvánul, hogy a vizsgálandó mennyiség változását feltüntető görbének discontinuitása (hirtelen

telített oldatot ismert mennyiségű oldószerezrel előzőleg annyira föl kell higitanunk, hogy töménysége azon határok közé essék, amelyek között annak összefüggése az illető physikai sajátsággal a kísérleti meghatározások alapján ismeretes. Az oldat elektromos vezetőképessége, természetesen csak elektrolytoknál, szintén használható eczélra; e sajátság különösen kevésé oldható sók vizsgálatakor értékes, mert igen nagy higitású oldaton is még nagy pontossággal mérhető. Kevésé oldódó csapadékok oldékonyságát ez úton határozhatjuk meg (l. az elektromos vezetőképességről szóló fejezetet).

A telített oldat összetételét, vagyis a szilárd phasis oldékonyságát különböző módon szokás kifejezni. Megadhatjuk az *oldat* 100 *g*-jában foglalt anyagmennyiséget, az oldat százalékos tartalmát; az oldott anyag

irányváltozása és egyéb szabálytalansága) nincsen. A görbe alakját annál jobban ismerjük, mennél több pontját határoztuk meg kísérletileg. Minden kísérleti meghatározás kisebb, vagy nagyobb mértékben hibás lévén, ha a talált pontokon lehetőleg szabályos lefutású görbét fektetünk át, elkerülhetetlen, hogy a kísérletileg meghatározott pontok közül egyesek a görbén kívül ne essenek. A görbe kihúzásakor arra törekszünk, hogy az ne a görbének csak egyik oldalán, hanem lehetőleg egyforma mértékben annak mindkét oldalán következzenek be, mert már eleve is valószínű, hogy a kísérleti hibákat ugyanannyiszor követtük el az egyik, mint az ellenkező értelemben. E grafikai eljárásnak egyszerűsége mellett nagy előnye az, hogy a szem a görbe szabálytalanságaival szemben igen érzékeny lévén, az elkövetett kísérleti hibák könnyen felismerhetők és az említett módon javarészt ki is küszöbölhetők. A számítás útján való interpolatio azon alapszik, hogy az az ismeretlen törvényszerű kapcsolat, amely két mennyiség, *x* és *y* között fönnáll és amelyet általánosságban $y = f(x)$ alakban írhatunk, hol $f(x)$ az *x*-nek közelebről nem ismert függvénye, bizonyos határokon belül tetszésszerinti megközelítéssel a következő egyenletek egyikével

$$\begin{aligned} y &= a + b x \\ y &= a + b x + c x^2 \\ y &= a + b x + c x^2 + d x^3 \end{aligned}$$

stb. is kifejezhető, mely egyenletekben *a*, *b*, *c* stb. a kísérleti adatokból kiszámítható állandók. Miután az egyenletek, ha *x*-et abscissának, *y*-t ordinátának választjuk, első-, másod-, vagy harmadfokú görbéknek felelnek meg, ez annyit jelent, hogy valamely tetszésszerinti görbének véges (esetleg kicsiny) darabja tetszésszerinti megközelítéssel első-, másod-, vagy harmadfokú görbének tekinthető. Ha tehát az *x* (főnti példánkban a fajsúly) néhány értékéhez tartozó *y* értékeket (az azokhoz tartozó koncentrációkat) ismerjük, oly első-, másod-, vagy magasabbfokú egyenletet kell felállítanunk, amely adott határok között tetszésszerint választható *x* értékhez helyes *y* értéket szolgáltat, más szóval, az *a*, *b*, *c* stb. értékei úgy határozandók meg, hogy a felállítandó egyenlet e követelményeknek megfeleljen. Az eljárás részleteit a következő példából érthetjük meg.

A feladat legyen különböző töménységű kaliumchlorid-oldatok százalékos kaliumchlorid-tartalmát *p* (a 100 *g* oldatban foglalt kaliumchlorid mennyiségét) ez oldatoknak 18°-on mért fajsúlyából (*s*) kiszámítani. A felállítandó egyenlettől megkivánjuk, hogy az a keresett koncentrációt $p = 0$ és $p = 20\%$ határok között 1% pontossággal adja meg.

mennyiségét az *oldószer* 100 g-jára is vonatkoztathatjuk, vagy az oldékonyság mértékéül az 1 g anyag oldására szükséges oldószermennyiséget tekinthetjük. Néha nem az oldat, vagy az oldószer adott *súlymennyiségében*, hanem annak adott *térfogatában*, pl. 1000 cm³-ében foglalt anyagmennyiséget adják meg. Az így definiált oldékonyságnak az előbbire való átszámítása csak az oldat, illetőleg az oldószer sűrűségének ismerete alapján lehetséges. Valamennyi felsorolt esetben az oldott anyag és az oldószer mennyiségét molokban (*g*-molekulasúlyokban) is fejezhetjük ki. Kristályvíztartalmú sók oldékonyságának mértékéül gyakran az oldatban foglalt víztől mentes só mennyiségét használják. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagynunk, hogy a szilárd phasis, melynek oldási egyensúlyára az adat vonatkozik, ez esetben nem a víztől mentes só, hanem

A *p* és *s* között lehetséges legegyszerűbb kapcsolatot a

$$p = a + b s$$

lineáris egyenlet fejezi ki, amely két állandót tartalmaz. Ezeknek kiszámítására két egyenlet szükséges, melyeket a *p* és *s* két összetartozó értéke szolgáltat. Ilyeneknek választjuk a

$$p = 0, \quad s = 0.9986 \text{ és}$$

$$p = 20, \quad s = 1.1335$$

értékeket, melyek a fentebbi egyenletbe behelyettesítve, a

$$0 = a + b \cdot 0.9986 \text{ és}$$

$$20 = a + b \cdot 1.1335$$

egyenletet szolgáltatják. Az első egyenletet a másodikból levonva, lesz

$$20 = b \cdot 0.1349, \text{ vagy } b = 148.26$$

és az első egyenletből

$$a = -148.03,$$

úgy, hogy a keresett egyenlet

$$p = -148.03 + 148.26 s.$$

Ha ezzel az egyenlettel pl. egy *s* = 1.0638 fajsúlyú oldat kaliumchlorid-tartalmát kiszámítjuk, akkor az

$$p = -148.03 + 148.26 \cdot 1.0638 = 9.67$$

értékűnek adódik, míg a közvetlen kísérlet útján talált érték *p* = 10. Az egyenletből számított érték tehát a kísérletileg találttól 3.3%-kal eltér, vagyis a föltételezett lineáris összefüggés igényeinknek nem felel meg.

Ha *p*-t az *s* quadratikusan függvényének tekintjük, akkor a

$$p = a + b s + c s^2$$

egyenlet 3 állandójának kiszámítására 3 egyenletre van szükségünk. E célra az általános egyenletbe *p* és *s*-nek három összetartozó értékét, pl. az eddig is használt, *p* = 0, *p* = 10 és *p* = 20 értékeknek megfelelő *s* értékeket helyettesítjük.

Az így kapott 3 egyenletből

$$0 = a + b \cdot 0.9986 + c \cdot 0.9986^2$$

$$10 = a + b \cdot 1.0638 + c \cdot 1.0638^2$$

$$20 = a + b \cdot 1.1335 + c \cdot 1.1335^2$$

a keresett értékeket kiszámítva:

$$a = -231.10$$

$$b = 304.75 \text{ és}$$

$$c = -73.41$$

annak az a hidratja, mely az illető hőmérsékleten a telített oldattal egyensúlyban van, s amelyet ez okból az oldékonyság közlésekor meg kell nevezni. Az oldékonyság meghatározásakor általában arra kell ügyelni, hogy a szilárd phasis definiálva legyen. Minden hidratnak, egy-egy hidrat minden egyes polymorph módosulatának adott hőmérsékleten határozott, jellemző oldékonyság felel meg. Bonyolódottabb esetekben a phasiszabály alapján igazodhatunk el; e megfontolásokat mindig meg kell tennünk, mielőtt az egyensúly kísérleti tanulmányozásához fognánk.¹

Több szilárd testnek ugyanabban az oldószerben való egyidejű oldásakor Dalton törvényével analog törvény értelmében az egyes szilárd testek, föltéve, hogy egymásra chemiailag nem hatnak és hogy kevésbé oldhatók, oldékonyságukat kölcsönösen nem befolyásolják. Elek-

értékűnek adódik, amiből

$$p = -231 \cdot 10 + 304 \cdot 75 s - 73 \cdot 41 s^2.$$

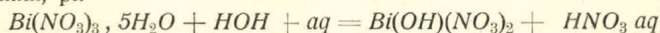
Annak eldöntésére, hogy milyen pontossággal adja meg ez az egyenlet az oldat töménységét, számítsuk ki e képlettel az $s = 1 \cdot 0308$ fajsúlyú oldat százalékos kaliumchlorid-tartalmát, amelyet közvetlen kísérlet útján $p = 5$ értékűnek találtunk. A képletből számított érték

$$p = -231 \cdot 10 + 304 \cdot 75 \cdot 1 \cdot 0308 - 73 \cdot 41 \cdot 1 \cdot 0308^2 = 5 \cdot 03.$$

Az eltérés 0.6%; a quadratikus képlet eszerint követelményünknek megfelel.

A levezetett egyenletet interpolációs képletnek nevezzük. Az interpolációs képlet — hacsak kellő számú állandót tartalmaz — két mennyiség kapcsolatát tetszésszerű pontossággal adhatja meg. Háromnál több állandót tartalmazó képletet a számítás nehézségénél fogva csak kivételesen használunk; ilyenkor az említett hatványsor helyett más alakú függvényt igyekszünk találni, amely a kísérletileg talált összefüggést egyszerűbben, de azért kellő pontossággal fejezi ki. Nem szabad elfelejtenünk, hogy az interpolációs képlet nem törvényt, hanem csak tapasztalati összefüggést fejez ki; ez abból is kiderül, hogy csak arra az intervallumra érvényes, amelyet a levezetésére használt adatok határolnak. Nincs pl. megengedve, a fentebb levezetett képletből olyan oldat százalékos tartalmát kiszámítani, melynek fajsúlya az 1.1335-öt, vagy amelynek kaliumchlorid-tartalma a 20%-ot meghaladja; ha ezt mégis megteszszük, akkor az eredmény a helyes értéket esetleg megközelíti, de ennek az ellenkezője sincs kizárva. A bizonytalanság annál nagyobb, minél inkább lépjük túl a képlet érvényességének határait. Az interpolációs képletnek a kísérletileg igazolt határon túl való alkalmazását *extrapolation*nak nevezzük. Ez eljárás analógja a grafikai extrapolatio, mely a két mennyiség összefüggését feltüntető görbének annak kísérletileg meghatározott szélső pontjain túl való meghosszabbításában áll. Az extrapolatiót lehetőleg kerülni kell, ha pedig szükségből mégis alkalmazzuk, a változónak csak olyan értékeire tanácsos azt kiterjeszteni, amelyek a kísérletileg ellenőrzött szélső értékekkel szomszédosak.

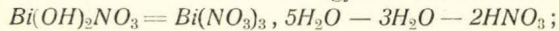
¹ Ha pl. a bismutnitrát ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$) sónak vízben való oldékonyságát akarnók meghatározni, akkor a következő megfontolásokat kellene tennünk. A normális só víz hatására különböző összetételű, kevésbé oldható bázisos sók keletkezése közben bomlik, pl.



úgy, hogy a $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ szilárd phasis mellett a $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$

trolytok a nemelektrolytok oldékonyságát azonban kissé módosítják, miért is ez esetben az említett törvény csak közelítőleg érvényes. Henry törvényének, mely szerint valamely folyadékkal egyensúlyban lévő gázra nézve a gázalakú és cseppfolyós phasis töménységének viszonya, azonos molekulasúly esetén, adott hőmérsékleten állandó, mint analogon, Nernst *megosztási törvénye* felel meg, amelynek értelmében valamely anyag két, egymással nem elegyedő oldószer között úgy oszlik meg, hogy a megosztás együtharmonika, azaz a két oldószerben egyensúlykor oldott anyag töménységeinek viszonya adott hőmérsékleten állandó és pedig az illető anyag oldékonyságainak viszonyával egyenlő, föltéve, hogy az anyag mindkét oldószerben csak kevésbé oldódik. Nernst törvénye is csak az esetben érvényes, ha az oldott anyag mindkét oldószerben azonos molekulasúlyú; esetleges eltérésekből az oldott anyag molekulasúlyára következtethetünk.

stb. összetételű szilárd phasisok is keletkezhetnek. Egyensúlykor eszerint több szilárd phasis mellett egy cseppfolyós phasis, azoknak telített (salétromsavtartalmú) vizes oldata van jelen. E heterogen rendszer 3 alkotórészből áll, mert ahhoz, hogy e rendszer minden egyes phasisát előállíthassuk, legalább három molekulafajtára van szükségünk. Ilyenekül választhatjuk pl. a $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $5\text{H}_2\text{O}$ összetételű normális sót, a vizet (H_2O) és a salétromsavat (HNO_3), mert ezeknek megfelelő arányban való elegyítése, illetőleg ezek egyeseinek megfelelő mennyiségben való eltávolítása útján a rendszer bármely phasisa származtatható. Így pl. a $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ összetételű szilárd phasis a nevezett összetevőkből a következő egyenlet szerint keletkezhetik;



s hasonló egyenleteket állíthatunk fel a többi phasisokra is. Miután 3 összetevőből álló heterogen rendszerben a phasis szabály értelmében egyensúlykor legföljebb $3 + 2 = 5$ phasis lehetséges egymás mellett, de csak határozott nyomáson és határozott hőmérsékleten, ennél fogva, ha a nyomást és a hőmérsékletet szabadon, pl. az előbbi 1 atm.-nak, az utóbbit 20° -nak választjuk, ilyen viszonyok között legföljebb csak 3 phasis lehet egymással egyensúlyban. A szilárd normális só $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $5\text{H}_2\text{O}$ és a telített oldat mellett eszerint általánosságban csak egyetlen bázisos só lehet jelen, mint második szilárd phasis és a telített oldat összetétele ez esetben teljesen meg van határozva. Az oldatnak vízzel való hígításakor a normális só, részleges bomlás közben, újból addig oldódik, míg pontosan az előbbi összetételű telített oldat keletkezett. Ha a hígítást folytatjuk, vagy a szilárd phasisokról a telített oldatot leöntjük és azokra újból vizet öntünk, végül a szilárd normális só teljesen eltűnik; e szilárd phasis eltűnésével új szilárd phasis, t. i. más összetételű bázisos só keletkezésének a lehetősége áll be. Az oldat most a két bázisos sóval van egyensúlyban és az új szilárd phasisoknak megfelelően összetétele is az előzőtől különbözik. Az új szilárd phasis föllépésével tehát az oldat összetétele ugrásszerűen megváltozik; víz ismételt hozzáadására azonban megint mindaddig állandó marad, míg a bázisos sók egyikének eltűnésével a szilárd phasisokban újból változás nem áll be. A phasis szabály alapján megítélhető eme viszonyokat a bázisos sók rendszeres tanulmányozására értékesíthetjük.

E fejtegetések során föltételeztük, hogy a szilárd phasisok egymásban kölcsönösen nem oldódnak; szilárd oldatok keletkezésékor a viszonyok megfelelően módosulnak.

Belső súrlódás.

Az aether, a chloroform, a széndisulfid aránylag mozgékony; az olaj, a tömény kénsav, a glycerin nehezen mozgó folyadékok. A folyadék mozgékonyságának mértéke a belső súrlódás vagy viscositás. E sajátság szomszédos folyadékrétegek viszonylagos elmozdulásakor, azoknak egymás mellett való eltolódásakor, mint az eltolódás sebességét lassító erő (F) nyilvánul, mely egyrészt az eltolódó felülettel (q), másrészt a két réteg sebességkülönbségével (Δv) egyenesen, az eltolódó rétegek kölcsönös távolságával (Δd) pedig fordítva arányos; az arányossági tényezőt η -val jelölve, e szerint

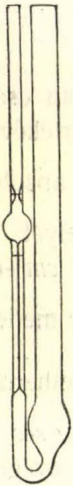
$$F = \eta q \frac{\Delta v}{\Delta d}.$$

Az η arányossági tényezőt *súrlódási együttható*-nak, gyakran csak egyszerűen belső súrlódásnak nevezik; számértéke az F számértékével megegyezik, ha $q = 1$ és $\frac{\Delta v}{\Delta d} = 1$, azaz, a súrlódási együttható, abszolút egységekben kifejezve, az az erő (dyne-ekben mérve), amelyet le kell győznünk, ha két egymástól 1 cm távolságban levő 1 cm²-es párhuzamos folyadékréteget 1 $\frac{cm}{sec}$ viszonylagos sebességgel egymás mellett eltolunk. Dimensioja $\frac{\text{tömeg}}{\text{hosszúság} \cdot \text{idő}}$; számértéke 20^o-on az aethylaethernél 0.002345, a víznél 0.1002, a glycerinél (20.9^o-on) 7.776 cm⁻¹ g sec⁻¹. A gázok súrlódási együtthatója a folyadékokéhoz képest kicsiny; a levegőé pl. 18^o-on 0.0001911 és a gáz nyomásától tág határok között független; a szilárd testek súrlódási együtthatója rendkívül nagy (a rézé kb. 10⁶, az aczélé kb. 10¹⁸).

Folyadékok súrlódási együtthatóját legegyszerűbben úgy határozzuk meg, hogy a folyadékot hajszálcsovön átnyomjuk és az áramlás sebességét mérjük. A cső falát közvetlenül borító folyadékréteget ilyenkor nyugvónak, azaz a cső szilárd falának a folyadékhoz való súrlódását a folyadékrétegek súrlódásához képest végtelen nagynek tekinthetjük, úgy, hogy az áramlás sebességét csakis a folyadék belső súrlódása szabja meg. Az áramlás sebességéből a súrlódási együtthatót a következő módon számíthatjuk ki. Jelölje p a nyomó erőt (a felületegységre vonatkoztatva), mely a folyadékot a hajszálcsovön áthajtja, r a hajszálcső sugarát, l a hosszúságát, v pedig a t idő alatt átáramló folyadék térfogatát, akkor a súrlódási együttható Poiseuille szerint:

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}.$$

Ez egyenlet érvényességének föltétele, hogy a súrlódás legyőzésén kívül a hajszálcsőben egyéb munka ne végeztesse, nevezetesen se a hajszálcsőben, se ott, a hol az a bővebb csőbe nyílik, örvénylő mozgás ne keletkezzék és hogy a folyadék a hajszálcsőből számottevő kinetikai sebességgel ne lépjen ki. E feltételnek megfelelő méretű, nevezetesen szűk és hosszú hajszálcső választásával tehetünk eleget. Túlságosan szűk, pl. 0.1 mm -nél kisebb átmérőjű capillárist nem célszerű alkalmazni, mert különben a folyadékban netalán lebegő porrészecskék zavarólag hatnak; a hajszálcső hosszúsága $10\text{--}20\text{ cm}$ lehet. A súrlódási együttható abszolút értékének meghatározása helyett, mely célra a fönnebbi képletben szereplő mennyiségek ismerete szükséges, többnyire az ugyanazon, vagy más hőmérsékletű vízre vonatkoztatott viszonylagos súrlódás meghatározásával elégszünk meg; ez utóbbinak a víz abszolút súrlódási együtthatójával való szorzása útján a súrlódási együttható abszolút értékéhez jutunk.



72. rajz.

A viszonylagos súrlódás meghatározására az Ostwald ajánlotta készüléket (72. rajz) használhatjuk. Az állványba fogott készüléket üvegfalú thermostatba helyezzük, melynek hőmérsékletét 0.05° -ig állandóan tartjuk; a súrlódási együttható ugyanis fokenként mintegy 2% -kal változik. A készülék jobb szárába pipettával ismert térfogatú vizet mérünk s miután ez a thermostat hőmérsékletét fölvette, a készülék bal szárára húzott kaucsukcsővel azt a felső tekébe fölszívjuk. A víz felső meniscusát távcsővel észlelvén, abban a pillanatban, amikor az a felső teke fölött alkalmazott jelen áthalad, egy másodpercóra (ú. n. stop-óra) mutatóját megindítjuk; a teke alatt lévő jelen történt áthaladás pillanatában pedig megállítjuk. Az eljárás többször megismételjük és az észlelt időknek középértékét vesszük. A készüléket azután a thermostatból kiemeljük, szivattyúzás és esetleg gyöngye melegítés közben (alkohollal, vagy aetherrel való öblítés nélkül) kiszárítjuk és azt a thermostatba visszahelyezvén, a vizsgálandó folyadékkal az imént leírt eljárást megismételjük. Az átáramlásra szükséges időkből a súrlódási együtthatót a következő megfontolás alapján számítjuk ki. A nyomó erő, a mely a folyadékot a hajszálcsővön áthajtja, a felső és alsó folyadékfelszín által határolt, egységnyi keresztmetszetű folyadékoszlopnak a súlya. E folyadékoszlop magassága az áramlás közben változik ugyan, de közepes értéke, m , ha a vizsgálandó folyadékból és a vízből egyenlő térfogatot használunk, mindkét esetben ugyanaz. Ha a folyadék sűrűsége s , a nehézség gyorsulása g , akkor az m magasságú folyadékoszlop súlya $g s m$, amely értéket p helyébe a fenti egyenletbe helyettesítvén, az illető folyadék súrlódási állandója

$$\eta = \frac{\pi g s m r^4 t}{8 v l}.$$

A vízre ez az érték, ha a víz sűrűségét s_0 -sal, az átáramlás időtartamát t_0 -vel jelöljük,

$$\eta_0 = \frac{\pi g s_0 m r^4 t_0}{8 v l},$$

amiből következik, hogy

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{s t}{s_0 t_0},$$

vagyis a vízre vonatkoztatott súrlódási együttható a sűrűségből és az áramlás időtartamából alkotott szorzatok viszonyával egyenlő.

A felső tekét olyan méretűnek választjuk, hogy az áramlás időtartama legalább 100'' legyen; az alsó teke a felsőnél 2—3-szor nagyobb. A hajszálcso tisztaságára a legnagyobb gondot kell fordítani; a készüléket használat előtt lúggal és vízzel, majd füstölgő salétromsavval (vagy chromsavnak tömény kénsavas oldatával) és végül újból vízzel gondosan kimossuk. A vizsgálandó folyadékot szükség esetén keményített szűrőn szűrjük. Annak eldöntésére, vajjon a hajszálcso méretei megfelelnek-e a főt jelzett követelményeknek, a meghatározást két készülékben végezzük, melynek hajszálcsove különböző méretű; eltérő eredmények esetén a hajszálcsovet szűkebbnek választjuk, míg kétféle készülékkel azonos értékekhez jutunk.

Gázok viszonylagos belső súrlódásának meghatározása hasonló módon történhetik, mint a folyadékoké.¹

Diffusio.

A diffusio a kinetikai elmélet értelmében a molekulák hőmozgásának következménye; e mozgás folytán szomszédos térfogatelemek molekulái állandóan kicserélődnek. Ha a kicserélődő molekulák azonosak, akkor e folyamat a gáz, vagy a folyadék állapotát észlelhető módon nem változtatja meg, ha azonban különböző minőségű gázokat, vagy folyadékokat rétegezzünk egymás fölé, akkor az azok határfelületén ellentétes irányban áthaladó molekulák előbb a határfelülettel szomszédos rétegek, majd az attól távolabb eső rétegek összetételét is megváltoztatják; a két gáz, illetőleg folyadék egymásba diffundál.

A diffusio magára hagyott rendszerben a töménységkülönbségek teljes kiegyenlítődéhez, vagyis olyan állapothoz vezet, amelyben minden

¹ A belső súrlódás meghatározására alkalmas eljárásokat részletesebben ismerteti E u c k e n S t ä h l e r, Arbeitsmethoden III, I. kötetében (546—564. l.)

térfogatelemben az elegyösszetevők viszonylagos töménysége ugyanaz. Ha ugyanis az elegy egyik összetevőjének töménysége adott irány mentén növekedő, vagy csökkenő, akkor ez elegyösszetevőből bizonyos idő alatt adott keresztmetszeten át több molekula halad a nagyobb töménységű hely felől a kisebb töménységű hely felé, mint az ellenkező irányban, s a különbség, vagyis a kísérletileg észlelhető anyagvándorlás a keresztmetszet két oldalán fennálló töménységkülönbséggel arányos. Ha a diffúzió q keresztmetszetű hengerben a henger x tengelye irányában megy végbe és ha a diffundáló componens concentratioja az x és az $x + dx$ helynek megfelelő két keresztmetszetben dc -vel különbözik, azaz a töménység esése az x helyen $\frac{dc}{dx}$, akkor Fick első törvénye értelmében az x helynek megfelelő keresztmetszeten dt idő alatt áthaladó anyagmennyiség dM a keresztmetszettel, továbbá a töménységesséssel és a diffúzió időtartamával arányos, azaz

$$dM = Dq \frac{dc}{dx} dt.$$

A D arányossági tényezőt diffúzió-állandónak nevezzük; számértéke a dM számértékével megegyezik, ha $q = 1$, $\frac{dc}{dx} = 1$ és $dt = 1$, vagyis a diffúzió-állandót azzal az anyagmennyiséggel mérhetjük, amely egységnyi keresztmetszeten az időegység alatt áthalad, ha — egyenletes töménységessé feltételezve — egységnyi távolságban levő keresztmetszetekben a diffundáló anyag töménysége az egységgel különbözik. Ha a töménységet a cm^3 -ben foglalt molok számával fejezzük ki, akkor dM -et is molokban kell számítanunk. Időegységül gázok diffúziója esetén a másodpercet, oldott anyagok esetében, amelyek kb. 10,000-szer lassabban diffundálnak, a napot (1 nap = 86,400 mp.) szokás választani. Az utóbbi egységben mért diffúzió-állandó az abszolút egységekben kifejezetté 86,400-szor nagyobb. A diffúzió-állandó dimenziója $\frac{\text{felület}}{\text{idő}}$, abszolút egysége ennél fogva $cm^2 \cdot sec^{-1}$.

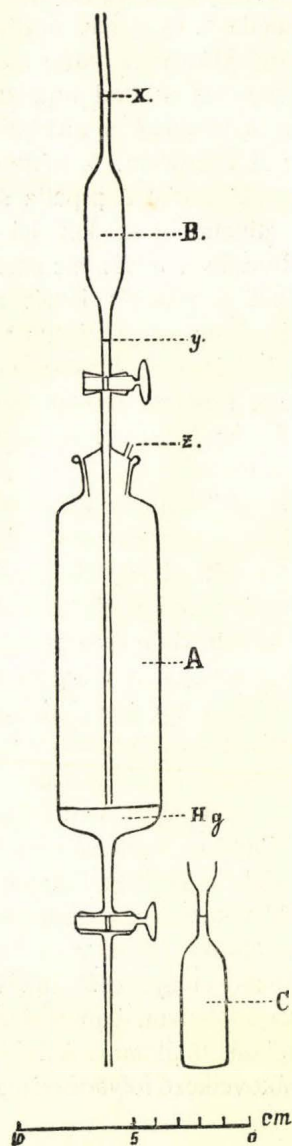
Fick első törvénye alapján a diffúzió-állandót kísérletileg meghatározhatjuk; e végből azonban a kísérleti feltételeket úgy kell választanunk, hogy az egyenletet integrálhassuk. Ha pl. arról gondoskodunk, hogy a diffúzió két ismert és állandó töménységű határreteg között menjen végbe, akkor bizonyos idő múltán ú. n. stationárius — azaz, az időben többé nem változó — állapot jön létre, amelyben a diffúziós henger bármely keresztmetszetén ugyanazon idő alatt ugyanannyi anyag halad át. Ha a keresztmetszeten t idő alatt áthaladó anyagmennyiséget megmérjük, akkor ebből és a diffúziós réteg vastagságából, továbbá az

integrálegyenletben előforduló és kísérletileg többnyire könnyen meghatározható egyéb adatokból a diffusio-állandót kiszámíthatjuk.¹

A diffusio-állandó kísérleti meghatározásának másik, gyakrabban használt módja abban áll, hogy nem a rendszer stationárius állapotában vizsgáljuk a diffusio jelenségét, hanem a diffusio időbeli lefolyását észleljük. Ha ugyanis valamely gáz fölé másik gázt, vagy oldat fölé tiszta oldószert rétegezzünk, akkor az alsó rétegben lévő gáz, illetőleg oldott anyag a felső réteg felé és egyidejűleg a felső rétegben foglalt gáz, illetőleg a tiszta oldószer az alsó réteg felé diffundál. Alkalmos időpontban a rendszert több rétegre különítjük el és az egyes rétegek összetételét meghatározzuk; ez adatokból a diffusio-állandót kiszámíthatjuk. A számításakor Fick második törvényéből indulunk ki, amely szerint²

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

E törvény megadja a diffundáló anyag töménységének időbeli változását adott x magasságú keresztmetszetben, ha a töménységésésnek $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ a magassággal való változása, azaz $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ az illető keresztmetszet szomszédságában ismeretes. Minthogy kísérletileg csak véges vastagságú rétegek töménysége mérhető, a diffusio-állandó kiszámítására az egyenletet a kísérleti föltételeknek megfelelően integrálni kell. A számítás egyszerűsítésére Stefan és Kawalki az integrálegyenlet alapján táblázatokat szerkesztettek, amelyekből a diffusio-állandó értékét az alább közölt módon interpolatio útján megkaphatjuk. A kísérleti eljárást röviden abban az alakban ismertetjük, amelyben azt Oeholm oldott anyagok diffusio-állandójának meghatározására alkalmazta.³ A diffusiósedény (A, 73. rajz)



73. rajz.

¹ A vázolt elven alapuló, valamint a többi használatos módszereket áttekinthetően ismerteti Eucken Stähler, Arbeitsmethoden III., I. kötetében, 564—580. l. V. ö. továbbá Jellinek, Lehrb. d. phys. Chemie II. 662—697 és 879—896. l. *

² E törvény levezetését l. Jellinek, Lehrb. d. phys. Chemie II., 665—666. l.

³ Zeitschr. f. phys. Chemie 50, 309 (1905).

kb. 25 cm magas és 3,5 cm átmérőjű, lehetőleg egyenletes keresztmetszetű üvegcső, amely alul csapos hajszálcsőben végződik. Az edény beköszörült üveg dugójába hosszúszerű csapos pipetta van forrasztva; a pipetta x és y jele közötti térfogat 10, esetleg 20 cm³. Az üveg dugóban z -nél kis nyílás van, hogy a folyadék betöltésekor és lebocsátásakor a levegőnek szabad útja legyen. A tulajdonképpeni kísérlet előtt szabatosan meghatározzuk a pipettából lebocsátott folyadéknak h rétegmagasságát az A edényben. E végből az A edénybe annyi higanyt szívunk, hogy annak szintje a pipetta szárának alsó végétől 1 mm-nyire legyen, majd a pipettából a két jel közötti térfogatnak megfelelő vízmennyiséget lebocsátva, a víz meniscusának magasságát kathetometerrel leolvassuk. Most a pipettát ismét a felső jelig megtöltjük s a vizet az alsó jelig lebocsátva, a meniscus magasságát újból észleljük. Ily módon a pipetta víztartalmának másodszori lebocsátásakor kapott réteg magasságát mértük meg. Hasonló módon harmadik és negyedik réteg magasságát is megmérjük; a számítás során a három réteg magasságának középértékét használjuk.¹

A rétegmagasság megállapítása után az előzően kiszárított készülékbe úgy, mint az előbb leirtuk, higanyt szívunk, majd a pipettából — a két jel közötti tartalmát háromszor lebocsátva — három rétegmagasságnyi tiszta oldószert juttatunk a készülékbe. Azután a pipettát a készülékből kiveszszük, az edényt parafadugóval ideiglenesen elzárjuk és a pipettát a vizsgálandó oldattal megtöltvén, addig várunk, míg az esetleges hőmérsékletkülönbség kiegyenlítődött. Ennek megtörténtével a pipettát az edénybe visszaillesztjük és az oldatot nagyon óvatosan az oldószert alá rétegezzük; e művelet 20—40 percet vegyen igénybe.²

A kísérlet sikerülésének lényeges feltétele, hogy a készüléket rázkódattatástól mentesen és olyan helyiségben állítsuk föl, amelynek hőmérséklete a kísérlet tartama alatt néhány tizedfokon belül állandó. A hőmérséklet lassú, egyirányú változása kevésbé ártalmas, mint annak esetleg kisebbfokú ingadozása, mert ez utóbbi a különböző rétegek áramlásokozta elegyedését inkább előmozdítja. Ez okból a készüléket nem thermostatban, hanem lehetőleg állandó hőmérsékletű pinczehelyiségben szokták fölállítani. A kísérlet befejezésekor előbb a higanyt, majd a reakövetkező folyadék réteget óvatosan, percenkint mintegy 2 cm³ sebes-

¹ Az első réteg magassága a higany és a víz meniscusának eltérő alakja miatt valamivel kisebb lévén, azt a középérték kiszámításakor figyelmen kívül hagyjuk.

² Olyan oldatok vizsgálatára, amelyek a higanyt megtámadják, Bicskei József a készüléket úgy módosította, hogy alul átfúrt tükörüveglappal zárta el, amelynek furatába a csapos hajszálcső be volt ragasztva. L. később megjelenő bölcsészeti-doktori értekezését.

séggel, lebocsátjuk; az egyes rétegeknek megfelelő folyadékrészleteket négy olyan mérőedényben (C , 73. rajz) fogjuk föl, amelyeknek jele éppen a pipetta két jele között lebocsátott folyadék térfogatának felel meg. A diffusio időtartamát az oldat rétegezésének kezdetétől addig az időpontig számítjuk, amikor az illető réteg felének megfelelő folyadékmennyiség a mérőedénybe jutott. A negyedik, legfelső rétegre vonatkozó időtartamot a harmadikéval egyezőnek vesszük, mivel a harmadik réteg lebocsátásával a diffusio folyamata befejeződött. Az egyes rétegek összetételét meghatározzuk és a négy réteg együttes anyag-tartalmát 10,000-nek véve, az egyes rétegek viszonylagos anyag-tartalmát erre az értékre vonatkoztatjuk. Az alább közölt táblázatban, mely a Fick második törvénye alapján kiszámított Stefan-féle táblázatnak a leírt kísérleti berendezésre, azaz négy rétegmagasságra alkalmazott alakja,¹ az első négy rovat a t nap multán bekövetkező anyageloszlást adja arra az esetre, ha a négy réteg együttes anyag-tartalma 10,000, az egyes rétegek magassága h cm és a diffusio-állandó értéke D . Az egyes rétegek talált anyag-tartalmához tartozó $\frac{h^2}{4Dt}$ értéket a táblázatból közvetlenül, illetőleg egyszerű interpolatioval kiolvashatjuk; ebből pedig h és t ismerete alapján D -t kiszámíthatjuk. Minden kísérlet ilymódon négy D értéket szolgáltat. Minthogy az egyes rétegek anyag-tartalmának időbeli változása a számításra nem egyaránt kedvező,² e D értékeknek a középérték kiszámításakor különböző súlyt tulajdonítunk. Az egyes értékek súlyát p_1 -gyel, p_2 -vel stb. jelölve, a keresett középérték D_k lesz:

$$D_k = \frac{p_1 D_1 + p_2 D_2 + p_3 D_3 + p_4 D_4}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4}.$$

A p súly mértékéül a táblázat ama két adatának különbségét fogadjhatjuk el, amelyek közé az illető réteg anyag-tartalma esik; ha tehát pl. az első réteg anyag-tartalmát 1889 napi diffusio után 4069-nek, a másodikét ($t = 1900$ nap) 3076-nak, a harmadikét ($t = 1908$ nap) 1893-nak és a negyedikét ($t = 1908$ nap) 1022-nek találtuk, akkor az első réteg össze-tétele alapján $\frac{h^2}{4Dt} = 0.1583$, a második, harmadik és negyedik rétegből adódó értékek pedig 0.1532, 0.1567 és 0.1571. Ez adatokból, ha $h = 0.92$ cm, következik $D_1 = 0.708$, $D_2 = 0.727$, $D_3 = 0.707$ és $D_4 = 0.706$, az egyes p értékek pedig $p_1 = 167$, $p_2 = 48$, $p_3 = 80$ és $p_4 = 134$, a miből

$$D_k = \frac{\sum Dp}{\sum p} = 0.709.^3$$

¹ Kawalki, Ann. d. Phys. [3]. 52, 185 (1894).

² L. Kawalki, Ann. d. Phys. [3] 52, 181—185 (1894).

³ A példát Eucken idézett cikkéből közlöm.

1. réteg	2. réteg	3. réteg	4. réteg	$\frac{h^2}{4Dt}$
3068	2735	2265	1935	0·0784
3233	2799	2194	1772	0·0900
3404	2866	2121	1607	0·1024
3576	2934	2048	1440	0·1156
3751	2994	1972	1284	0·1296
3921	3049	1896	1135	0·1444
4088	3097	1816	996	0·1600
4411	3172	1660	755	0·1936
4716	3217	1504	563	0·2304
5001	3236	1350	412	0·2704
5267	3230	1203	300	0·3136
5516	3201	1063	214	0·3600
5746	3166	935	156	0·4096
5960	3114	817	108	0·4624
6157	3054	710	76	0·5184
6341	2990	616	52	0·5776
6510	2920	533	36	0·6400
6666	2849	459	24	0·7056

A diffusio-állandó értéke az elegy mindkét összetevőjének — folyadékknál tehát az oldott anyagnak és az oldószernek — anyagi minőségétől és aránylag kis mértékben azok viszonylagos mennyiségétől, a töménységtől is függ. Gázok diffusio-állandója a gázelegy nyomásával fordítva arányos. A hőmérséklet emelkedésével a diffusio-állandó értéke gázoknál az abszolút hőmérséklet 1·7-ik — 2-ik hatványával egyenes arányban, oldott anyagoknál fokoztatott 2—3%-kal nő. Oldott anyagok diffusio-állandója az oldott molekulák sugarától (ρ) és az oldat belső sűrűdásától (η) függ; ha az oldott anyag molekuláit az oldószeréihez képest nagyoknak tekinthetjük, akkor Einstein szerint¹

$$D = \frac{RT}{6\pi N\eta\rho},$$

ahol N a g -molekulasúlynyi mennyiségben foglalt molekulák száma (az ú. n. Avogadro-féle szám). Minthogy ρ az oldott anyag molekulásúlyának függvénye, a diffusio-állandó és az oldott anyag molekulásúlya között is áll fenn összefüggés; Herzog szerint² ezt a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

$$M = \frac{R^3}{152\pi^2 N^2} \left(\frac{T}{\eta D}\right)^3 \frac{1}{\nu},$$

ahol M az oldott anyag molekulásúlya, ν annak szilárd állapotra vonatkozó fajlagos térfogata. Ezt az összefüggést oldott anyagok (és kolloidok) molekulásúlyának meghatározására használhatjuk. Elektrolitok diffusio-

¹ Ann. d. Phys. [4] 19, 303 (1906) és Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 237 (1908).

² Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 1003 (1910).

állandója az ionok mozgékonyaságából (u , illetőleg v) és azok vegyértékéből (m , illetőleg n) kiszámítható:¹

$$D_{18^{\circ}} = 0.04485 \frac{\frac{u}{m} \frac{v}{n}}{\frac{u}{m} + \frac{v}{n}} \left(\frac{cm^2}{nap} \right).$$

Ha az elektrolyt nem tiszta vízben, hanem vele közös iont tartalmazó másik elektrolytnak aránylag nagyon tömény oldatában diffundál, akkor a diffusio-állandó csak a nem közös ion mozgékonyaságától és vegyértékétől függ.² Ez alapon Hevesy a radioelemek vegyértékét határozhatta meg.³

Calorimetriás mérések.

A chemiai változásokat kísérő hőváltozáson, azaz a szorosabb értelemben vett reactionhőn kívül különösen a fajhőnek, a halmazállapot-változással kapcsolatos hőváltozásnak (olvadáshő és párolgáshő), a polymorph anyagok átváltozáshőjének és végül az oldáshőnek és a hígításhőnek az ismerete physikai-chemiai szempontból nagyobb fontosságú. A hőmennyiségek mérésére a calorimetert használjuk; a mért hőmennyiséget caloriákban fejezzük ki. A caloriát többféleképpen definiálják; e tekintetben végleges megállapodás még nincs. Legszabatosabban van definiálva (az absolut munkaegységre, az ergre való visszavezetés útján) az ú. n. *15^o-caloria*, vagyis az a hőmennyiség, mely 1 g vizet 15^o-on 1^o-kal (vagyis 14^{1/2}^o-ról 15^{1/2}^o-ra) melegíti; e hőmennyiség mechanikai munkaegyenértéke 4.189×10^7 erg és viszont $1 \text{ erg} = 0.2387 \times 10^{-7} \text{ cal}_{15^{\circ}}$. Elvileg célszerűbben, mert a hőmérséklet mérésétől függetlenül van definiálva az ú. n. *közép-caloria*; ez $1/100$ -része annak a hőmennyiségnek, amely 1 g víznek a jég olvadáspontjától a víz forráspontjáig való fölmelegítésére szükséges. Ez egység mechanikai egyenértékét azonban kevésbé szabatosan ismerjük; az eddigi mérések hibahatárain belül a 15^o-caloriát és a közép-caloriát egyenlőnek tekinthetjük, noha a víz fajhője általánosságban a hőmérséklettel változik.

A hőmennyiségek mérése elvileg különböző két eljárás szerint történhetik, nevezetesen vagy azt a hőmérsékletváltozást észleljük, amelyet a meghatározandó hőmennyiség valamely ismert hőcapacitású anyagban (többnyire vízben) létesít, vagy a kérdéses hőmennyiség révén valamely állandó hőmérsékletű anyagban halmazállapotváltozást létesítünk, mely

¹ Nernst, Theor. Chemie, 7. kiad., 396—401. l. (1913) és Hevesy, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, 11, 425 (1915).

² A b e g g u. B o s e, Zeitschr. f. phys. Chemie 30, 545 (1899).

³ Phys. Zeitschr. 14, 49 (1913).

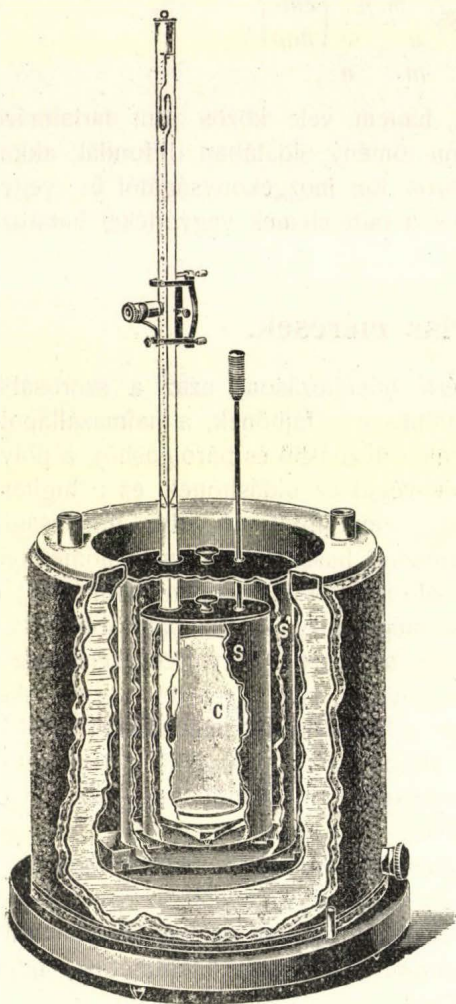
esetben természetesen a halmazállapotváltozással járó belső munka hő-egyenértékét (az olvadáshőt, vagy a párolgáshőt) ismernünk kell. A legtöbb mérést az első elven alapuló módszer szerint az ú. n. vízcalorimeterrel

végezték; a második elven alap-
szik a jégcalorimeter és a ritkáb-
ban használt gőzcalorimeter.

A calorimetriás mérések fő-
nehézsége a környezettel való
hőcicserélődés megakadályozása.
Az ebből származó hibák csök-
kentésére a kísérlet időtartamát
lehetőleg rövidnek választjuk, a
tulajdonképpeni mérőedényt szi-
getelő köpenyvel vesszük körül
és nagyobb hőmérsékletváltozást
kerülünk. Az első elven alapuló
eljárás ez okból, ha kis hőmér-
séglet-változás esetén s szabatos
eredményeket kívánunk, a hő-
mérsékletnek igen pontos mérését
feltételezi. A környezet hőmérsék-
letének ingadozásából származó
zavaró hatás kiküszöbölésére a
calorimetert lehetőleg állandó hő-
mérsékletű helyiségben állítjuk föl.

A következőkben csak a
vízcalorimeter és a jégcalorimeter
leírásával és alkalmazásával fog-
lalkozunk részletesebben.

A *vízcalorimeter* a calori-
meterfolyadékot tartalmazó, kava-
róval és hőmérővel felszerelt, tulaj-
donképpeni calorimeteredényből
és az azt körülvevő hőszigetelő



74. rajz.

köpenyből áll (74. rajz). A calorimeteredény nikkel- vagy nikkelezet sárgarézelemezről, czélszerűbben ezüstből vagy platinából készült vékonyfalú henger, mely parafa- vagy ebonitkúpokon nyugszik; szükség esetén vékonyfalú üveghengert is használhatunk. Ez edényt magasabb és bővebb, fényes felületű fémhenger veszi körül, mely maga ismét kettősfalú, vízzel megtöltött fémszekrényben van elhelyezve. Az egyes hengerek kölcsönös távolsága 2—4 cm, a vízköpeny irtartalma 10—40 liter. A calorimeteredény külső fala és valamennyi védőhenger a hőszugárzás csökkentése,

illetőleg a kisugárzott hőnek legalább részben való reflektálása céljából tiszta, fényezett felületű legyen; ha üveghengereket alkalmazunk, akkor azokat ón- vagy nikkel-foliával vonjuk be. A vízköpeny külső falát nemezréteggel burkoljuk. Az egyes védőhengerek vékony fa- vagy ebonitfedőkkel vannak ellátva, a kavarázó és a hőmérő, esetleg más tárgyak (kémlőcsövek stb.) befogadására alkalmas nyílásokkal.

Calorimeteredénynek czélszerűen nagyobb, belül ezüstözött Dewar-edényt is használhatunk, melyet fa- vagy ebonitfedővel befödünk és szükség esetén a környezettel szemben még oly módon is védhetünk, hogy azt gyapottal vagy nemezzel körülvéve, nagyobb fa- vagy fémedénybe helyezzük.

A calorimeter lényeges részei továbbá a kavarázó és a hőmérő. Mivel a sugárzás okozta hőveszteség annál nagyobb, az emiatt szükségessé váló correctio pedig annál megbízhatatlanabb, mennél tovább tart a kísérlet és mennél egyenlőtlenebb a calorimeterfolyadék egyes részeinek hőmérséklete, lehetőleg gyors hőmérsékletkiegyenlítődéssről, tehát intenzív kavarásról kell gondoskodnunk. A kavarást czélszerűen föl- és lefelé járó kavarázóval eszközöljük. Ez legegyszerűbb alakjában nikkel-, esetleg ezüst- vagy platinalemezről készült, csaknem az egész keresztmetszetet kitöltő köralakú lap, mely ugyanabból a fémből való nyélre van forrasztva és a hőmérőnek, esetleg a calorimeterben elhelyezett más edényeknek megfelelő kivágásokkal van ellátva. A kavarázó lapját H alakúan be is vágthatjuk és a szemben lévő részeket ellenkező irányban a lap síkjából kihajlíthatjuk, miáltal a folyadékban áramlások keletkeznek; ezek különösen akkor hatásosak, ha több ilyen bevágás alkalmazásával és a kihajlított részek megfelelő hajlításával arról gondoskodunk, hogy az áramlások kereszteződjenek. A kavarást czélszerűen nem kézzel, hanem turbinával vagy kis motorral eszközöljük. A kavarázó nem szabad kavarással közben a calorimeter folyadékából kiemelni; a kavarással sebességét lehetőleg állandóan tartjuk.

A calorimeterfolyadék hőmérsékletének meghatározására érzékeny hőmérőt kell használnunk; minthogy csak hőmérsékletkülönbségek méréséről van szó, e célra a Beckman-n-féle hőmérő igen alkalmas. E hőmérőre vonatkozó fontosabb tudnivalókról a 82. és 86. lapon emlékeztünk meg. E higanyos hőmérőnél előnyösebben használhatók calorimetriás célokra a thermoelemek, vagy még inkább az elektromos ellenállás mérésén alapuló hőmérők, mert megbízhatóbbak, érzékenyebbek és a hőmérsékletváltozást gyorsabban követik, mindamellett azokat a mérésre szükséges berendezés bonyolultabb volta miatt e célra csak nagy szabotosságot igénylő vizsgálatoknál alkalmazzák.¹

¹ L. pl. v. Steinwehr, Zeitschr. f. phys. Chemie, 38, 186 (1901); Jaeger u. v. Steinwehr. Ber. d. d. phys. Ges. 1903, 353; Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 26, 237 (1906) és 27, 117 (1907); Wigand, Zeitschr. f. phys. Chemie, 63, 285 (1908); Magnus, Ann. d. Phys. 31. 599 (1910).

A meghatározandó hőmennyiség mérésére a hőt termelő (vagy emésztő) változást az egyes esetek leírásakor közelebről részletezendő alkalmas módon a calorimeteredényben létesítjük; a keletkező (vagy eltűnő) hő a calorimeter folyadékának és az azzal közvetlenül érintkező részeknek, tehát a calorimeteredénynek és az abban levő tárgyaknak (kavaró, hőmérő stb.) hőmérsékletét bizonyos értékkel megváltoztatja. Ha sugárzás folytán hő nem cserélődne ki, akkor az észlelt hőmérsékletváltozásnak és az abban résztvett testek hőcapacitásának szorzata adná a keresett hőmennyiséget. A tényleges kísérletkor a sugárzás okozta hővesztéseget mindig figyelembe kell vennünk. A mérés pontossága ennél fogva attól függ, hogy a calorimeter hőcapacitása és a hőmérsékletváltozás, nemkülönben a hősugárzás folytán szükségessé váló javítást milyen pontosan határozhatjuk meg. Lássuk mindenekelőtt a hőcapacitás meghatározását.

Valamely test *hőcapacitása* az a hőmennyiség, a mely annak 1° -kal való fölmelegítésére szükséges. Ha a test tömege m g, *fajhője* pedig, vagyis az 1 g-jának 1° -kal való fölmelegítésére szükséges hőmennyiség c , akkor hőcapacitását az mc szorzat fejezi ki. A calorimeter hőcapacitása az egyes részek (calorimeterfolyadék, edény, kavaró, hőmérő stb.) hőcapacitásából tevődik össze; értékét számítással vagy kísérleti úton határozhatjuk meg.

A hőcapacitás kiszámítására az egyes részek tömegének és fajhőjének ismerete szükséges. Calorimeterfolyadéknak többnyire vizet használunk; ennek hőcapacitása ugyan jelentékenyen nagyobb, mint a legtöbb más folyadéké, aminek kisebb hőmérsékletváltozás a következménye, mindamellett e körülményt azzal az előnnyel szemben, hogy a víz fajhőjét más folyadékokénál pontosabban ismerjük, annál kevésbé tekinthetjük hátrányosnak, mert a hősugárzás miatt $1-2^{\circ}$ -nál nagyobb hőmérsékletváltozást úgyis kerülnünk kell. Vízben oldott anyagok *reactio-hőjének* meghatározásakor többnyire magukat az oldatokat használjuk calorimeterfolyadékkul. Ez oldatok legtöbbjének fajhőjét ugyan szabatosan nem ismerjük, de *Thomson* szerint híg vizes oldatok hőcapacitását az azokban foglalt tiszta vízzel azonosnak tekinthetjük. Az így elkövetett hiba annál kisebb, minél hígabbak az illető oldatok. Ez okból czélszerű inkább híg ($1/10$ normál vagy ennél hígabb) oldatokkal dolgozni és a kis hőmérsékletváltozást lehetőleg pontosan mérni; tömény oldatok hőcapacitása ugyanis, a *Thomson* szabálya alapján számítva, néhány $\%$ -ig hibás lehet. A calorimeterfolyadék hőcapacitásának számértéke az elmondottak szerint a calorimeteredényben foglalt víz grammjainak számával egyezik.¹

¹ A víz súlyát léghíjas térre kell reducálni.

A calorimeteredény hőcapacitását megkapjuk, ha tömegét az edény anyagának fajhőjével szorozzuk. Néhány anyag fajhőjének értéke közönséges hőmérsékleten:

platina	0·032	sárgaréz	0·091
ezüst	0·056	nikkel	0·11
réz	0·094	üveg	0·12.

Hasonló módon számíthatjuk ki a kavarási hőcapacitását, valamint a hőmérőét is, ha üveganyagának és higanytartalmának súlyát külön-külön ismerjük. E követelménynek megfelelő hőmérők a kereskedelemben kaphatók. Ha ilyen hőmérővel nem rendelkezünk, akkor a hőmérő hőcapacitását elegendő megközelítéssel ama tény alapján számíthatjuk ki, hogy a higany 1 cm^3 -ének 1° -kal való fölmelegítésére $0\cdot45$, az üveg 1 cm^3 -ének ugyancsak 1° -kal való fölmelegítésére pedig $0\cdot47$ cal., tehát csaknem ugyanaz a hőmennyiség kívántatik meg. Ha ennél fogva a calorimeterfolyadékba merülő rész térfogatát meghatározzuk, pl. oly módon, hogy a hőmérőt vizet tartalmazó mérőhengerbe mártjuk és az így talált, cm^3 -ekben kifejezett térfogatot $0\cdot46$ -tal szorozzuk, akkor a szorzat a hőmérő bemártott részének hőcapacitását adja. Ezt az eljárást könnyen belátható okokból csak bothőmérő esetén alkalmazhatjuk; a calorimeterfolyadékból kiálló rész hőcapacitását az üveg rossz hővezetőképessége miatt elhanyagolhatjuk. A hőmérő kapacitását közvetlenül kísérleti úton is meghatározhatjuk. E célból a hőmérőt ama magasságig, a meddig a calorimeterfolyadékba merül, alkalmas fürdőben ismert magasabb hőmérsékletre hevítjük, majd gyorsan a calorimeterbe viszzük és ennek hőmérsékletváltozását érzékeny bothőmérőn, a melynek kapacitását a fentebb említett módon megállapítottuk, gondosan leolvassuk. Az észlelt hőmérsékletváltozásból és a calorimeter részeinek ismert hőcapacitásából a keresett értéket kiszámíthatjuk. Hasonló módon számíthatjuk ki a calorimeterben elhelyezett más testek hőcapacitását is.

A hőmérsékletváltozásban résztvevő valamennyi calorimeterrész hőcapacitásának összegét a calorimeter *vízérték*-ének nevezzük, mert ez összeg számértéke, *g*-okban véve, olyan vízmennyiséget képvisel, amely az említett calorimeterrészekkel, az egyenlő mértékben való fölmelegítésre szükséges hőmennyiség szempontjából, egyenértékű. A calorimeter hőcapacitása eszerint a calorimeterfolyadék hőcapacitásából és a calorimeterrészek vízértékéből tevődik össze.

Míg a calorimeterfolyadék hőcapacitását elég szabatosan meghatározhatjuk, addig a calorimeterrészek vízértéke, különösen a folyadékból kiálló részek hőmérsékletének bizonytalansága miatt, csak közelítőleg ismeretes. Ez okból arra törekszünk, hogy az utóbbi érték az előbbihez viszonyítva, lehetőleg kicsiny legyen, amit azzal érünk el, hogy lehetőleg

nagymennyiségű calorimeterfolyadékot alkalmazunk. Ez már azért is czélszerű, mert ily módon a viszonylagos hibát, amelyet a sugárzásból eredő hőveszteség okoz, szintén csökkentjük; az utóbbi ugyanis a felülettel, míg a mért hőmennyiség a térfogattal arányos, a felület pedig a térfogatnál lassabban növekszik. Az említett okból czélszerű legalább 500 cm^3 calorimeterfolyadékot használni; a felső határt főképpen a rendelkezésre álló anyagmennyiség szabja meg.

A calorimeterrészek vízértékét kísérleti úton is meghatározhatjuk. Evégből a calorimeterfolyadékban alkalmas módon ismert hőmennyiséget termelünk és a bekövetkezett hőmérsékletváltozást megmérjük. A kettőnek viszonya adja a calorimeter hőcapacitását. Ez eljárást például az égéshő mérésére használatos Berthelot-Mahler-féle calorimeter esetében olymódon alkalmazzuk, hogy a calorimeter hőcapacitását ismert súlyú és égéshőjű anyag (nádcukor, vagy benzoésav) elégetése útján egyszersmindenkorra meghatározzuk. A hőcapacitás meghatározására szükséges ismert hőmennyiséget elektromos energiából is előállíthatjuk. E czélból megfelelő méretű (néhány tized mm átmérőjű) konstantan- vagy manganindrótnak, vagy néhány század mm vastag és néhány mm széles szalagnak végeit vastag ($1-2 \text{ mm}$ átmérőjű) rézdrótokhoz¹ forasztjuk és ezeket szorító csavarokkal a calorimeter fedőjéhez erősítjük úgy, hogy a melegítő drót teljesen a calorimeterfolyadékba merüljön. A czélszerűen selyemmel szigetelt fűtődrótot üvegcsőre, vagy csillámlemezre csavarjuk és vékony paraffinréteggel, vagy más szigetelő anyaggal (sellak, zaponlakk, aspinallakk) vonjuk be; a rézdrótokat vékony üvegcsőbe ragasztjuk. Az áram intenzitásának és a melegítő drót ellenállásának, vagy az intenzitásnak és a drótvégek között fennálló potentialkülönbségnek, továbbá az áram időtartamának ismeretéből a fejlesztett Joule-féle meleg kiszámítható.² Ha calorimeter-edényül Dewar-edényt használunk, akkor a vízértéket kísérleti úton kell meghatározni.

A calorimeter hőcapacitásánál bizonytalanabb annak a correctionnak a megállapítása, amelyet a sugárzás okozta hőveszteség miatt az észlelt hőmérsékletváltozáson kell alkalmaznunk. E hőveszteség compenzálására

¹ 1 m hosszú és 1 mm^2 keresztmetszetű (1.13 mm átmérőjű) konstantandrót ellenállása 0.49Ω , ugyanolyan méretű manganindróté 0.42Ω , rézdróté pedig 0.017Ω . A konstantan és a manganin ellenállása a hőmérséklettől csaknem független.

² A számításra a következő képletek egyikét használjuk: Ha i az áram intenzitása, r a fűtő drót ellenállása és e a végpontjai között fennálló potentialkülönbség, akkor a t másodperc alatt fejlesztett hőmennyiség (Q) értéke:

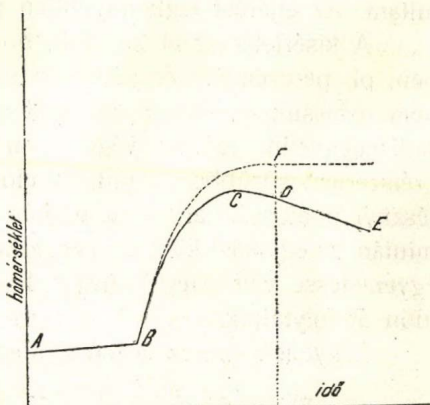
$$Q = 0.2387 e i t = 0.2387 i^2 r t = 0.2387 \frac{e^2}{r} t \text{ cal}_{15^\circ}.$$

Hogy pl. 1000 g vizet 2 perc alatt 10 -kal fölmelegítsünk, a közölt képletek szerint:

$$e i = i^2 r = \frac{e^2}{r} = \frac{1000}{0.2387 \cdot 120} = 35 \text{ watt}$$

Rumford azt ajánlotta, hogy a kezdeti hőmérsékletet a környezeténél annyival alacsonyabbnak válaszzuk, mint amennyire a végső hőmérséklet azt meghaladja. Minthogy a hővesztés egyrészt a sugárzó test és annak környezete között fennálló hőmérsékletkülönbséggel, másrészt pedig a sugárzás időtartamával arányos, az eljárás csak akkor vezetne célhoz, ha a fölmelegedés első szakaszának (a kezdeti hőmérsékletről a normális közepes hőmérsékletre való fölmelegedés) időtartama a második szakaszával (a közepes hőmérsékletről a végső hőmérsékletre való fölmelegedés időtartamával) megegyeznék. Ez utóbbi időtartam azonban a legtöbb esetben jóval nagyobb az elsőnél, vagyis a második szakaszban beálló hővesztés az első szakasz hőnyeresége nem compenzálja teljesen. Ez okból célszerűbb azt a hőmérsékletet, amelyre a calorimeter folyadéka a hőcserélődés kizárásakor fölmelegednék, számítás útján megállapítani. Ez legszabatosabban Regnault-Pfaundler eljárása szerint eszközölhető; ez eljárást abban az alakban ismertetjük, amelyben azt Jaeger és v. Steinwehr alkalmazták.¹

A hőmérő járását egyenlő, 30 vagy 60"-nyi időközökben megfigyeljük és pedig úgy az előszakaszban, mint a reactio megindítását követő főszakaszban és végül az utószakaszban. Ha az időt *mm*-papiroson abscissának, az észlelt hőmérséklet ordinátának felvisszük, akkor, föltéve, hogy a kezdeti hőmérséklet a környezeténél valamivel alacsonyabb, a végső hőmérséklet pedig annál magasabb, a 75. rajzon feltüntetett görbét kapjuk. Az előszakaszban (*AB*) a hőmérséklet lassan



75. rajz.

energiára van szükségünk, amelyet sokféleképpen állíthatunk elő; pl. 1 ampères árammal, ha 35 voltos áramforrást és 35 ohmos ellenállást használunk, 2 ampères áram esetén 17.5 volt elegendő és a fűtő drót ellenállását ez esetben 8.8 ohmra kell választani. A fűtődrót ellenállását célszerű akkorának választani, hogy ahhoz képest a nem túlságosan vastag rézdrótok ellenállását elhanyagolhassuk. A mérésre vonatkozó részletesebb utasításokat l. v. Steinwehr cikkében, Stähler, Arbeitsmethoden III, I, 608. l. — L. továbbá v. Steinwehr, Zeitschr. f. phys. Chemie 38, 187 (1901); Henning, Ann. d. Phys. [4] 21, 858 (1906); Jaeger u. v. Steinwehr, Ann. d. Phys. [4] 21, 38 (1906); St. Jahn, Zeitschr. f. anorg. Chemie 60, 351 (1908); U. Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 78, 58 (1912), amely dolgozatok a fűtőellenállás néhány bevált alakját is ismertetik.

¹ L. v. Steinwehr cikkét Stähler, Arbeitsmethoden, III, I. kötetében 618. l. A számpéldát is e cikkből vesszük.

és egyenletesen emelkedik; a hőmérséklet változását ábrázoló vonalnak ez a része egyenes. A reactio megindításakor a hőmérséklet gyorsan, majd lassabban emelkedik és miután *C*-ben maximumát elérte, ismét csökken; a csökkenés *D*-től kezdve az idővel arányos, miért is az utószakasznak megfelelő *DE* vonal darab ismét egyenes. Ha a reactio megindítása után a calorimeter és környezete között hő nem cserélődne ki, akkor a hőmérséklet a pontozottan rajzolt görbe mentén változnék és *F* és *B* pontok ordinátáinak különbsége közvetlenül adná a keresett hőmérsékletváltozást. A tényleges hőmérsékletemelkedés tehát kisebb annál, mely hőcserélődés nélkül bekövetkeznék; *D* ponton túl csupán a sugárzásból és vezetésből eredő hőveszteség szabja meg a görbe irányát. Feladatunk a hőcserélődés okozta *FD* hőmérsékletkülönbséget kiszámítani. Az eljárást legkönnyebben példa kapcsán ismerjük meg.

A kísérletet azzal kezdjük, hogy a hőmérsékletet egyenlő időközökben, pl. percenként észleljük; a tizedik időköz végén a hőmérsékletet nem olvassuk le, hanem ahelyett a reactiót e pillanatban megindítjuk. A tizenegyedik időköz végén, valamint az ezt követő időközökben — czélszerűen sűrűbben, mint az elő- és utószakaszban, de csak tizedrésznyi pontossággal¹ — a hőmérsékletet újból észleljük és az eljárást, miután az egymást követő időközökben beálló hőmérsékletváltozás megint egyenletessé vált, még mintegy az előszakasz időtartamának megfelelő időn át folytatjuk.

Legyenek ez észlelések a következők:²

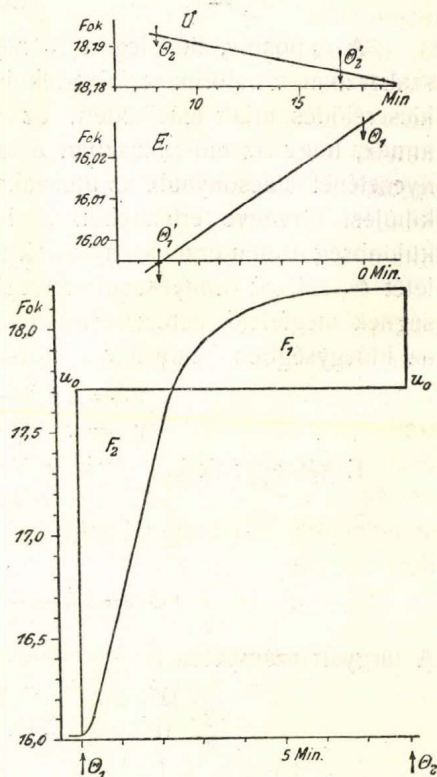
Előszakasz :		Főszakasz :		Utószakasz :	
11 h 32min.	15·995 ₈ ⁰	11 h 42min.	—	11 h 50min.	18·19 ⁰
11 33	16·000 ₀	11 42 ¹ / ₄	16·08 ₅ ⁰	11 51	18·187 ₃
11 34	16·004 ₀	11 42 ¹ / ₂	16·27	11 52	18·187 ₃
11 35	16·006 ₄	11 42 ³ / ₄	16·45	11 53	18·186 ₁
11 36	16·008 ₃	11 43	16·63 ₅	11 54	18·187 ₅
11 37	16·011 ₁	11 43 ¹ / ₄	17·85	11 55	18·186 ₁
11 38	16·013 ₆	11 43 ¹ / ₂	17·10	11 56	18·186 ₅
11 39	16·017 ₆	11 43 ³ / ₄	17·30	11 57	18·185 ₂
11 40	16·020 ₈	11 44	—	11 58	18·184 ₀
11 41	16·024 ₄	11 44 ¹ / ₂	17·80	11 59	18·183 ₂
		11 45	17·92 ₅	11 60	18·182 ₀
		11 45 ¹ / ₂	18·01 ₅		
		11 46	18·07 ₅		
		11 46 ¹ / ₂	18·11 ₆		
		11 47	18·14 ₅		
		11 48	18·17 ₅		
		11 49	18·18 ₅		

¹ Ez adatok ugyanis csak a környezettel való hőcserélődés miatt szükséges correctio kiszámítására valók, míg az elő- és utószakaszra vonatkozó észlelésekből a kezdeti és végső hőmérséklet pontos értékét számítjuk ki.

² A hőmérséklet $\frac{1}{10}^0$ -okra osztott hőmérőn olvastatott le, az elő- és utószakaszban az osztályzat törtrészeinek mikrométerrel való mérése, a főszakaszban azoknak becslése útján. Az indexként írott számok is becslés eredményei.

A kapott adatokat derékszögű koordinata-rendszerben grafikusán ábrázoljuk. Evégből mm -papiroson az időt (t) abscissának, a hőmérsékletet (Θ) ordinátának viszzük fel; a rajz méreteit úgy választjuk, hogy abból a meghatározandó adat utolsó számjegye még biztosan megállapítható legyen. Ha tehát a hőmérsékletet századfokig akarjuk ismerni, akkor az ordinata egységét úgy választjuk, hogy 1 mm -nek $0\cdot01^\circ$ feleljen meg. Az elő- és utószakasz ábrázolásakor az ordinata egységét a fentebb tett megjegyzésnek megfelelően nagyobbobbnak kell választani, mint a tulajdonképpeni reactioszakasznál; az abscissatengelyen az elő- és utószakasz ábrázolásakor 1 percet 1 cm , a főszakasznál 2 cm hosszúsággal fejezhetünk ki. Az elő- és utószakasz pontjait összekötő vonal¹ igen közelítőleg egyenes, a főszakasznak hirtelen, majd lassabban emelkedő görbe felel meg. A három szakasz ábrázolását a közölt számpélda esetére a 76. rajzon ájtjuk. Az előszakasz az első észleléssel kezdődik és a reactio megindításának időpontjával végződik; az e két időpontnak megfelelő hőmérsékletet a grafikonból $\Theta'_1 = 15\cdot991_3^\circ$ -nak ($t'_1 = 11^h 32^{\text{min}}$) és $\Theta_1 = 16\cdot027_3^\circ$ -nak ($t_1 = 11^h 42^{\text{min}}$) állapítjuk meg. Az utószakaszt olyan időponttal kezdjük, amelyen túl a hőmérsékletváltozás már egyenletes; ilyennek választhatjuk a $t_2 = 11^h 50^{\text{min}}$ időpontot, melynek a grafikon szerint $\Theta_2 = 18\cdot192_3^\circ$ felel meg és befejezettnek tekintjük a $t'_2 = 11^h 60^{\text{min}}$ időponttal, melyben $\Theta'_2 = 18\cdot182_0^\circ$. A főszakasz a reactio megindításának időpontjától az utószakasz kezdetéig tart.

Az elő- és utószakasznak a grafikon alapján megállapított kezdeti és végső hőmérsékletéből kiszámíthatjuk a környezettel való hőcserélődés folytán 1 perc alatt bekövetkező hőmérsékletváltozást, mely a jelen esetben az előszakaszra nézve:



76. rajz.

U = Utószakasz.

E = Előszakasz.

¹L. a 128. 1. lábjegyzetét.

$$v_e = \frac{\Theta_1 - \Theta'_1}{t_1 - t'_1} = \frac{16 \cdot 027_3^0 - 15 \cdot 991_3^0}{10} = +0 \cdot 0036_0 \frac{\text{fok}}{\text{min.}}$$

az utószakaszra nézve pedig:

$$v_u = \frac{\Theta'_2 - \Theta_2}{t'_2 - t_2} = \frac{18 \cdot 182_0^0 - 18 \cdot 192_3^0}{10} = -0 \cdot 0010_3 \frac{\text{fok}}{\text{min.}}$$

A v_e pozitív, illetőleg a v_u negatív előjele azt jelenti, hogy az előszakaszban a calorimeterfolyadék hőmérséklete a környezettel való hőcserélődés miatt emelkedett, az utószakaszban pedig csökkent, jeléül annak, hogy az előszakaszban a calorimeterfolyadék hőmérséklete a környezeténél alacsonyabb, az utószakaszban annál magasabb volt. Newton kihülési törvénye értelmében a hőmérsékletváltozást kis hőmérsékletkülönbség esetén ezzel arányosnak tekinthetjük; ha a környezet hőmérsékletét Θ_0 -sal, az arányossági tényezőt pedig (az 1^0 -nyi hőmérsékletkülönbségnek megfelelő percenkénti változást) a -val jelöljük, akkor eszerint az időegységben bekövetkező hőmérsékletváltozás

$$v_e = a(\Theta_0 - \Theta_1), \text{ illetőleg}$$

$$v_u = a(\Theta_0 - \Theta_2).$$

E két egyenletből a és Θ_0 értékét kiszámíthatjuk; ez értékek:

$$a = \frac{v_e - v_u}{\Theta_2 - \Theta_1} \text{ és}$$

$$\Theta_0 = \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} + \frac{1}{2a}(v_e + v_u).$$

A tárgyalt számpélda adatait behelyettesítve, lesz

$$a = \frac{0 \cdot 0036_0 + 0 \cdot 0010_3}{18 \cdot 192_3^0 - 16 \cdot 027_3^0} = 0 \cdot 0021_4 \text{ és}$$

$$\Theta_0 = \frac{16 \cdot 027_3 + 18 \cdot 192_3}{2} + \frac{1}{0 \cdot 0042_8}(0 \cdot 0036_0 - 0 \cdot 0010_3) = 17 \cdot 71^0.$$

Ez adatok alapján a hőcserélődés okozta hőmérsékletváltozást a főszakaszra nézve is kiszámíthatjuk. A dt időben bekövetkező hőmérsékletváltozás $d\Theta$ ugyanis arányos lévén a környezet hőmérsékletének (Θ_0) és a calorimeterfolyadék hőmérsékletének (Θ) különbségével és a hőcserélődés időtartamával, lesz

$$d\Theta = a(\Theta_0 - \Theta) dt;$$

a főszakasz egész időtartamára vonatkozó hőmérsékletváltozás ennél fogva

$$\int_{t_1}^{t_2} d\Theta = a \int_{t_1}^{t_2} (\Theta_0 - \Theta) dt = a F.$$

Az F értékét grafikai eljárással állapíthatjuk meg. Ha ugyanis a főszakaszt feltüntető grafikonban a Θ_0 ordináta magasságában az abscissa-tengelylyel párhuzamos egyenest ($u_0 u_0$) húzunk, akkor a görbe pontjainak ez egyenestől való távolsága a $\Theta_0 - \Theta$ különbségnek, az $u_0 u_0$

egyenes maga a főszakasz időtartamának felel meg, úgy, hogy az integrál azt a területet jelenti, amelyet a főszakasz görbéje egyrészt az $u_0 u_0$ egyenessel, másrészt az ennek végpontjaihoz tartozó ordinátákkal bezár. E terület az F_1 és az F_2 területből tevődik össze, amelyek közül F_2 , mint-hogy ennél $\Theta_0 > \Theta$ pozitív, F_1 pedig, melynél $\Theta_0 < \Theta$, negatív előjellel veendő, úgy, hogy a jelen példa esetében $F = F_2 - F_1$. E különbség, a -val szorozva, megadja a reactioszakaszban a környezet hatására beállott hőmérsékletváltozást, amelynek értékével az észlelt $\Theta_2 - \Theta_1$ hőmérsékletváltozást — az előjel figyelembevételével — helyesbítünk kell.¹

Az F értékének kiszámítása célszerűen nem a terület tényleges kimérése alapján, hanem a következő, súlymérésre visszavezetett eljárással történik:

A főszakasz grafikonjának az abszcissatengelylyel, az $u_0 u_0$ egyenessel és a főszakasz kezdetének és végének megfelelő ordinátákkal határolt téglalapalakú területét ollóval kivágjuk és súlyát (p) megmérjük. E súly a $(t_2 - t_1) \Theta_0$ szorzat értékének felel meg, az 1 fok \times min. szorzatnak megfelelő súly tehát $\frac{P}{(t_2 - t_1) \Theta_0}$. A téglalapról azután az F_2 -nek megfelelő területet levágjuk és ehelyett a szintén ollóval kivágott F_1 területet teszszük a mérlegre; a most talált súly az előbbinél $F_1 - F_2$ -vel nagyobb lesz.² A talált súlykülönbséget a $\frac{P}{(t_2 - t_1) \Theta_0}$ értékkel való osztás útján fok \times min. egységekben fejezzük ki. A tárgyalt számpélda esetében az $F_1 - F_2$ értéke -0.175 fok \times min., azaz

$$F = F_2 - F_1 = +0.175 \text{ fok} \times \text{min.}$$

A főszakaszban a hőcserélődés folytán beállott hőmérsékletváltozás ennél fogva

$$aF = a(F_2 - F_1) = 0.0021_4 \times 0.175 = +0.000_4;$$

ennyivel magasabbnak adódik a reactio lefolyása után a környezetből felvett hő miatt a hőmérséklet annál, melyet a hőcserélődés kizárásakor észleltünk volna. Ez érték ezért az észlelt hőmérsékletváltozásból ($\Theta_2 - \Theta_1$) mint correctio levonandó. A hőmérsékletemelkedés helyesbített értéke ennél fogva

$$\Theta_2 - \Theta_1 - aF = 18.192_3^0 - 16.027_3^0 - 0.000_4^0 = 2.164_6^0.$$

A reactio gyors lefolyása esetén, ha pl. a reactioszakasz 1 percnyi, vagy még kisebb időközre reducálódik, az alkalmazandó correctio értéke igen kicsi, mindamellett célszerű a számítást ilyenkor is a leirt módon végezni.

¹ Az aF pozitív előjele azt jelenti, hogy a környezetből hő vétetett fel, a negatív előjel pedig azt, hogy a calorimeterfolyadék hőt veszített.

² Ha a súly kisebbnek adódik, akkor ez természetesen azt jelenti, hogy az $F_1 - F_2$ különbség a súlykülönbségnek megfelelő, de negatív érték.

Fajhő. Ha valamely testtel Q hőt közlünk, amely azt t_1^0 -ról t_2^0 -ra melegíti, akkor a $C_{t_1, t_2} = \frac{Q}{t_2 - t_1}$ hányados az illető test *közepes fajhője* t_1^0 és t_2^0 között. Ennek értéke általánosságban t_1 -gyel és t_2 -vel változik; a $t_2 - t_1$ különbség kisebbedésével C_{t_1, t_2} egy határértékhez közeledik, amelyet az illető test *valódi fajhőjének* nevezünk és amely t^0 hőmérsékleten a $C_t = \frac{dQ}{dt}$ kifejezésnek felel meg. Az így definiált valódi fajhő nem különbözik észrevehetően a kb. 1^0 -nyi hőmérsékletváltozáskor észlelt közepes fajhő értékétől. Ha a valódi fajhő a hőmérséklettel csak kevésbé változik, akkor a közepes fajhő értéke is a választott hőmérsékletközöttől csaknem független; viszont, ha a közepes fajhő értékét a hőmérsékletköz függvényeként ismerjük, akkor ebből a valódi fajhő értékét — e függvénynek a hőmérséklet szerinti differenciálása útján — kiszámíthatjuk. Gázok valódi fajhőjét rendszerint ez úton állapítjuk meg; szilárd és folyékony testeknél — különösen a közönségesnél alacsonyabb hőmérsékleten — a valódi fajhőnek közvetlen kísérleti meghatározása sem jár nehézséggel.

A fajhő értéke különböző aszerint, amint a melegítést állandó nyomáson, vagy az illető test térfogatának állandóan tartásával eszközöljük. Az első esetben a test melegítés közben kiterjedvén, a fölvert hő a külső nyomás és a cohaesioerők ellenében munkát végez; ennek hőegyenértékével nagyobb az *állandó nyomásra* vonatkozó fajhő, C_p , az *állandó térfogatra* vonatkozó fajhő, C_v értékénél. A különbség szilárd és cseppfolyós testeknél alacsony hőmérsékleten többnyire elhanyagolható, magasabb hőmérsékleten azonban jelentékenyebb lehet; értékét thermodynamikailag megokolt összefüggés alapján az illető test kiterjedési együtthatójából, fajlagos térfogatából és az összenyomhatóság együtt-hatójából kiszámíthatjuk.¹ Gázoknál

$$C_p - C_v = \frac{R}{m},$$

hol R az általános gázállandó $\left(1.985 \frac{\text{cal}}{C^0}\right)$, m pedig a gáz molekulásúlya.

Szilárd testeknek állandó térfogatra vonatkozó fajhője, mint azt újabb vizsgálatok kimutatták, a hőmérséklet csökkenésével, illetőleg emelkedésével más-más határérték felé közeledik. Az alsó, az abszolút zérusfoknak megfelelő határérték zérus, a felső pedig, melyet különböző anyagok különböző hőmérsékleten érnek el, a Dulong-Petit-féle tör-

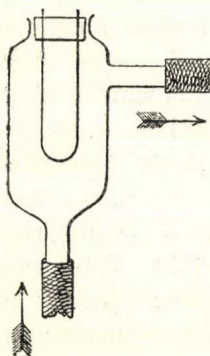
¹ A fajhőre vonatkozó újabb kutatások eredményeit, valamint meghatározásuk módszereit is áttekinthetően tárgyalja Eucken Stähler, Arbeitsmethoden III., I. kötetében, 635. l.

vénynek megfelelő $\frac{6}{P}$ érték, hol P elemi test esetén annak atomsúlya, vegyület esetén molekulasúlyának és a molekulában foglalt atomok számának hányadosa.¹

Folyadékok fajhője is a hőmérséklettel változik; a változás olyan rendű, mint szilárd testeknél, míg azonban az újabb elméleti kutatások alapján a szilárd testek fajhője a hőmérséklet függvényeként szabatosan előállítható, addig folyadékoknál ez még eddig nem sikerült.

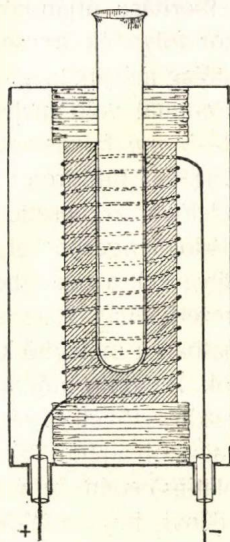
Gázok fajhőjének absolut értéke a molekulában foglalt atomok számától függ. Az állandó térfogatra vonatkozó molekulahő C_v (fajhő és molekulasúly szorzata) egy-atomos gázoknál a kinetikai gázelmélet követelményeinek megfelelően $C_v = \frac{3}{2}R = 2.98$ és ez az érték a hőmérséklettől független. Két-atomos gázok állandó térfogatra vonatkozó molekulahője alacsony hőmérsékleten

$C_v = \frac{5}{2}R = 4.96$, három- és több-atomosaké $3R = 5.96$; ez értékek a hőmérséklettel a szilárd testekre érvényes függvénynek megfelelően, de általában csak lassan növekednek.



77. rajz.

Szilárd és cseppfolyós testek közepes fajhőjét kísérletileg úgy határozzuk meg, hogy az illető anyagot aszerint, amint a választott hőmérsékletköz egyik határa a közönséges hő-



78. rajz.

mérsékletnél magasabb, vagy ennél alacsonyabb, az illető hőmérsékletre hevítjük, illetőleg lehűtjük, majd a calorimeterbe visszük és a calorimeter-folyadék hőmérsékletváltozását mérjük. Az anyag fölmelegítésére, illetőleg lehűtésére rendszerint alkalmas fürdőt használunk. Ha magasabb hőmérsékletet kívánunk elérni, elektromos árammal hevített kemenczét alkalmazunk, amelyet, hogy a calorimetert ne melegítse, kellően szigetelve a calorimeter fölött helyezünk el, vagy közvetlenül az anyag beejtése előtt a calorimeterhez viszünk. A berendezésnek olyannak kell lennie, hogy a vizsgálandó anyagot a kemenczéből minél rövidebb úton — hőveszteség lehető elkerülésével — a calorimeterbe juttathassuk. Ehelyütt csak a fajhőnek aránylag szűk hőmérsékleti határok között való meghatározására használatos eljárást ismertetjük.

¹ A fajhő és a hőmérséklet között lévő összefüggés ismertetését l. E u c k e n idézett cikkében.

Az anyagot alkalmas folyadék gőzével, legkényelmesebben vízgőzzel hevíthetjük; evégből az anyag lemért mennyiségét a 77. rajzon látható gőzköpeny belső edényébe teszszük, az edény nyílását gyapottal, vagy, ha a hőmérsékletet is mérni kívánjuk, átfúrt parafadugóval, melybe hőmérőt illesztünk, lazán elzárjuk és miután az anyagot a calorimetertől távolabb eső helyen legalább fél óráig gőzzel hevítettük, a készüléket közvetlenül a kísérlet előtt (a melegítés beszüntetése nélkül) a calorimeterhez visszük és az anyagot — ha az szilárd halmazállapotú és a víz reá hatástalan — a gyapot, illetőleg a hőmérő és a calorimeter fedőjének eltávolítása után a kellő hosszúságú kaucsuksővel felszerelt gőzköpeny felborítása útján közvetlenül a calorimeterfolyadékba ejtjük. Ha e műveletkor folyadék frecegne ki, akkor a calorimeterben maradt folyadék súlyát utólag mérjük meg. A gőzzel való melegítésnél kényelmesebb az elektromos árammal való melegítés. Az anyagot befogadó üvegcsövet ez esetben 3—5 mm falvastagságú, egyik végén zárt rézcsőbe illesztjük, melyre a szigetelt fűtődrótot tekercseljük s amelyet a 78. szkématis rajznak megfelelően, aszbesztlemezek közbeiktatásával, magnesiumoxyddal megtöltött bádoghengerbe helyezünk. A fűtődrótot üveg- vagy porcellánccsővel szigetelve kell a bádoghenger nyílásain kivezetni. Egy darabból álló, a hőt jól vezető fémes testet selyemszára is függeszthetünk, melylyel azt adott pillanatban a melegítő készülékből kiemelhetjük és a calorimeterbe sülyeszthetjük. Hasonló módon járhatunk el durva poralakú testtel is, ha azt vékony rézdrótszövetből készült kosárkában melegítjük. Vízben oldható szilárd testet, vagy folyadékot vékonyfalú üveg-, quarcz-, vagy czélszerűbben fém- (ezüst, platina) edénykébe zárunk, melynek hőcapacitását számításba veszszük. Az edényt, hogy a lehütéskor lecsapódó gőz lecsapódáshője hibát ne okozzon, a folyadékkal csaknem teletöltjük, vagy az észlelt fajhőt a lecsapódáshő értékével helyesbítjük.

Gázok és gőzök közepes fajhőjének calorimetriás meghatározása csekély hőcapacitásuk miatt különös óvintézkedéseket igényel, amelyek leírását mellőzzük. Az állandó térfogatra vonatkozó közepes fajhőt újabban tökéletesített eljárással úgy is meghatározhatjuk, hogy a vizsgálandó gázt valamely robbanó gázeleggyel, pl. hydrogen-oxygen- durranógázzal elegyítjük és azt zárt edényben elektromos szikrával meggyújtva, a robbanáskor bekövetkező nyomásnövekedést mérjük. Az égés ismert reactióhője a robbanó elegy égéstermékét és a hozzáelegyített vizsgálandó gázt ezeknek fajhőjétől függő magas hőmérsékletre hevíti; e hőmérsékletet a gáz ismert összetétele alapján a robbanáskor észlelt nyomásból kiszámíthatjuk. Ebből és a robbanó elegy égéstermékének — ismeretesnek föltételezett — fajhőjéből a hozzáelegyített gáz fajhőjét is kiszámíthatjuk.

A gázt nagyobb, 10—35 literes gömbalakú aczélpalaczkba zárjuk;

a nyomást hullámosan hajlított aczélemez-manometer jelzi, melynek a robbanáskor bekövetkező kihajlását tükörleolvasással nagyítjuk. Az eljárás, minthogy a robbanás (abs.) hőmérséklete csaknem 3000° -ot érhet el, igen értékes kiegészítése a fajhő magas hőmérsékleten való meghatározására alkalmas módszereknek.

A *valódi fajhő* meghatározására újabban különösen Nernst és tanítványai dolgoztak ki módszereket, melyek a fajhőnek igen alacsony hőmérsékleten (a folyósított levegő és hydrogen hőmérsékletén) való mérésére is alkalmasak. Ez eljárásoknak itt csak az elvét ismertethetjük: az illető anyaggal — folyadékot vagy poralakú testeket vékonyfalú ezüst-palaczkba kell zárni — lehetőleg tökéletes vacuumban ismert hőmennyiséget közlünk és a bekövetkező hőmérsékletváltozást megmérjük. Az ismert hőmennyiséget úgy termeljük, hogy lehetőleg az anyag belsejében¹ elhelyezett vékony konstantan-drótban megmért elektromos energiát hővé alakítunk; a hőmérsékletet ugyancsak az anyagba ágyazott vékony platina-drót ellenállásából állapítjuk meg, mely platinadrótot esetleg fűtődrótnak is használhatjuk. Hogy a vezetés és sugárzás okozta hővesztés, vagyis az elő- és utószakaszban mutatkozó lassú hőmérsékletváltozás minél jelentéktelenebb legyen, lehetőleg tökéletes vacuumról kell gondoskodnunk, amilyent pl. a Gaede-féle molekula-légszivattyúval állíthatunk elő. Az eljárás különösen a közönségesnél alacsonyabb hőmérsékleten ad szabatos értékeket.



79. rajz.

Nagyobb mennyiségben rendelkezésre álló *folyadék*nak, pl. vizes oldatnak *valódi fajhőjét* a következő eljárással is meghatározhatjuk. A 79. rajzon látható, $10\text{--}50\text{ cm}^3$ higanyt tartalmazó hőmérőalakú edény, az ú. n. *calorifer* felső capilláris részén két jel van, mely a higany térfogatának két különböző hőmérsékleten, pl. 80° és 25° -on, felel meg. Ez edényt vízfürdőbe helyezett kémlecsőben annyira melegítjük, hogy a higany a felső jelen túl emelkedjék, majd igen lassan le hagyjuk hűlni és abban a pillanatban, mikor a meniscus a felső jelen áthalad, a calorimeter vizébe mártjuk, a meniscusnak az alsó jelen való áthaladásakor pedig abból kiemeljük. A calorimeter vizének hőmérsékletváltozásából ismert módon kiszámíthatjuk az átadott hőt.² A kísérletet azután megismételjük, azzal a különbséggel, hogy calorimeterfolyadékunk nem a vizet, hanem a

¹ L. Eucken-nek a 152. lapon idézett cikkét.

² A higany fajhője 0.033 lévén, 1 g higany 80° -ról 25° -ra való lehüléskor $55.0.033 = 1.8$ cal-t szolgáltat. Hogy 1000 g vizet 1° -kal fölmelegíthessünk, eszerint $\frac{1000}{1.8} = 550\text{ g}$, vagyis 41 cm^3 higany szükséges.

vizsgálendő folyadékot használjuk. Az átadott hőmennyiség ugyanaz lévén, mint az előbbi kísérletben, a most észlelt hőmérsékletváltozásból a keresett fajhőt kiszámíthatjuk.

A fajhő meghatározására szükséges ismert hőmennyiséget elektromos úton is előállíthatjuk (146. l.).

Gázok valódi fajhőjének meghatározása bonyolódottabb berendezést kíván. Az eljárás abban állhat, hogy a kísérleti hőmérsékletre hevített áramló gázzal megmért elektromos energiából termelt hőt közlünk és a gáz hőmérsékletének emelkedését mérjük (Scheel és Heuse). A gázt állandó hőmérsékletű környezetben (elektromos kemenczében) elhelyezett két olyan calorimeteredényen is átáramoltathatjuk, amelyek egyikének hőmérséklete a másik edény hőmérsékleténél valamivel alacsonyabb; a különböző gázok átáramoltatásakor a stationárius állapot beállta után mért hőmérsékletkülönbségekből a fajhők viszonylagos értéke kiszámítható. (Nernst.)

Az állandó nyomásra és az állandó térfogatra vonatkozó fajhő viszonyának $\left(\frac{C_p}{C_v}\right)$ mérése (pl. a hang terjedése sebességének meghatározása) útján is juthatunk a $C_p - C_v = \frac{R}{m}$ (R a gázállandó, m a gáz molekulásúlya) összefüggés tekintetbe vételével a kétféle (valódi) fajhő ismeretéhez. Ez eljárás, mivel a $\frac{C_p}{C_v}$ meghatározásakor elkövetett kis hiba a C_v értékében aránylag nagy eltérést okoz, a fajhők viszonyának nagyon szabatos meghatározását teszi szükségessé.¹

Olvadáshő. Az olvadáshőt, vagyis az 1 g szilárd anyag megolvasztására szükséges hőmennyiséget rendszerint közvetett úton határozzuk meg. Ha az anyag a szoba, illetőleg a calorimeter hőmérsékleténél t_1^0 -kal magasabb hőmérsékleten, pl. t^0 -on olvad, úgy a t_2^0 -kal olvadáspontjának hőmérséklete fölé hevített anyag m g-jának a calorimeterbe ejtésekor a calorimeternek a következő hőmennyiségek adatnak át, feltéve, hogy a megolvadt anyag fajhője C_2 , a szilárd halmazállapotúé C_1 és az olvadáshő értéke az olvadáspont hőmérsékletén q :

az olvadék lehülésekor t^0 -ig $A_2 C_2 m$ cal.,
 az olvadék megmeredésekor t^0 -on..... qm „ „,
 a szilárd anyag lehülésekor a calorimeter hőmérsékletére $A_1 C_1 m$ „ „.

¹ Gázok fajhőjének meghatározására vonatkozólag bővebb felvilágosítást ad Jellinek, Lehrb. d. phys. Chemie I. 161. l. és Eucken idézett cikke.

E hőrészetek összege, S adja az a calorimeternek átadott összes hőmennyiséget;¹ ebből tehát az olvadáshő:

$$q = \frac{S}{m} - A_2 C_2 - A_1 C_1.$$

A három ismeretlen (q , C_1 és C_2) meghatározására 3 kísérletet végzünk; a calorimeterbe ejtendő, lemért anyagot vékonyfalú fémedényben, alkalmas fürdőben, egyszer olvadáspontjánál kb. 30° -kal, majd olvadáspontjánál kb. 5° -kal magasabb hőmérsékletre és végül olvadáspontjához közelálló, de ennél alacsonyabb hőmérsékletre melegítjük és a calorimeterben le hagyjuk hűlni. A legutóbb említett kísérletből megtudjuk a szilárd anyag fajhőjét; ennek ismerete alapján az első két kísérletből a fenti képlettel q és A_2 kiszámítható.

Ha az anyag a szoba hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten olvad, úgy az első két kísérletet különböző mértékben túlhűtött szilárd, a harmadikat pedig megolvasztott anyaggal végezzük.

Ha valamely anyag molekulafagyáspontcsökkenése ismeretes, úgy ebből a 81. lapon adott $t_m = \frac{0.001985 T^2}{q}$ képlettel az olvadáshő értéke kiszámítható.

Oldáshő (higítás- és elegyítéshő). Az 1 g anyag oldásakor keletkező, vagy eltűnő hőmennyiséget oldáshőnek nevezzük. E hőmennyiséget pozitívnak, illetőleg negatívnak tekintjük aszerint, amint az oldás melegedéssel vagy lehüléssel jár. Az a körülmény, hogy tömény oldatok higítása csaknem mindig hőváltozással jár, azt eredményezi, hogy az oldáshő értéke az oldószer mennyiségétől függ, hacsak ebből, mint azt többnyire teszszük, akkora mennyiséget nem alkalmazunk, hogy a keletkező oldat higításhője elhanyagolható legyen. Olyan anyagoknál, melyek az oldáskor chemiai változást szenvednek, pl. elektrolytosan

¹ Ez összeg értéke akkor is ugyanaz marad, ha az oldadék nem az olvadáspont hőmérsékletén, t° -on, hanem ennél alacsonyabb hőmérsékleten, tehát túlhűtött állapotban mered meg. Csakhogy ez esetben, ha például a túlhűlés ϑ° , az egyes hőrészetek a következő értékűek:

$$\begin{array}{ll} \text{az oldadék lehülésekor } t - \vartheta^\circ\text{-ra átadott hő} & \dots \dots \dots (A_2 + \vartheta) C_2 m \text{ cal.}, \\ \text{az oldadék megmeredésekor } t - \vartheta^\circ\text{-on átadott hő} & [q + (C_1 - C_2) \vartheta] m \text{ " "}, \\ \text{a szilárd anyag lehülésekor } t - \vartheta^\circ\text{-ról a calori-} & \\ \text{meter hőmérsékletére átadott hő} & \dots \dots \dots (A_1 - \vartheta) C_1 m \text{ " "}. \end{array}$$

Ebből látható, hogy az olvadáshő értéke a hőmérséklettel változik. Az olvadáspontnál ϑ° -kal alacsonyabb hőmérsékleten eszerint az olvadáshő értéke:

$$q_{t - \vartheta^\circ} = q^{t^\circ} + (C_1 - C_2) \vartheta,$$

ahol q^{t° az olvadáshő értéke az olvadásponton, C_1 a szilárd és C_2 a folyékony anyag fajhője.

dissociálnak, megeshetik, hogy ez a változás csak igen nagy hígításkor válik teljessé, azaz a keletkezett oldat további hígításhője esetleg el nem hanyagolható. Ily esetben a keletkezett oldat töménységét meg kell adnunk. Az anyag így értelmezett oldáshőjét meg kell különböztetni attól az oldáshőtől, amelyet akkor észlelünk, ha az anyag a szükséges oldószermennyiséggel éppen telített oldattá változik, az ú. n. *integrális oldáshőtől*. Az integrális oldáshőt megkapjuk, ha a közönséges (híg oldatra vonatkozó) oldáshő értékéből a telített oldat hígításhőjét levonjuk. Az oldáshőnek még egy harmadik definitiója is használatos, a *telített oldatban* való oldás oldáshője, vagyis az ú. n. *differenciális oldáshő*. Ez alatt azt a hőmennyiséget értjük, mely 1 g anyagnak igen nagy mennyiségű, csaknem telített oldatban való oldásakor fejlődik. Az így definiált oldáshő (q) az illető anyag oldékonyságával (c), illetőleg az oldékonyságnak a hőmérséklettel való változásával a következő egyenlet szerint függ össze:

$$\frac{dc}{dT} = -\frac{q \cdot M}{1.985 T^2},$$

mely egyenlet integrálva, a következő alakú (l = természetes logaritmus):

$$lc_2 - lc_1 = \frac{q \cdot M}{1.985} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

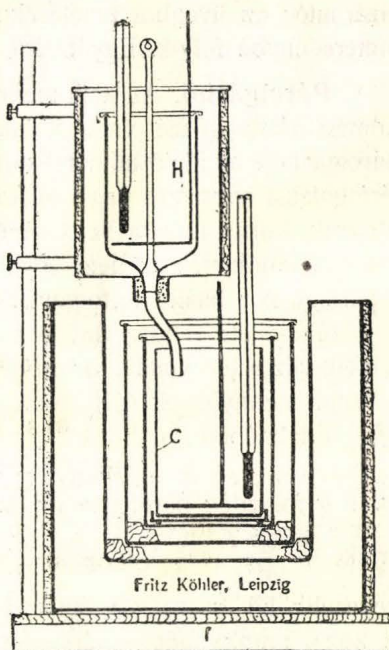
Ez egyenletben c_1 a T_1 abs. hőmérsékletnek, c_2 a T_2 abs. hőmérsékletnek megfelelő oldékonyság, q a $\frac{T_1 + T_2}{2}$ hőmérsékletnek megfelelő differenciális oldáshő (1 g anyagnak telített oldatban való oldásakor fejlődő hő) és M az oldott anyag molekulásúlya. Ez egyenletből q értékét kiszámíthatjuk.

Az oldáshőt közvetlen eljárással szoktuk meghatározni, oly módon, hogy magát az oldószert calorimeterfolyadéknak használjuk és az oldandó anyagot vagy megmért mérőcsőből a calorimeterbe szórjuk, vagy az oldandó anyag megmért mennyiségét vékonyfalú, a calorimeter fedőjében megerősített, üvegbottal ellátott kémleőcsőbe teszszük és a hőmérséklet kiegyenlítődése után a kémleőcső fenekét az üvegbottal átlukasztva, az oldást eszközöljük. Hygroskopos anyagot, vagy folyadékot vékonyfalú üvegtekébe forrasztunk, melyet a kellő pillanatban a calorimeter edényében összetörünk. Szilárd anyagnak, hogy gyorsan oldódjék, finom eloszlásúnak kell lennie; ez okból, ha csak lehetséges, finomra porított, selyemszöveten átszítált anyagot használunk. Gázok oldáshőjét úgy határozzuk meg, hogy a calorimeteredényben vékonyfalú, csaknem egészen megtöltött mosópalaczkot helyezünk el, amelybe a hőmérséklet kiegyenlítődése után az illető gázt bevezetjük. Az absorbeált gáz mennyiségét utólag a folyadék megelemzése útján (121. l.) határozzuk meg. Kevéssé oldható gázoknál ez az eljárás csak közelítő pontosságú.

Nagyon kevésbé oldható sók oldáshőjét legegyszerűbben úgy határozhatjuk meg, hogy azokat a calorimeterben csaknem teljesen disszociált két só híg oldatának cserebomlása útján állítjuk elő. Ez esetben az oldatban végbemenő egyetlen reactio az illető szilárd sónak a képződése oldott ionjaiból, vagyis éppen reciprokjá annak a folyamatnak, amely végbemenne, ha az illető szilárd só igen nagy mennyiségű vízben oldanók. Az észlelt reactionhő ennél fogva a keresett oldáshőtől csak előjelre nézve különbözik. Egyúttal azt is látjuk, hogy nagy mértékben disszociáló sók oldáshője két hőrészből tevődik össze, a tényleges oldáshőből és az oldott só disszociációhőjéből. Az összes reactionhő e két componensre kísérleti úton nem, de számítás útján felbontható, amennyiben pl. a disszociációhőt a disszociációállandónak a hőmérséklettel való változásából kiszámíthatjuk.

Két oldat elegyítésekor keletkező reactionhőt Berthelot eljárása szerint a következő módon mérhetjük. A két oldatból egyenértékű mennyiséget és pedig annyit, hogy együttes térfogatuk a calorimeteredény térfogatának megfelelően, legcélszerűbben két, kiöntésre calibrált mérőlombikban, a calorimeter mellé helyezünk és az egészet a hőmérséklet kiegyenlítődése céljából éjjelen át magára hagyjuk. Az egyik mérőlombik nyakába előzőleg olyan hőmérőt illesztünk, amilyen a calorimeterben van és amelyet azzal közvetlenül összehasonlítottunk. A hőmérővel el nem látott lombikból most az oldatot a calorimeter edényébe öntjük, a hőmérős lombikot parafaékeken a calorimeter mellett lévő, befödhető fémes védőhengerbe helyezük és úgy ebben, mint a befödött calorimeterben egyenlő időközökben, pl. percenkint észleljük a hőmérsékletet. Meghatározott időpontban azután a hőmérőt kivesszük a lombikból és a calorimeter fedőjét fölemelve, a lombik tartalmát beleöntjük a calorimeterbe, a fedőt ismét a calorimeterre helyezük és egyenletes kaválás közben a hőmérséklet észlelését folytatjuk. Az adatokból kiszámítjuk a két oldat hőmérsékletét (t_1 és t_2) a keverés pillanatában, ebből az elegyét (a reactio beállta előtt) (t) a következő képlettel:

$$t = \frac{A t_1 + B t_2}{A + B},$$



80. rajz.

amelyben A a t_1 hőmérsékletű oldat hőcapacitása, B a t_2 hőmérsékletű oldat és a calorimiterrészek hőcapacitása; a továbbiakban az ismert módon járunk el.¹ A leírt műveleteknél az edényekhez nem szabad kézzel nyulni; eczélra parafával bélelt facsiptetőket kell használnunk.

Hogy az oldatok elegyítésével kapcsolatos hibaforrásokat lehetőleg kiküszöböljük, *Thomson* a tulajdonképpeni calorimetedény fölött másik, alul tölcsérszerűen megszőkített és külön védőköpenyvel burkolt edényt alkalmazott. (80. rajz.) A tölcsér nyílása beköszörült üvegbottal elzárható; az üvegbot emelésekor a folyadék a felső edényből a calorimetedénybe folyik. Egyébként teljesen az imént leírt eljárást követjük.

Párolgáshő. Az a hőmennyiség, mely 1 g folyadéknak ugyanolyan hőmérsékletű gőzzé való átalakításához szükséges, az illető folyadék párolgáshője az illető hőmérsékleten. Minthogy a gőz térfogata a folyadék térfogatánál sokszorta nagyobb, a párolgás, ha az külső nyomás ellenében történik, külső munka végzésével jár. E külső munka értékét könnyen kiszámíthatjuk, t. i. az nem egyéb, mint a telített gőz p nyomásának és a párolgáskor beálló térfogatváltozásnak a szorzata; a folyadék térfogata a gőzé mellett rendszerint elhanyagolható lévén, a térfogatváltozást a telített gőz v térfogatával is helyettesíthetjük. Ha a folyadék g -molekulásúlyni mennyiségét (M) párologatjuk el, úgy az *Avogadro*-féle törvény értelmében

$$p v = R T = 1.985 T \text{ cal.}$$

és 1 g folyadék párolgásakor az eközben végzett külső munka hőegyenértéke $\frac{1.985 T}{M}$ cal. Vacuumban való elpárologtatáskor eszerint ennyivel kevesebb hő szükséges, mint ha a folyadék nyitott edényben párolog. A külső munka hőegyenértékével kisebbitett párolgáshőt „belső párolgáshő“-nek szokás nevezni. A 100°-ú víz párolgáshője pl. (nyitott edényben) 537 cal., a párolgáskor végzett külső munka hőegyenértéke 41 cal., a belső párolgáshő ennél fogva 496 cal.

¹ Ha az észlelt hőmérsékletváltozásra alkalmazandó correctio kiszámítására a 147. lapon leírt eljárást használjuk, az $a = \frac{v_e - v_u}{\theta_2 - \theta_1}$ képletben előforduló a mennyiség meghatározásakor kis hibát követünk el, mely onnan ered, hogy az előszakaszban a calorimeterben más folyadékmennyiség foglaltatik, mint a fő- és utószakaszban, ami a hőcserélődés sebességére befolyással van. Az a értékének szabatos meghatározása céljából úgy járhatunk el, hogy az előszakaszban a hőmérsékletváltozást előbb a fő- és utószakaszban megfelelő folyadékmennyiséggel állapítjuk meg és az a értékének kiszámítására az ilyenkor észlelt adatokat használjuk, majd pipettával közel annyi folyadékot kivéve, amennyit a másik folyadékból a calorimeter folyadékához elegyíteni kívánunk, az előszakaszban megfelelő észleléseket folytatjuk, de most csak azon célból, hogy a reactio kezdeti hőmérsékletét pontosan megállapítsuk. A továbbiakban a 147. lapon leírt módon járunk el.

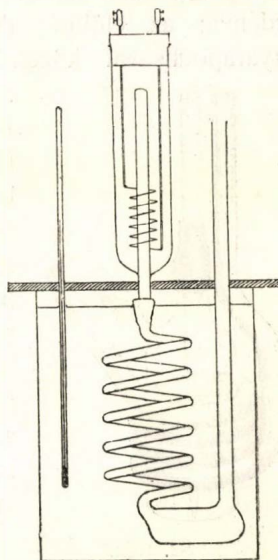
A hőmérséklet emelésével a gőznyomás gyorsan növekedik, a telített gőz molekulatérfogata ennek megfelelően csökken és így magas hőmérsékleten a folyadék térfogata a telített gőzé mellett többé el nem hanyagolható. Egyben az egyszerű gáztörvény érvényessége is megszűnik. A kritikus hőmérsékleten a folyadék és a gőz térfogata egyenlő lévén, a külső munka zérus.

A párolgáshő értéke a hőmérséklettel jelentékenyen változik. Ha a t^0 -ra vonatkozó párolgáshőt λ_t -val, a ϑ^0 -kal alacsonyabb hőmérsékletre vonatkozót $\lambda_{t-\vartheta}$ -val, a folyadék fajhőjét C_1 -gyel és a gőzét C_2 -vel jelöljük, akkor

$$\lambda_{t-\vartheta} = \lambda_t + (C_1 - C_2) \vartheta.$$

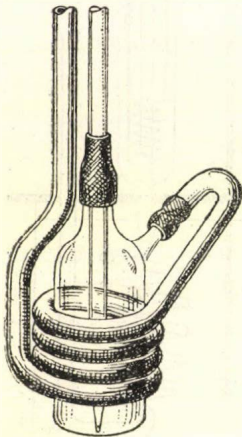
E képlet analog az olvadáshőre a 157. lapon közölt képlettel. Minthogy minden esetben $C_1 > C_2$, a párolgáshő csökkenő hőmérséklettel nő, a hőmérséklet növekedésekor pedig csökken. A kritikus hőmérsékleten zérussá válik.

A párolgáshő kísérleti meghatározására két út kínálkozik. Vagy a folyadék gőzét calorimeterbe vezetjük és a gőz megsűrűsödésekor szabaddá váló hőt mérjük, vagy a folyadékot a calorimeterben elpárologtatva, a calorimeterből elvont hőt határozzuk meg. Az első elven alapszik a következő eljárás. A calorimeterben (81. rajz; a calorimeter védőköpenye nincs megrajzolva) kigyócső van elhelyezve, amelyhez alul kb. 100 cm^3 térfogatú lapos edény, ehhez pedig függőlegesen emelkedő elvezető cső van forrasztva. A tulajdonképpeni forraló edény bővebb cső, kb. 10 mm átmérőjű beforrasztott csővel, melynek alsó végét kőszőrülettel a kigyócső felső bővebb részére illeszthetjük. A forraló edény felül kaucsuk- vagy parafadugóval van elzárva, melyen két vastag rézdrót halad át; a két rézdrótot alul vékony platinadrót-spirális köti össze, mely elektromos árammal melegíthető. A forraló edényt előbb üresen, majd körülbelül $\frac{2}{3}$ -áig folyadékkal töltve, megmérjük; alsó nyílását a mérés-kor parafadugóval elzárjuk. Meghatározzuk továbbá a kigyócsöves edénynek, valamint a calorimeteredénynek és a calorimeterfolyadékának is a súlyát és az egész készüléket a rajznak megfelelően összeállítjuk. A forraló edény és a calorimeter fedője közé a hősugárzás csökkentésére aszbeszt- és vékony fémlamezeket helyezünk és magát a forraló edényt is célszerűen aszbesztlemezzel burkoljuk. A kigyócső felső bővebb részének csaknem teljesen a calorimeter folyadékába kell merülnie, a forraló



81. rajz.

edény összekötő csöve pedig lehetőleg rövid legyen. A kísérletet a hőmérséklet észlelésével kezdjük, majd néhány akkumulátor áramát megfelelő ellenállás becsatolásával úgy szabályozzuk, hogy a folyadék nyugodtan forrjon. A forralást addig folytatjuk, míg a calorimeter-folyadék hőmérséklete kb. 2° -kal emelkedett, azután az áramot kikapcsoljuk és a hőmérséklet észlelését addig folytatjuk, míg annak járása újból egyenletessé vált. A gőz megsűrűsödése folytán beállott hőmérsékletemelkedést a szokásos módon helyesbítjük. Az észlelések befejezése után újból megmérjük a forraló edényt és a kigyócsöves edényt; az előbbi edény súlyvesztésének az utóbbi edény súlygyarapodásával közelítőleg egyeznie kell. A megsűrűsödött folyadék



82. rajz.

súlyából és a calorimeternek átadott hőből a forráspont hőmérsékletére vonatkoztatott párolgáshőt a következő megfontolás alapján számítjuk ki. A calorimeternek átadott hő két részletből tevődik össze: a folyadék forráspontján való megsűrűsödés hőjéből és abból a hőmennyiségből, amelyet a megsűrűsödött folyadék a forráspont hőmérsékletéről a calorimeter hőmérsékletére való lehülés közben a calorimeternek átadott. Az utóbbi hőrésztet kiszámíthatjuk, ha a folyadék forráspontját és fajhőjét ismerjük; ez utóbbiakat tehát szükség esetén külön kísérlettel meg kell határozni.

A párolgáshőnek a második helyen említett elv szerint való meghatározása főleg alacsony forráspontú folyadékoknál előnyös. A folyadékot vékonyfalú mosópalaczkban vagy levegőáramban, vagy szivattyúzással elpárologtatjuk, utóbbi esetben a lökdösés elkerülésére az edény fenekéig érő capillárison gyenge levegőáramot szívatunk át. Hogy az eltávozó gőz hőmérséklete a calorimeterfolyadékéval megegyezzen, célszerű a gőzt a calorimeterfolyadékban elhelyezett hosszú, vékony rézcsövön elvezetni (82. rajz). Olyan folyadékot, amely a környezeténél alacsonyabb hőmérsékleten forr, csapos palaczkban párologtatunk el; a csapot úgy állítjuk be, hogy a folyadék nyugodtan forrjon, ami a 93. lapon említett platinatetraederekkel könnyen elérhető. A calorimeterből elvont hő közvetlenül adja a kísérlet közepes hőmérsékletének megfelelő párolgáshőt.

A leirtaknál elvben egyszerűbb, de a kivitelben bonyolultabb másik eljárásnak az a lényege, hogy a vizsgálandó folyadékot forráspontjának hőmérsékletére melegített fürdőben elhelyezzük, majd fűtődrót alkalmazásával vele ismert mennyiségű elektromos energiát közlünk. A használt

elektromos energia értékéből és az elpárolgott folyadék mennyiségéből a párolgáshőt kiszámíthatjuk.¹

Ha valamely folyadékra nézve a molekula-forráspontemelkedés ismeretes, úgy abból a forráspont hőmérsékletének megfelelő párolgáshő a 91. lapon adott $t_m = \frac{0.001985 T^2}{\lambda}$ képlettel kiszámítható. A párolgáshő kiszámítható továbbá a gőznyomásnak a hőmérséklettel való változásából is; a Clausius-Clapeyron-féle egyenlet szerint ugyanis

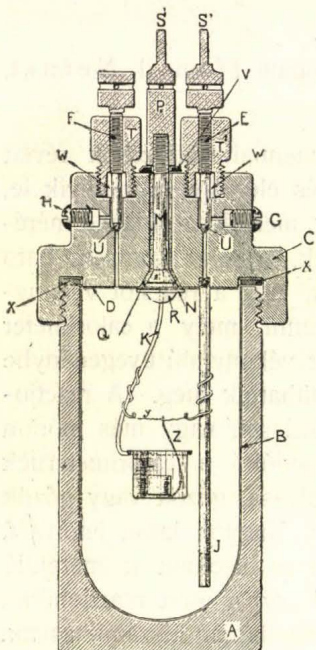
$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (v - v'),$$

hol v a gőznek, v' a folyadéknak fajlagos térfogata T^0 -on (l. Nernst, Theor. Chemie, 7. Aufl., 62—63. l.).

Chemiai változások reactionhője. A chemiai változások révén termelt hőt, ha a változás híg vizes oldatban és elég gyorsan folyik le, ugyanazokkal a módszerekkel határozhatjuk meg, melyek az oldáshő mérésére használatosak (158—160. l.). Ha azt akarjuk, hogy az egymásra ható anyagok a calorimeter vizével ne érintkezzenek, úgy a reakciót vékonyfalú fém- vagy üvegedényben hagyjuk végbemenni, mely a calorimeter vizébe merül. Az egymásra ható anyagok egyikét vékonyfalú üvegedénybe is zárhatjuk és a reakciót ennek eltörésével indíthatjuk meg. A reactionedénynek megfelelő alakot adva, kavarással, rázással, vagy más módon arról kell gondoskodni, hogy az összes reactionhő a calorimeternek adassék át, vagyis hogy a reakció túlhevés lefolyása, gázok vagy gőzök eltávozása stb. folytán hővesztésünk ne legyen. Nagyon lassú lefolyású reakciókat ezúton nem tanulmányozhatunk. Ilyen esetben a mérendő reakciót gyors lefolyásával úgy kombináljuk, hogy a mért reactionhőből a keresett hőmennyiséget a thermochemia főtétele alapján kiszámíthassuk. Így pl. a monoklin kén rhombos kénre átváltozásának reactionhője közvetlenül nem mérhető; ha azonban a kén valamely gyors lefolyású reactionjának reactionhőjét a két módosulatra külön-külön meghatároztuk, úgy a két reactionhő különbsége megadja a keresett átváltozáshőt. Ilyen gyors lefolyású reactionak választhatjuk a két módosulat oldását ugyanabban az oldószerben, vagy az égését, stb. A szénvegyületek között végbemenő, többnyire lassú lefolyású reakciók legtöbbjének reactionhőjét csak e közvetett eljárással határozhatjuk meg. A thermochemiai számításoknál az egymásra ható anyagok képződéshőjének ismerete szükséges. A képződéshőt is rendszerint közvetett úton határozzák meg, szénvegyületeknél csaknem kizárólag azok égéshőjéből, mely aránylag könnyen és szabatosan mérhető.

¹ L. pl. Henning, Ann. d. Phys. [4] 21, 849 (1906) és 29, 441 (1909).

Égésző. Az égésző meghatározása a Berthelot-Mahler-féle bomba alkalmazása óta, amelyben az anyagot 25 atm. nyomású oxgyenben elégetjük, a legegyszerűbb calorimetriás műveletek egyike.¹ A Berthelot-féle, Mahler, Kröker és mások által módosított bomba (83. rajz)² öntött aczélból készült, légmentesen elzárható edény, mely belül platinával, vagy saválló emállal van bélelve. A fedőn szigetelten vastag platinadrót (*K*) halad át, mely alul kis platinacsészét (*L*) hord, a pontosan lemért elégetendő anyaggal; egy platinacső (*J*) vezetőleg a



83. rajz.

fedőbe van erősítve. A platinadrót a platinacsővel igen vékony, elektromosan izzítható vasdróttal, vagy platinadróttal (*Y*), melyre gyapotszálat (*Z*) erősítettünk, úgy kötjük össze, hogy a vasdrót, illetőleg a gyapotszál az elégetendő anyagot érintse. Az oxgyengázt a fedőn alkalmazott, *U* kúpos szeleppel elzárható *G* nyíláson és *J* csövön vezetjük be; a bombát eczélből az oxgyentartálylyal rugalmas fémcsővel kötjük össze. A fedő *H* nyílásán a kísérlet befejezése után *F* csavaros szelep meglazításával a gázokat a bombából kibocsátjuk. Miután a bombába a lemért anyagot és hogy az égéskor keletkező víz összes mennyisége lecsapódjék, kevés vizet tettünk, fedőjét — ólomgyűrűt (*X*) használva tömítő anyagul — erősen reácsavarjuk, a bombát 25 atm. nyomásig oxgyennel megtöltjük és az így előkészített bombát a lemért mennyiségű vizet tartalmazó calorimeterbe helyezük. Az anyag meggyújtása előtt a hőmérséklet „járását“ a szokásos módon észleljük, majd néhány akkumulator áramával a vasdrótot, illetőleg a gyapotszálat meggyújtjuk. Az anyag elégeése csaknem pillanatszerűen megy végbe; a hőmérsékletet mindaddig észleljük, míg annak változása megint egyenletessé vált. Az anyag mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy a hőmérséklet emelkedése 1—2^o-ot tegyen ki.

¹ Az égésző meghatározásakor követendő eljárást részletesen ismertetik Hári Pál és Weiser István *Abderhalden Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden* cz. munkája I. kötetének „Kalorimetrische Verbrennung“ cz. fejezetében. V. ö. továbbá Berthelot. *Traité pratique de calorimétrie chimique*, 2. édit., 1905 és Glikin, *Kalorimetrische Methodik*, 1911.

² Hári és Weiser I. c.

Hogy az észlelt hőmérsékletemelkedésből a calorimeternek átadott hőmennyiséget kiszámíthatassuk, ismernünk kell a bomba vízértékét. Ezt czélszerűen ismert égéshőjű anyag elégetése útján határozzuk meg. Ilyennek választhatjuk a nádczukrot, vagy a benzooesavat, melyeknek égéshőjét Fischer és Wrede elektromos energiával calibrált calorimeterben nagy szabotossággal állapították meg.¹ Az égéshőt levegőn mért 1 g anyagra vonatkoztatva, nádcukor esetében 3957, benzooesav esetében 6333 cal.-nak találták. Legyen az elégetett nádcukor mennyisége m g és jelentse k a calorimeteredény, a kavará, hőmérő és a calorimeter-folyadék hőcapacitását, A az észlelt hőmérsékletemelkedést, akkor a bomba vízértéke K az

$$m \cdot 3957 = A(k + K)$$

egyenlethből adódik.

Szilárd anyagot pastilla alakjában alkalmazunk; illékony folyadékot Longuinine szerint aszbeszttbéllel ellátott hengeralakú platinaedénykébe mérünk, vagy Berthelot eljárása szerint collodiumhártyába zárunk, melynek égéshőjét a mért hőmennyiségből le kell vonnunk.² Hasonlóan levonandó a meggyújtásra használt vasdrót (g -onként 1650 cal.), illetőleg gyapotszál égéshője is (ez utóbbit nagyobb számú, ismert hosszúságú és súlyú gyapotszál elégetése útján közvetlenül meghatározzuk). Az égéskor mindig keletkezik kis mennyiségű salétromsav is, melyet a kísérlet befejezése után a bombában foglalt vízben titrálással meg kell határozni. A talált reactionhőből a salétromsav minden millimoljára 14.3 cal. levonandó. Ként vagy halogéneket tartalmazó anyagoknál különös szabályok tartandók szem előtt, melyekre nézve Berthelot említett munkája ad közelebbi utasítást. Ugyanott le van írva az az eljárás is, amelyet gázok égéshőjének meghatározásakor követünk.

A környezettel való hőcserélődés miatt alkalmazandó correctio elkerülésére olyan eljárásokat is dolgoztak ki, melyeknél a hőcserélődést kísérleti úton azzal küszöböljük ki, hogy a calorimeteredény hőmérsékletével egyidejűleg és ezzel egyenlő mértékben a környezet hőmérsékletét is változtatjuk. Ez elven alapszanak az ú. n. *adiabatikus calorimeterek*, melyek közül a Benedikt-Higgins-félet Szalágyi Kornél tanulmánya nyomán³ ismertetjük.

A nikkelezett sárgarézből készült calorimeteredény (B , 84. rajz) három kemény kaucsukból való lábon (D) egy másik V edényben nyug-

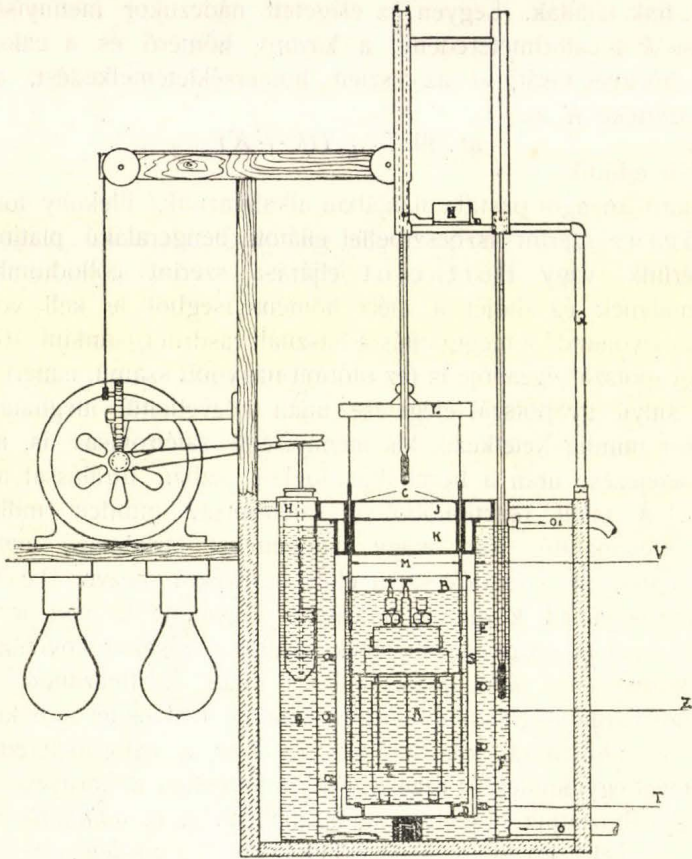
¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 69, 219 (1909).

² Longuinine, Beschreibung der Hauptmethoden, welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind. Berlin, 1897, 74. l. — L. továbbá Berthelot idézett munkáját, Richards, Zeitschr. f. phys. Chemie 59, 544 (1907) és W. A. Roth, Zeitschrift f. Elektrochemie 17, 790 (1911.)

³ Égetések a kalorimeteres bombával a Benedikt és Higgins-féle adiabatus kalorimeterben. Magyar Mérnök- és Építész-Egylet Közölyne (1915).

szik, úgy, hogy a két edény között 12—14 mm-es levegőréteg (S) marad. A keverő (P) két perforált nikkellemezgyűrűből áll, melyeket két felül ebonitrudakban (M) folytatódó fémrúd köt össze egymással; a keverőt a rajz baloldalán látható motor perczenként 45—50-szer föl-le mozgatja.

V edény a nagyobb Z edénnyel van összeforrasztva; a kettő között levő, mintegy 3500 cm³-es teret vízzel töltjük meg, melyet alul



84. rajz.

O csapos csövön bebocsátunk és melynek fölöslege felül O_1 csövön kifolyhat. E kettősfalú edény hosszanti horony mentén még két egymással szemben levő hozzáfórasztott fémcsővel közlekedik, melyeket szintén vízzel töltünk meg. A szűkebb fémcsőben (F) Beckmann-féle hőmérő, a bővebb csőben (G) pedig turbinakavará (H) van. A két edény közötti térben foglal helyet a calorimetert környező víz hőmérsékletének változtatására való Simplex-féle elektromos fűtőtest is. E fűtőtest, mely az edény két fala között, azokat sehol sem érintve, spirális alak-

jában helyezkedik el s amelynek keresztmetszete (T) a rajzon is látható, úgy van méretezve, hogy 100 voltos áram bekapcsolásakor, amikor az áramerősség 8 ampère, percenkint annyi hőt fejleszt, amennyi a körülbelül 3500 cm^3 -nyi vízmennyiséget 2^0 -kal melegíti. A termelt hő átadása, illetőleg a fűtőtest és a víz hőmérsékletének teljes kiegyenlítő-dése csak mintegy 2—3 perczzel az áram kikapcsolása után következik be. A calorimeteredényt kemény kaucsuk- és fiber-, illetőleg aszbesztlemezekből készült hőszigetelő fedővel (JK) fődjük be, melyben a keverő és a hőmérő számára megfelelő nyílások (C) vannak. E fedőn haladnak át a calorimetriás bombához (A) vezető gyújtó drótok is. Az egész berendezést védő faszekrény veszi körül, melyre a motor, továbbá a keverőt és a hőmérőket tartó állvány is reá van szerelve.

Az égetést következő módon eszközöljük:¹ A calorimeteredény víztartalmát annival hűtjük a szoba hőmérséklete alá, mint amekkora az égetéskor körülbelül várható hőmérsékletemelkedés, úgy, hogy a végső hőmérséklet körülbelül a szoba hőmérsékletével egyezzen meg. A megfelelő súlyú vizet tartalmazó calorimeteredényt a calorimeterbe helyezük, majd a kellően fölszerelt bombát a calorimeteredénybe súlyesztyük, az elektrodokkal összekapcsoljuk és a keverőt is belehelyezzük. A calorimeter födelének beillesztése után a keverőszerkezetet megindítjuk. Ezután a fűtőtesttel és a hűtőberendezéssel a külső víz hőmérsékletét körülbelül 0.1^0 -kal alacsonyabbra állítjuk be a calorimeteredény hőmérsékleténél. Ennek megtörténtével 2—3 perczes keverés közben a calorimeteredény hőmérsékletének állandóságáról győződünk meg. A külső víz hőmérsékletét azért szükséges a calorimeteredény hőmérsékleténél valamivel alacsonyabbra beállítani, hogy azt a csekély hőmennyiséget compenzálhassuk, amely a melegebb szobából valószínűleg a fedél három nyílásán át jut be a calorimeteredénybe.

A calorimeteredény hőmérsékletét percenkint leolvassuk és amennyiben az már 2—3 perczig állandó maradt, a külső víz melegítésére való áramot bekapcsoljuk. Áramot annyi ideig vezetünk ezután a melegítő spirálison át, amennyi ideig melegítés szükséges ahhoz, hogy a külső víz elérje azt a hőmérsékletet, amely a belső edényben az elégetés után várható. Az ehhez szükséges idő megállapítására tudnunk kell első sorban, hogy a spirális másodperczenként mennyivel képes a külső vizet fölmelegíteni, másrészt pedig, ha csak közelítőleg is, tudnunk kell, hogy az elégetendő anyag mily hőmérsékletemelkedést létesít majd a calorimeteredényben. Ha pl. 1 másodpercznyi áramfogyasztásnak 0.03^0 hőmérsékletemelkedés felel meg, akkor 1^0 hőmérsékletemelkedésre 33 másodpercznyi melegítés szükséges, vagyis az elégetéskor várt hőmérséklet-

¹ Az eljárás leírását Szalai Gy. dr. értekezéséből nagyrészt szó szerinti idézzük.

emelkedést 33-mal kell megszoroznunk, hogy a melegítés időtartamát másodpercekben megkapjuk. 50 másodpercczel a melegítő spirális bekapcsolása után újra leolvassuk a calorimeteredény hőmérsékletét (amely legtöbb esetben az 50 másodpercznyi melegítés alatt még ezredfokkal sem változott meg) és meggyújtjuk az elégetendő anyagot.

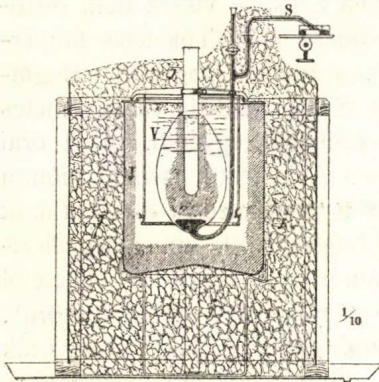
Miután a külső vizet annyi ideig melegítettük, mint ameddig azt az előzetes számítás alapján megállapítottuk, az áramot kikapcsoljuk. A külső víz melegítését azért kell mindig az anyag elégetése előtt megkezdeni, mert a melegítő spirális, mint már említettük, kissé lassan melegít. Az elégetést megelőző 50 másodpercz alatt a külső víz körülbelül csak 0.1 — 0.2° -kal melegszik, úgy, hogy ez idő alatt mérhető hőmenyiséget a belső edénynek nem ad át. Körülbelül 50—60 másodpercczel a melegítés megkezdése után azonban a hőmérséklet már gyorsan kezd emelkedni, eközben azonban az anyag elégetése már megtörtént s a hőmérséklet a külső és belső edényben körülbelül egyforma gyorsasággal emelkedik. Az anyag elégetése után időnkint leolvassuk mindkét hőmérőt, a belsőt 0.001° , a külsőt 0.01° pontosságra. Amennyiben a hőmérsékletek kiegyenlítődése után a külső víz hőmérséklete nem egyezik meg a calorimeteredény hőmérsékletével, a külső vizet még utólag melegítjük a spirálissal, illetőleg hűtjük víz keresztülbocsátásával mindaddig, amíg a külső víz hőmérséklete a belsőével néhány század foknyira megegyezik. Ez utólagos hőmérsékletjavításra azonban rendszeren nincs szükség, kivéve az olyan esetet, midőn az elégetendő anyag égéshőjét még közelítőleg sem ismerjük. 3—4 percczel az anyag elégetése után eléri a calorimeteredény maximális hőmérsékletét, amelyen azután hosszú ideig állandóan meg is marad. E legmagasabb hőmérsékletből levonva az anyag meggyújtása előtt észlelt hőmérsékletet, közvetlenül megkapjuk a keresett hőmérsékletemelkedést, amely most már csak a hőmérő hibájával javítandó.

Az adiabatikus eljárásnak a közönséges eljárással szemben nagy előnye, hogy gyorsabb és helyesen végrehajtva, pontosabb is, továbbá, hogy a hőmérsékletemelkedés correctiojának hosszadalmas kiszámítását fölöslegessé teszi és így különösen sorozatos mérések esetén nagy időmegtakarítással is jár.

Jégcalorimeter. Míg a vízcalorimeterben a mérendő hő hőmérsékletváltozást hoz létre, addig a jégcalorimeterben jeget olvaszt, vagy vizet fagyaszt a jég olvadáspontjának állandó hőmérsékletén. A reactionhőt ez esetben a megolvasztott (kifagyott) jég tömegének és olvadáshőjének szorzata szabja meg. A jégcalorimeter — szemben a vízcalorimeterrel — lassú reakciók reactionhőjének mérésére is alkalmas, ez előnye mellett azonban hátránya, hogy összeállítása nehezebb, a környezet hőhatásaival szemben a jég alacsony olvadáspontjánál fogva

nyáron kellőképpen csak nagy mennyiségű jeget igénylő berendezéssel védhető és így mérésekre inkább csak a téli hónapokban alkalmas.

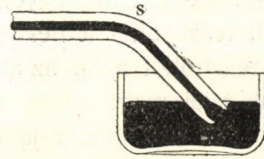
A Bunsen-féle, Schuller és Wartha által módosított jégcalorimeter¹ reactioedénye olyan alsó végén zárt üvegcső, mely bővebb edénybe van forrasztva (85. rajz). Ez utóbbi alul csőben folytatódik,



85. rajz.

csövet reáillesztjük és miután a csapos tölcseren át higanyval ezt is megtöltöttük, a cső végét higanyba mártjuk és a calorimetert olvadó jégbe helyezük. Lehülés után a reactioedénybe hűtőkeveréket, pl. szilárd széndioxyddal lehűtött borszeszt teszünk, amikor körülötte jégköpeny keletkezik. A fagyasztást addig folytatjuk, míg a jégköpeny csaknem az edény külső faláig ér. A hűtőkeveréket most eltávolítjuk, a reactioedényt kitöröljük, majd körülbelül $\frac{1}{4}$ -éig tiszta vizet öntünk bele, miáltal a jégköpenynek az edény falával határos része megolvad. Végül a calorimetert a befödhető V edénybe teszszük, melyet destillált vízzel és apróra törött jéggel megtöltöttünk és amelynek falára a rajzon sraffozottan feltüntetett vastag jégkérget fagyasztottunk. Ezt az edényt is nagyobb, kellően szigetelt szekrényben minden oldalról jéggel veszszük körül, úgy, hogy a reactioedény felső, parafadugóval elzárt vége éppen csak kiérjen belőle.

A leírt műveletek közben a szűk cső végének kis edénykében foglalt higanyba kell merülnie, vagy a higanynak a tölcsercsövön át való pótlása útján kell gondoskodnunk arról, hogy az oldalcső higanyval telve maradjon és a calorimeterbe levegő ne hatoljon. Az olvadás és fagyás ugyanis térfogatváltozással jár, mely a higany beszívását vagy kinyomulását eredményezi. Hogy a hőmérsékletegyensúly beállott-e már, arról



86. rajz.

¹ M. T. Akad. Érték. a természettud. köréből. 1877. Wied. Ann. 2, 359 (1877).

úgy győződünk meg, hogy a higanyos edény súlyát időközönként megmérjük, ügyelvén arra, hogy az eltávolított higanyos edényt nyomban ismert súlyú másik higanyos edénnyel helyettesítsük, nehogy a szűk csőbe levegő hatolhasson. Ha e cső vége a fentebb leirt módon készült, akkor azon a higanyos edény eltávolításakor függő higanycsepp nem marad, sem a higany a capillaritásnál fogva a csőbe vissza nem húzódik, hanem a meniscus a csiszolt felület síkjába esik. Tökéletes hőmérsékletegyensúlyt csak nehezen érhetünk el; kezdetben nagyobb térfogatváltozások mutatkoznak, melyek 1—2 nap múltán csekély és egyenletes *járáshoz* vezetnek. E járás megállapítása céljából egyenlő, pl. 1 órai időközökben a higanyos edényt megmérjük. A reactiót hasonló módon indítjuk meg, mint a vízcalorimeternél, csak a rendelkezésre álló korlátolt reactiótérnek megfelelően kisebb anyagmennyiségekkel, ami a jégcalorimeter érzékenységénél fogva nem nagy hátrány. A reactionhő előjelétől függően a higany vagy a calorimeterbe nyomul, vagy abból kiszorul; mivel a hőmérsékletkülönbségek kiegyenlítődése esetleg csak órák múltán válik teljessé, a méréseket úgy, mint a reactio megindítása előtt, egyenlő időközökben mindaddig folytatjuk, míg a járás megint egyenletessé vált. A beszívott, illetőleg kiszorított higany súlyát az idő függvényeként grafikusán ábrázoljuk. Az elő- és utószakasznak két párhuzamosan eltoltt egyenes felel meg; az ordinátának e két egyenes közé eső része adja a beszívott vagy kiszorított higany mennyiségét. Ebből a reactionhőt azon az alapon számítjuk ki, hogy 0.01548 g higany 1 cal_{15°}-nak felel meg.

A calorimeter járásának megszüntetése céljából *Th an* Károly a tulajdonképpeni calorimetert másik, hasonló alakú calorimeterrel, a thermostattal, vette körül, melyben az egyensúlyi hőmérsékletet a nyomás megváltoztatásával szabályozhatta.¹

Optikai mérések.

Physikai-chemiai vizsgálatoknál gyakrabban mérendő optikai jelenségek: *a)* a fény törése és dispersiója, *b)* a polarisatio síkjának optikailag activ anyagok okozta forgatása, *c)* a fénysugárzás és *d)* a fényabsorptio jelenségei. E helyen csak a legfontosabb módszerekkel és azok alkalmazásával foglalkozunk.

A fény törése. Ha a fénysugár egyik közegből másik közegbe jut, akkor — hacsak a beeső sugár a két közeg határfelületére nem merőleges — eredeti irányától eltér. Az eltérés iránya és nagysága, optikailag homogen (isotrop) közeget föltételezve, a *Snellius-s-féle törvényből* következik,

¹ M. T. Akad. Értek. a természettud. köréből. 1881, XI. k., 4. sz. Wied. Ann., 13, 84 (1881).

mely szerint a törött sugár a beeső sugár és a határfelület normalisának síkjába esik, az α beesési és β törési szög (a beeső, illetőleg a törött sugárnak a határfelület normálisával alkotott szöge) sinusának viszonya pedig az egyes szögek abszolút értékétől független. A második (törő) közegnek az elsőre vonatkoztatott *törésmutatója* (törőképessége, refractioja):

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Az első közeg törésmutatója ez esetben az egység. Ha az első közeg törésmutatója n_1 , a másodiké n_2 , mindkettő egyugyanarra a (harmadik) közegre vonatkoztatva, akkor a második közegnek az elsőre vonatkoztatott törésmutatója $\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$. Ha N valamely közegnek vacuumra, n a levegőnek vacuumra vonatkoztatott törésmutatóját ($n = 1.00029$) jelenti és ha a levegőből az illető közegbe jutó fénysugár beesési szöge α , törési szöge β , úgy

$$N = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \cdot n,$$

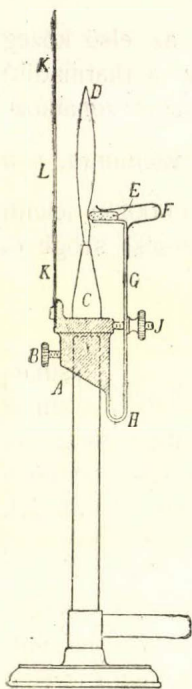
vagyis az illető közegnek levegőre vonatkoztatott törésmutatójából $\left(\frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right)$ annak vacuumra vonatkoztatott törésmutatóját (N) úgy kapjuk meg, ha az előbbit a levegőnek vacuumra vonatkoztatott törésmutatójával ($n = 1.00029$) megszorozzuk. A törésmutató egyúttal azt is kifejezi, hogy hányszor nagyobb a fény terjedési sebessége az első közegben, mint a másodikban.

A (vacuumra vonatkoztatott) törésmutató az illető közegre jellemző adat. Értéke a hőmérséklettel és a nyomással (a közeg sűrűségével) változik és azonkívül a fény színétől (hullámhosszúságától) is függ és pedig csökkenő hullámhosszúsággal rendszerint nő. A törésmutató számértékével együtt tehát a fény hullámhosszúságát és a hőmérsékletet, gázoknál a nyomást¹ is meg kell adni, amelyre az vonatkozik. A törésmutatónak az anyagok jellemzése szempontjából hasonló a jelentősége, mint pl. a sűrűségnek, az olvadáspontnak, a forráspontnak stb. Minthogy a törésmutató közel ugyanazon pontossággal, de sokkal kisebb mennyiségű anyagon határozható meg, mint például a sűrűség, ennél fogva oldatok töménységének meghatározására és ellenőrzésére jó szolgálatot tehet és a Zeiss-féle merülő refractometer forgalomba hozatala óta e célra a gyakorlatban is alkalmazzák. Folyadékok és szilárd testek törésmutatóját rendszerint nem vacuumra, hanem levegőre vonatkoztatják; a továbbiakban a törésmutató számértékeit mi is levegőre fogjuk vonatkoztatni.

¹ Folyadékoknál és szilárd testeknél a nyomás befolyását elhanyagolhatjuk.

A törésmutató meghatározására alkalmazott módszerek vagy az illető anyagból készült hasáb, illetőleg a vizsgálandó folyadékkal megtöltött üres üveghasáb úgynevezett minimális eltéréstésének mérésén, vagy a teljes visszaverődés határszögének mérésén alapulnak. Az első csoporthoz tartozó mérőeszköz a *spektrometer*. Ez eszközzel a mérés eléggé körülmenyes, miért is chemiai czélokra alig használják. A második csoporthoz tartozó készülékek közül különösen a Pulfrich-féle refractometer és a Zeiss-féle merülő refractometer használatosak. A fénytörőképesség mérésére az interferentia jelenségeit is értékesíthetjük; ez elven alapszik a törőképesség igen csekély különbségeinek szabatos mérésére alkalmas *interferometer*.

Mielőtt ez eszközök leírására áttérnénk, röviden az alkalmazandó fényforrásokról emlékszünk meg.



87. rajz.

Optikailag homogen (monochromatikus) fényforrásul többnyire a natriumlángot ($\lambda = 589.3 \mu\mu$) használják.¹ E czélra a Bunsen-féle lángban natriumsót párologtatunk el. A legegyszerűbb eljárás szerint a sót üvegcsőbe forrasztott és szabad végén összecsavarással kosárkává alakított platinadrótra teszszük és ezt a Bunsen-féle dróttállványon a láng alsó szélébe tartjuk. Hogy az izzó drót fényét visszatartsuk, a lámpára megfelelően kivágott kürtöt helyezünk. Alkalmas natriumsók a bromid, a nitrat, a carbonat és a borax; e sók közül az első helyen említettek intenzivebb fényt adnak, mint az utóbb felsoroltak, de gyorsabban is párolognak. A natriumbromiddal festett lángot az elpárologtatáskor szabaddá váló bromgőz miatt fülkében kell elhelyezni. Huzamosabb ideig való használatkor czél-

szerűbb a láng fölé aszbesztlemezt helyezni, melybe a láng területének megfelelő átmérőjű nyílást vágunk és a sót a lemezre hinteni;² még előnyösebb natriumsóval impregnált likacsos horzsakőlemezt alkalmazni, melyet rugós tartóba fogva, úgy helyezünk el (87. rajz), hogy az égő lapos lángja a lemez szélét érintse. A fény a láng elé

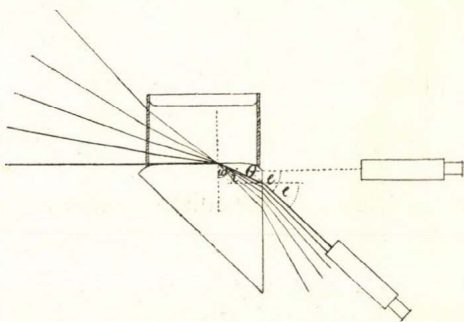
¹ A natriumsók gőzének fénye szigorúan véve nem homogen, hanem két nagyon közeleső spektrumvonalnak ($\lambda = 589.0 \mu\mu$ és $\lambda = 589.6 \mu\mu$) felel meg; a fény e kismértékű inhomogenitásától gyakorlati szempontból többnyire eltekinthetünk, mindamelltt ez pl. a törésmutatónak a Pulfrich-féle refractometerrel való meghatározásakor abban nyilvánul, hogy a natriumfényvel való megvilágításakor a világos és sötét látótér határvonala kevésbé éles, mint pl. a hydrogen-spektrum vörös fényével való megvilágításakor.

² Az eljárás részletesebb leírását l. Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, 345. l.

helyezett K fémlemezernyőnek négyszögletes L nyílásán át jut a megvilágítandó tárgyhoz. A lámpát¹ a Zeiss cég hozza forgalomba. Homogen vörös fényt ($\lambda = 670.8 \mu\mu$) lithiumcarbonat, homogen zöld fényt ($\lambda = 535.1 \mu\mu$) thalochlorid elpárologtatása útján állíthatunk elő; az utóbbi műveletet a thalliumvegyületek mérgező volta miatt fülkében kell végrehajtani.

Nem homogen, de csak kevés színből összetett fényt állíthatunk elő hidrogengázt tartalmazó Geissler-csővel is. E csőnek czélszerűen olyan alakot adunk, melynél a világító capilláris rész fényét jól kihasználhatjuk (89. rajz. 175. lap). A hydrogen spektruma egy vörös, a Fraunhofer-féle C vonalnak ($\lambda = 656.3 \mu\mu$), egy zöld, a Fraunhofer-féle F vonalnak ($\lambda = 486.1 \mu\mu$), továbbá egy kékes-ibolya, a Fraunhofer-féle G' vonalnak ($\lambda = 434.1 \mu\mu$) megfelelő és egy nagyon halvány ibolyaszínű vonalból áll; e vonalak közül különösen az első kettő nagyon erős fényű. Ismert hullámhosszúságú fény előállítására használható a heliumcső, továbbá a higanyos ivlámpa is.

Pulfrich refractometere. Ez eszköz eredetileg csak a szoba-hőmérsékleten és natriumfényvel való mérésre szükséges berendezéssel került forgalomba, újabban azonban a hőmérséklet



88. rajz.

beállítására alkalmas szerkezettel és a dispersio mérésére Geissler csővel is felszerelik. A következőkben a Zeiss-gyár e tökéletesebb szerkezetű készülékét írjuk le. Lényeges része erősen fénytörő üvegből készült ($N_D = 1.62 - 1.90$) derékszögű hasáb, melynek vízszintes befogólapjára a vizsgálandó folyadék betöltésére való kis üveghenger van ragasztva. Ha n a folyadék, N a hasáb üvegyanyagának törésmutatója, úgy minden sugárra nézve, mely α beesési szög alatt a folyadékból a hasádba lép, $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{N}{n}$ és ha $N > n$, azaz ha az üveg a fényt jobban törí, mint a folyadék, úgy $\alpha > \beta$, vagyis a beesés szöge nagyobb a törés szögénél. A beesési szög $\alpha = 90^\circ$ maximális értékének, a törési szögnek is egy legnagyobb értéke $\beta = \omega$ felel meg, mely — $\sin 90^\circ = 1$ lévén — az

$$\frac{1}{\sin \omega} = \frac{N}{n} \quad \text{vagy} \quad \sin \omega = \frac{n}{N} \dots \dots \dots 1)$$

¹ F. Löwe: Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1, 291 (1906).

egyenletből adódik; mindama sugarak, melyek 0° és 90° között lévő szög alatt jutnak a folyadékából a hasádba, eszerint a 0° és ω szöggel határolt sugárkévében (88. rajz) haladnak tovább a hasádban. Ha tehát a rajz baloldalának megfelelő helyzetben a hasáb felső lapjának szintjében homogén fényforrást alkalmazunk és a hasáb felső lapjának folyadékkal nem borított, legömbölyített részét, valamint az átfogó lapját homályosra csiszolván, ily módon arról gondoskodunk, hogy a fény csakis a folyadékban át juthasson a hasádba, úgy a $0-\omega$ sugárkéve a hasádból kilépésekor a szomszédos sötét tértől élesen elhatároltnak tűnik fel a fényforrásra élesen beállított észlelő-távcsőben. A határsugár irányából, illetőleg amaz e szög értékéből, melyet a kilépő határsugár a hasáb lapjának normálisával alkot, a törésmutatót a következő módon számíthatjuk ki: A hasádból a levegőbe kilépő határsugárra nézve

$$\frac{\sin e}{\sin i} = N.$$

Minthogy $i + \omega = 90^\circ$, ennél fogva

$$\sin \omega = \cos i = \sqrt{1 - \sin^2 i} = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 e}{N^2}} = \frac{\sqrt{N^2 - \sin^2 e}}{N}$$

és ez értéket 1) egyenletbe helyettesítve:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e}.$$

Az n törésmutató meghatározására eszerint a hasáb üvegyanyagának törésmutatóját (N) kell ismernünk, nemkülönben az e szöget is le kell mérnünk. Az e szög lemérésekor elkövetett hiba az n értékében annál nagyobb hibát okoz, minél nagyobb maga az e szög,¹ azaz minél inkább különbözik az üveg törésmutatója a folyadékétól. A mérés pontossága érdekében ennél fogva kívánatos, hogy az üveghasáb törésmutatóját lehetőleg úgy válasszunk, hogy az a vizsgálandó folyadékétól túlságosan ne különbözzék. Hogy ezt elérhessük, a készülékhez háromféle üveghasábot szerezhethünk be: $n_D = 1.33-1.61$ törésmutatójú folyadékok vizsgálatára az $n_D = 1.62$ törésmutatójú (I jelzésű), $n_D = 1.47-1.74$ törésmutatójú folyadékokhoz az $n_D = 1.75$ (II jelzésű) és $n_D = 1.64-1.88$ törésmutatójúakhoz az $n_D = 1.90$ törésmutatójú (III jelzésű) üveghasáb alkalmas.

¹ Az e hibájának befolyását n értékére a 7. lapon elmondottak szerint úgy kapjuk meg, ha az

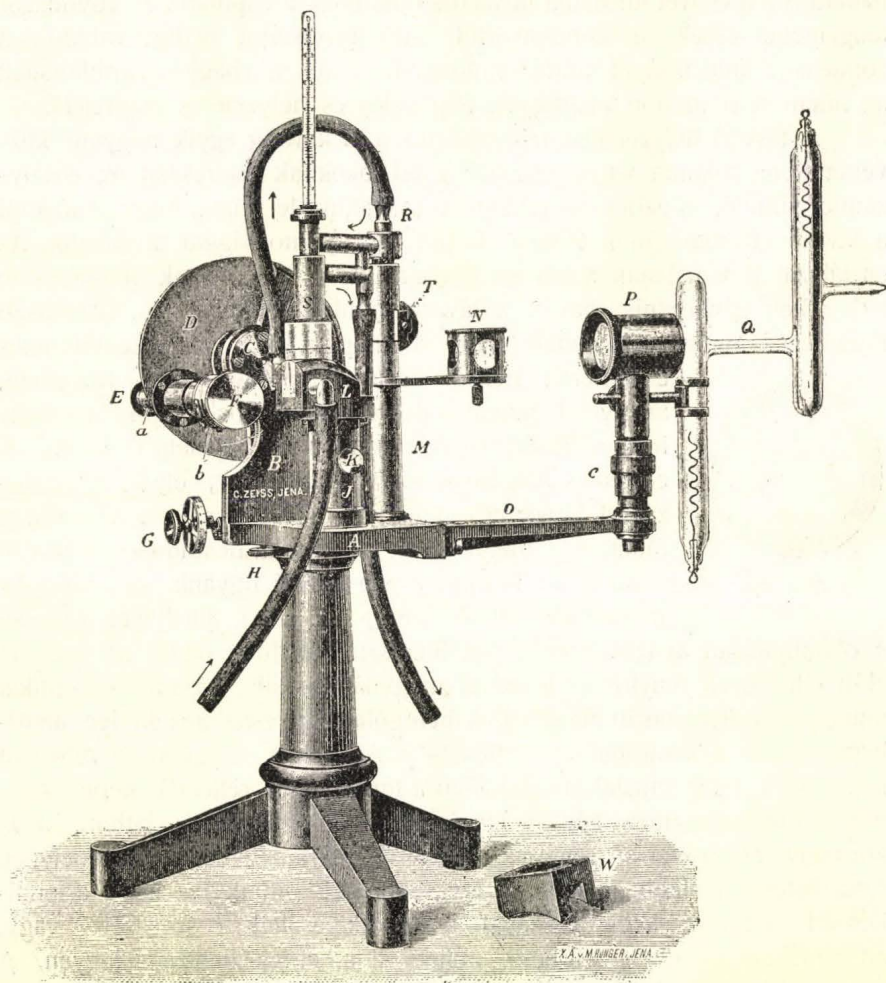
$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e}$$

kifejezést e szerint differenciáljuk. Ez esetben

$$\delta n = \frac{1}{2\sqrt{N^2 - \sin^2 e}} \cdot -2 \sin e \cos e \delta e = -\frac{\sin 2e}{2n} \delta e;$$

δn értéke ennél fogva annál nagyobb, minél nagyobb $\sin 2e$, vagyis minél nagyobb maga az e .

Az e szög mérésére távcsövet használunk, melyet a kényelmesebb leolvasás kedvéért nem a 88. rajznak megfelelően, hanem e rajz síkjára merőlegesen, az O forgástengelyvel párhuzamosan helyezünk el; az üveghasábból jövő fényt a távcső objectivje előtt alkalmazott reflectáló

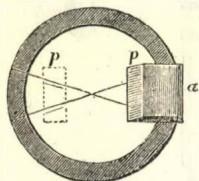


89. rajz.

prizma a távcsőbe juttatja. A távcső az O forgástengely körül forgatható fémkorongra van szerelve; a 89. rajzon e fémkorong D -vel, a távcső oculárja E -vel, objectivje F -fel van jelölve. Az üveghasáb üres fémhasábra (J) van erősítve, melyet az állványra szerelt tömör sárgarézhasábra illesztünk és azon K csavarral rögzítünk. A fényforrás beállítására való a forgatható karra szerelt N reflexiós prizma; foglalatának a néző felé fordított ablaka előtt, ezzel egy magasságban állítjuk fel

kb. 30 cm távolságban a natriumsóval megfestett lángot úgy, hogy az üveghasáb elé tartott papiroson a láng éles képe keletkezzék. A kép felerészben a hasáb vízszintes lapja fölé, a reá ragasztott edénykére, felerészben az alá essék. Fényforrásul Q Geissler-cső fényét is használhatjuk; a csövet tartójába úgy erősítjük, hogy a capilláris P condensor tengelyébe essék, a condensortól való távolságot pedig, valamint a condensor magasságát addig változtatjuk, míg a világitó capillárisnak az imént leirt módon megfigyelt képe éles és helyzete is megfelelő.

A távcső helyzetének leolvasására a D korong egyik negyede közvetlenül fél fokokra van beosztva; e fél fokoknak $1/30$ -részeit az osztályzathoz simuló, rögzített noniuson olvashatjuk le, úgy, hogy ily módon a távcső elforgatásának szögét 1 percnyi pontossággal mérhetjük. Az osztályzat 0 vonalának a nonius 0 vonalával a 88. rajznak megfelelően akkor kell egybeesnie, mikor a távcső optikai tengelye az üveghasáb függőleges befogólapjára merőleges. Minthogy a készülék összeállításakor



90. rajz.

e föltételt nehéz azzal a pontossággal teljesíteni, amelylyel magát a leolvasást eszközölhetjük, az esetleges eltérést correctioként kell figyelembe venni. E correctio megállapítására a távcsövet olyan berendezéssel látják el, amelylyel optikai tengelye az említett föltételnek megfelelően szabatosan beállítható. A távcső oculárja és fonálkeresztje között ugyanis kis reflexiós prizma van elhelyezve (p , 90. rajz), amelylyel a távcső a oldalnyílásán át (89. rajz) a fonálkereszt jobboldali részét az a ablak előtt elhelyezett fényforrás fényével megvilágíthatjuk; ha a távcső optikai tengelye az üveghasáb függőleges befogólapjára csak közelítőleg merőleges, akkor a látótérben a p reflexiós prizma a befogólapról reflectált képén (p') a 90. rajznak megfelelően a fonálkereszt reflectált képe magához a fonálkereszthez képest kissé eltolódott helyzetben látható. A D korongot H csavarral rögzítve, most G mikrometerscavarral, melynek rendeltetéséről alább szólunk, a távcsövet úgy állítjuk be, hogy a fonálkereszt reflectált képe magával a fonálkereszttel összeessék, vagy, amennyiben ez el nem érhető, ahhoz symmetriás helyzetű legyen. A nonius 0 vonalának ilyenkor leolvasott helyzetét tekintjük 0 helyzetnek, amelyre a többi leolvasást vonatkoztatjuk.

Hogy a vizsgálandó anyag és az üveghasáb hőmérsékletét a kívánt értékre beállíthassuk, az üveghasábot kettősfalú fémkamra L veszi körül, melyen megfelelő hőmérsékletű vizet áramoltatunk át. Az L kamrából távozó víz a hőmérővel felszerelt S edényen is keresztüláramlik, melyet a vizsgálandó folyadékba sülyesztünk. A vizsgálandó folyadékból csak 2–3 mm-es réteget öntünk az üveghasábra ragasztott edénykébe; hogy a környezet hőmérsékletének befolyását csökkentjük és a zavaró fényt

is távartartsuk, az edénykére a rajz jobb oldalán látható W fatokot borítjuk. Állandó hőmérsékletű áramló víz előállítására alkalmas berendezést a készülékkel együtt beszerezhetünk, e célra azonban a L u t h e r-féle szivattyút (43. lap) is használhatjuk, amelylyel egy thermostat vizét a leirt készülékrészekre áthajtjuk.

Miután a hőmérsékletet a kívánt értékre beállítottuk, a távcsövet H csavar meglazítása után a O helyzetből addig mozdítjuk ki, míg a sötét látótérben a látótér megvilágított része megjelenik; mikor a fonálkereszt metszőpontja a megvilágított látótérbe jutott, a korongot H csavarral rögzítjük és most G mikrometerssavarral a fonálkereszt metszőpontját pontosan a világos és sötét látótér határvonalára beállítjuk. A távcső helyzetét azután a noniussal leolvassuk; a mostani leolvasás és a fentebb leirt módon észlelt O helyzet különbsége adja a keresett e szöget, melyből a törésmutatót kiszámíthatjuk.

Fényforrásul hydrogen-gázt tartalmazó G e i s s l e r-csövet használva, a távcsőnek a O helyzetből való kimozdításakor a következő jelenségeket észlelhetjük: A sötét látótérre attól élesen elhatárolt, vörös fénysáv következik; ha arról gondoskodunk, hogy az üveghasáb vízszintes felületére függőleges irányban keskeny fénynyaláb essék, amit a condensorra szerelt (a rajzon elhagyott) ellenző megfelelő beállításával érünk el, akkor a távcső továbbforgatásakor újból sötét látótér, majd a hydrogen-spektrum kék vonalának megfelelő sáv és végül az erre következő sötét látótér után a hydrogenspektrum ibolyaszínű sávja következik. A sötét látótér és az alája eső világos sáv határvonalára a fonálkeresztet élesen beállíthatjuk, csupán az ibolyaszínű sávnál jár ez e fény kis intenzitásánál fogva némi nehézséggel.¹ A leolvasott szögértékekből a F r a u n h o f e r-féle C , F és G' vonalnak megfelelő törésmutatót kiszámítjuk.

A különböző színű fényre vonatkozó törésmutatók különbsége a vizsgált folyadék *dispersioját* (színszóró képességét) méri. A dispersio mértékéül a F r a u n h o f e r-féle G' és C vonalnak megfelelő törésmutatók különbségét szokás használni; értéke a vegyület kémiai szerkezetétől függ és telítetlen vegyületeknél nagyobb, mint telítetteknél, úgy, hogy a kémiai szerkezet megállapítására jól értékesíthető.

A távcső helyzetét a noniussal 1 percznyi pontossággal leolvashatjuk, ami a törésmutató számértékében körülbelül a negyedik tizedesjegy 1 egységének felel meg. A fonálkeresztet a sötét és világos látótér határvonalára jóval élesebben, körülbelül $1/10$ percznyi pontossággal lehet

¹ A G e i s s l e r-cső huzamosabb használatkor a hydrogen-gáz lassú absorpciója folytán romlik; kimélése céljából az inductoriumot csak az észlelés idejére kapcsoljuk be. Ha az ibolyaszínű fény már nagyon meggyengült, akkor czélserű a csövet újból hydrogen-gázzal megtölteni.

beállítani; e pontosság kihasználása érdekében a készülék mikrometercsavarral (G) van felszerelve, amelylyel a távcső H csavar meghúzása után $5-6^{\circ}$ -nyira elforgatható. A mikrometercsavar dobjának egy teljes körülfordításakor a távcső 20 perczzel mozdul el; a dob kerülete 200 részre van osztva, úgy, hogy $\frac{1}{10}$ perczet közvetlenül leolvashatunk. A mikrometercsavarral azonban csak a csavar hosszúságának megfelelő, tehát mintegy 6° -nyi szögeltolódást mérhetünk; minthogy a dispersiónak rendszerint ennél kisebb szöggkülönbség felel meg, a dispersio mérésére a mikrometercsavart használhatjuk, oly módon, hogy pl. a C vonalnak megfelelő beállításkor a távcső helyzetét úgy a főosztályzaton a noniussal, mint a mikrometer dobján leolvassuk, a többi beállítást pedig — a H csavar meglazítása nélkül — csupán a mikrometercsavar forgatásával eszközöljük és a távcső elmozdulását a mikrometercsavar dobján olvassuk le. A főosztályzaton is észlelhetjük egyidejűleg a távcső helyzetét, de ez értékeket csak ellenőrzésül használjuk. A főosztályzaton észlelt adatból kiszámítjuk a C vonalnak megfelelő törésmutató abszolút értékét, a mikrometer dobján észlelt eltolódásból pedig a dispersio értékét. Az elmondottakból kiténik, hogy a dispersio értéke az ötödik tizedesjegy egy egységének megfelelő pontossággal, tehát a törésmutató abszolút értékénél mintegy 10-szer pontosabban állapítható meg. A mikrometercsavarral a fonálkereszt beállítását a csavar holt menete miatt mindig ugyanamaz oldal felől, célszerűen a látótér megvilágított része felől végezzük.

Hogy a különböző színű fénynek megfelelő beállítások milyen távolságra esnek egymástól, az a vizsgált folyadék és az üveghasáb dispersiójának viszonylagos értékétől függ. Ha ezek közelítőleg egyenlők, akkor az egyes színeknek megfelelő határvonalak csaknem összeesnek, ami a határ észlelését megnehezíti, vagy esetleg lehetetlenné teszi. Ha az üveghasáb dispersioja a folyadékétől különbözik, akkor az egyes színeknek megfelelő határok egymástól távolabb esnek; a színek az esetben, ha az üveghasáb dispersioja a folyadékénál nagyobb, a sötét látótértől a világos felé haladva: vörös, kék, ibolya sorrendben következnek, ha pedig az üveghasáb dispersioja a folyadékénál kisebb, a színek sorrendje is ellenkező. Kivételesen — az ú. n. anomális dispersio esetében — a színek sorrendje más is lehet.

A számítás egyszerűsítése érdekében a Pulfrich-féle refractometerhez táblázatok vannak mellékelve, melyekből a leolvasott e szöghöz tartozó törésmutatót közvetlenül kiolvashatjuk, illetőleg egyszerűen interpolálhatjuk. Minden üveghasábhoz — az üveg N törésmutatójának megfelelően — külön táblázat tartozik; példaképpen közöljük egy $N_D = 1.61877$ törésmutatójú, I_c -vel jelölt üveghasábhoz mellékelt táblázat néhány adatát:

e	n_D	Δn	C	F	G'
$10^0 0'$	1·60943		487	1221	2260
10	912	3·1	7	1	0
20	880	3·2	7	2	1
30	848	3·2	7	2	1
40	815	3·3	7	2	2
50	782	3·3	7	2	2
$11^0 0$	1·60748	3·4	488	1223	2263
10	714	3·4	8	3	3

Az első rovatban közölt, natriumfényvel való megvilágításkor leolvasott e szöghöz (a Zeiss-féle táblázatokban i -vel jelölve) tartozó n_D értéket a táblázat második rovatában találjuk meg; minthogy az első rovatban a szögértékek csak $10'$ -enkint vannak felsorolva, a közbeeső szögértékekhez tartozó n_D értékeket interpolálni kell, mely célra a Δn rovat az $1'$ -nek megfelelő változását a törésmutatónak, az 5-ik tizedesjegy egységeiben kifejezve, tartalmazza. Ha tehát pl. natriumfényvel való megvilágításkor a távcső helyzete $10^0 34'$ -nek felelt meg, akkor az ehhez tartozó törésmutató $n_D = 1·60848 - 0·000033 \cdot 4 = 1·60835$. Ha fényforrásul nem natriumfényt, hanem hydrogengázt tartalmazó Geissler-csővet használtunk, akkor a leolvasott szögértékhez tartozó törésmutatót a táblázat 4., 5. vagy 6. rovatában közölt correctioérték felhasználásával számítjuk ki. Legyen pl. a hydrogenspektrum vörös sávjának (C vonal) megfelelő szögérték $10^0 12'$, akkor az imént leirt módon előbb megkeressük az e szöghöz tartozó n_D értéket, amely a jelen esetben $n_D = 1·60906$, ez értéket azután a negyedik rovatban közölt, szintén az ötödik tizedesjegy egységeiben kifejezett correctioértékkel, a jelen esetben 487-tel javítjuk. A C vonalra vonatkozó correctioértéket a D vonalnak megfelelő törésmutatóból le kell vonni, az F és G' -re vonatkozó correctio n_D -hez hozzá kell adni. Az n_C értéke ennélfogva: $n_C = 1·60906 - 0·00487 = 1·60419$. Hasonló módon járunk el az F és G' vonalnak megfelelő törésmutató kiszámításakor.

A közölt táblázat arra az esetre vonatkozik, ha az üveghasáb (és a vizsgált folyadék) hőmérséklete $20\text{ }^\circ\text{C}$. Ha az észlelést más hőmérsékleten végeztük, akkor az üveghasáb törésmutatójának hőmérséklet okozta változása miatt a törésmutató így kiszámított értékét még javítanunk kell. Az $1\text{ }^\circ\text{C}$ -nyi eltérésnek megfelelő, az ötödik tizedesjegy egységeiben kifejezett correctioértékek, melyek az esetben, ha a hőmérséklet $20\text{ }^\circ\text{C}$ -nál magasabb, a törésmutató értékéhez hozzáadandók, ellenkező esetben pedig levonandók, az üveghasáb és a folyadék törésmutatójától, valamint a fény hullámhosszúságától is függenek; a használatos üveghasábokra vonatkozó értékeket a következő táblázatokban közöljük:¹

¹ Részletes táblázatokat l. Roth-Eisenlohr. Refraktometrisches Hilfsbuch 120—122. l.

I. jelzésű üveghasáb: $N_D = 1.62$.

n	C	D	F	G'
1.35	0.29	0.34	0.47	0.61
1.40	0.28	0.32	0.46	0.59
1.45	0.27	0.31	0.44	0.57
1.50	0.26	0.30	0.43	0.55
1.55	0.25	0.29	0.41	0.53
1.60	0.24	0.28	0.40	0.51

II. jelzésű üveghasáb: $N_D = 1.75$.

n	C	D	F	G'
1.50	0.81	0.91	1.24	1.56
1.55	0.79	0.88	1.20	1.51
1.60	0.76	0.85	1.16	1.46
1.65	0.74	0.83	1.12	1.42
1.70	0.72	0.80	1.09	1.37
1.75	0.70	0.78	1.06	1.34

III. jelzésű üveghasáb: $N_D = 1.90$.

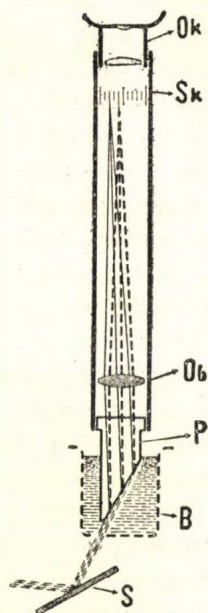
n	C	D	F	G'
1.70	1.15	1.36	1.95	2.61
1.75	1.12	1.32	1.89	2.54
1.80	1.08	1.28	1.84	2.47
1.85	1.06	1.25	1.79	2.40
1.90	1.03	1.21	1.74	2.34

Az észlelés befejezése után a folyadékot pipettával eltávolítjuk és ha még másik folyadékot kell megvizsgálnunk, az első folyadék maradvékát lehetőleg nem szárítással, hanem az új folyadékkal való ismételt kiöblítés útján távolítjuk el. Minthogy az üveghasáb csiszolt felülete mechanikai és chemiai behatásokkal szemben nagyon érzékeny, nem szabad pusztá kézzel megfogni; szükség esetén vízzel vagy borszeszszel megnedvesített puha vászonszövettel töröljük le, ha pedig az edényt ki kell szárítanunk, akkor e célra keményített szűrőpapirost használunk, mert a közönséges szűrőpapirosból könnyen foszlányok maradnak hátra, melyek az észleléskor zavarnak. Az edényt célszerűen halenyvvel ragasztjuk az üveghasábra; ilyenkor arra kell ügyelni, hogy a hasáb törő felülete, továbbá az edény fala a fény beesésének helyén be ne szennyeztessék.

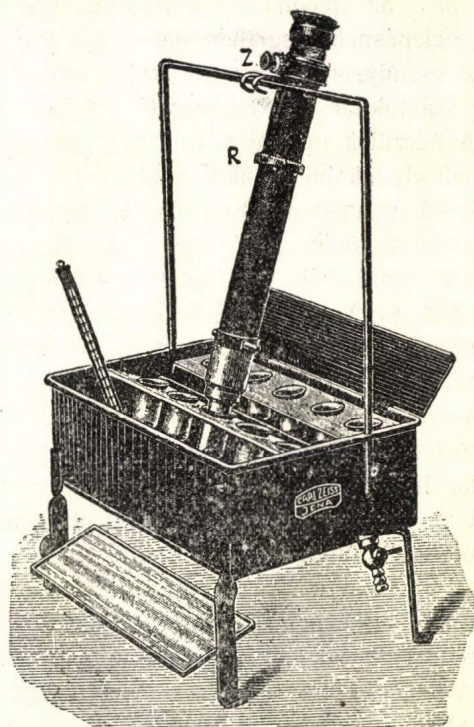
A Pulfrich-féle refractometerrel két folyadék, pl. oldószer és oldat törésmutatójának különbségét is kényelmesen mérhetjük, ha a rendszeren használnál nagyobb üveghasábra a közepén fekete üveglemezzel két rekeszre elkülönített edényt ragasztunk és a két rekeszbe az összehasonlítható folyadékokat öntjük; a fény ilyenkor részben az egyik, részben a másik folyadékon halad át. Hogy a távcsövet a kétféle folyadéknak megfelelő határvonalakra élesen beállíthassuk, a távcső objectívjének fémfoglalatában három elzárható nyílás van; az elsőn csak az egyik, a második nyíláson csak a másik rekesz folyadékán áthaladt

fény juthat a távcsőbe, míg a harmadik nyílás mindkettőt át bocsátja. Az észlelést és a számítást egyébként ugyanolyan módon végezzük, mint egyetlen folyadék vizsgálatakor.

Szilárd anyagok (isotrop testek, vagy egy optikai tengelyvel bíró kristályok) törésmutatóját Le Blanc szerint¹ úgy határozhatjuk meg, hogy két különböző törőképességű folyadéknak megfelelő arányban való elegyítése útján olyan elegyet állítunk elő, melynek törésmutatója a szilárd



91. rajz.



92. rajz.

testével megegyezik és ez elegy törésmutatóját meghatározzuk. Eczélből a szilárd test finom porát az üveghasábra ragasztott edénykében az egyik folyadék néhány cseppjével leöntjük, majd a másik folyadékból óvatosan annyit adunk hozzá, hogy a világos és sötét látótérnek kezdetben elmosódott határvonalát a távcsőben élesen lássuk. Az ilyenkor észlelt szög megfelel a szilárd test törésmutatójának.

A Zeiss-féle merülő refractometer. Ez eszköz ugyanazon az elven alapszik, mint a Pulfrich-féle refractometer, aránylag szűk mérőintervallumánál fogva azonban ennél egyszerűbb szerkezetű, miért is gyakorlati célokra, főképpen vizes, alkoholos, vagy aetheres oldatok

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 433 (1892).

törésmutatójának mérésére előnyösen használható. A merülő refractometernél a törő hasáb és a távcső szilárd egészet alkotnak; a világos és sötét látótér határvonalának a törésmutató megváltozásakor bekövetkező eltolódását a távcsőben alkalmazott finom osztályzaton (*Sk*, 91. rajz) olvashatjuk le, amelyre az okulárt élesen beállítottuk. Az eszköz szerkezetét a 91. rajzból érthetjük meg. Az *S* tükörről a *B* hengerüvegben lévő folyadékba reflektált fény *P* üveghasáb csiszolt felületén át a távcsőbe jut; az üveghasáb törőszöge úgy van megválasztva, hogy a súroló belépésnek megfelelő határsugár a távcső tengelye mentén haladjon. Az osztályzat, melyet az okulár erősen nagyít, -5 -től $+105$ -ig terjed; e számoknak a törésmutató 1.32539 és 1.36640 értékei felelnek meg. A készülék optikai részei úgy vannak beállítva, hogy 17.5° -os desztillált víz alkalmazásakor a távcsőben észlelt határvonal az osztályzat 15 jelzésű vonalával essék össze, melynek az $n_D = 1.33320$ levegőre vonatkoztatott törésmutató felel meg. Ha az észlelt határvonal két osztályzatrész közé esik, úgy annak helyzetét a *Z* mikrometercsavarral mérhetjük (92. rajz), amelylyel az osztályzatot éppen egy osztályzatrészszel eltolhatjuk. A mikrometercsavart a dob 0 vonalára beállítva, mindenekelőtt az egész osztályzatrészeket olvassuk le, majd a mikrometercsavar forgatásával a határvonalat a következő osztályzatrészig eltoljuk és a mikrometer dobján leolvasott 0.1 osztályzatrészeket a leolvasott egész számhoz hozzáadjuk. Az így talált és az osztályzat egységeiben kifejezett értéket az eszközhöz mellékelt táblázat segítségével natriumfényre vonatkoztatott törésmutatóra számíthatjuk át. A leolvasás közel ugyanolyan pontos, mint a Pulfrich-féle refractometernél; 0.1 osztályzatrésznek a törésmutató értékében az ötödik tizedesjegy 3–4 egysége felel meg.

A merülő refractometer külön berendezést tartalmaz fehér fényvel való használatra. Ha ugyanis homogén fény helyett fehér fényt alkalmazunk, akkor, minthogy a folyadék és az üveg viszonylagos törőképessége különböző színű fényre különböző, vagyis a folyadék dispersioja az üvegtől eltérő, az észlelt határvonal helyzete is különböző színű sugarakra más és más. Ez esetben a világos és sötét látótér éles határvonala helyett a különböző színeknek különböző helyeken bekövetkező kioltása folytán a megmaradt sugarak keverékszínében megjelenő elmosódott határt észlelünk. A színszóródás compenzálására a távcső objectívje és az üveghasáb közé az *R* gyűrű segítségével egymáshoz képest elforgatható, vagyis szabályozható dispersiójú két Amici-féle hasáb¹ van beiktatva. A gyűrű megfelelő forgatásával a színszóródást megszüntethetjük. A forgás szögét az *R* gyűrű osztályzatán leolvasva, az eszközre

¹ Az Amici-féle hasáb olyan prismacombinatio, mely színszóródást létesít, anélkül, hogy a közepes hullámhosszúságú, pl. a Fraunhofer-féle *D* vonalnak megfelelő sugarak eredeti irányuktól eltérítettének.

megadott empirikus képletből egyúttal a folyadék dispersioját (többnyire a Fraunhofer-féle F és C vonalra vonatkozó törésmutatók különbségét) is kiszámíthatjuk. Az achromatizálás után a mérést a fentebb leírt módon végezzük.

A merülő refractometert rendszerint úgy használjuk, hogy a kis hengerüvegben lévő vizsgálandó folyadékba annyira bemártjuk, hogy a folyadék az üveghasáb törőfelületét ellepje. Az eszközhöz 10 hengerüveget tartalmazó, alul elhelyezett forgatható tükör közvetítésével megfelelően megvilágítható vízfürdő tartozik, külön eczélra szerkesztett thermostattal. A refractometert észleléskor a vízfürdőre erősített kengyelre akasztjuk. Az eszközhöz tartozó, homályosra csiszolt segédhasáb felhasználásával kis mennyiségű, néhány cseppnyi folyadékot is vizsgálhatunk. A megvizsgálandó folyadékot a refractometer hasábjára és a segédhasáb érintkező lapjai közé teszszük, majd a légmentesen záró védőköpenyt reáillesztvén, a refractometert a fürdőbe mártjuk. A megvilágítás ez esetben czélszerűbben a fürdő oldalfalán át, vízszintesen elhelyezett tükörrel történik. A védőköpenyt nagyon illékony folyadékok, pl. aethers oldatok vizsgálatakor is használhatjuk; ez esetben a folyadékot az üveghasábra légmentesen illesztett védőköpenybe öntjük, majd ezt fedőjével elzárván, a refractometert rendes helyzetben közvetlenül a fürdő folyadékába mártjuk és az észlelést a rendes módon végezzük.

Az oldatok törésmutatója azok töménységének függvénye. Minthogy a törésmutatót a merülő refractometerrel gyorsan és pontosan határozhatjuk meg, ez eszközt oldatok ismeretlen töménységének meghatározására, vagy ismert töménységű oldatok, pl. analitikai használatra szánt oldatok titerének ellenőrzésére elterjedten használják. Az előbb említett célra néhány ismert összetételű oldatot készítünk, úgy, hogy a megvizsgálandó összes oldatok az előállított leghígabb és legtöményebb oldat közé essenek. Az előállított oldatok törésmutatóját meghatározván, az oldatok és az oldószer törésmutatója közötti különbségeket (Δ) kiszámítjuk. A concentratio (c) és a Δ értéke közötti összefüggést quadratikusan alakjában állíthatjuk elő:

$$c = \alpha \Delta + \beta \Delta^2 \quad \text{vagy}$$

$$c = (\alpha + \beta \Delta) \Delta,$$

melynek két állandóját (α és β) két oldat (egy közepes és a legnagyobb töménységű oldat) adataiból kiszámíthatjuk. E képlet alkalmazása előtt meggyőződünk arról, hogy a többi előállított oldat töménysége abból elegendő (a kísérleti hibáknak megfelelő) pontossággal adódik-e. A törésmutató helyett a refractometer osztályzatán közvetlenül leolvasott értékeket, illetőleg az oldatnak és az oldószernek megfelelő osztályzatrészek különbségét is helyettesíthetjük a fenti képletbe. Gyakorlati használatra

szánt, nagyobb számú anyagra vonatkozó ilyenmő táblázatokat állított össze Wagner.¹

Míg a törésmutató értéke a hőmérséklettel és az anyag sőrűségével (s) változik, addig a törésmutatónak és a sőrűségnek a következı függvénye:

$$\frac{1}{s} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

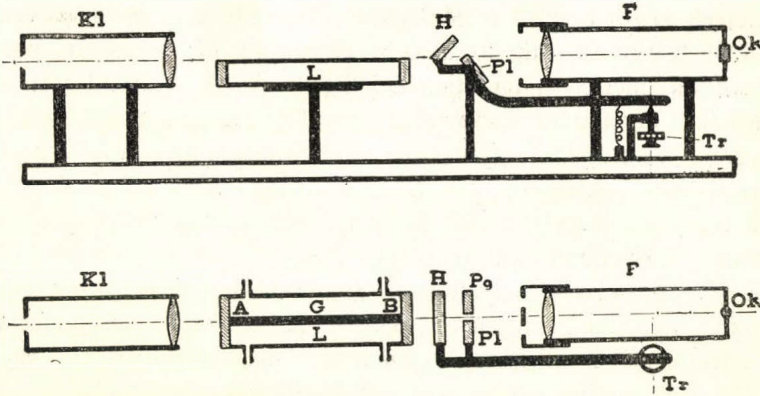
az ú. n. *fajlagos törıképesség (specifikus refractio)* a hőmérséklettől, a nyomástól és a halmazállapottól csaknem független, az illetı anyagra jellemzı állandó. A specifikus refractionak a molekulasúlyal való szorzata a *molekula-refractio*. A vegyületek molekula-refractiója közelítıleg az alkotórészek atom-refractioinak összege; egyes alkotórészeknek azonban, úgymint az oxygennek, a szénnek stb. kapcsolódásmódjuk szerint különbözı refractioértékeket kell tulajdonítanunk. E constitutív befolyásoknál fogva a molekula-refractiot a vegyületek chemiai szerkezetének megállapítására értékesíthetjük, mint az különösen Brühl vizsgálataiból kiderült. Hasonló szabályok érvényesek a molekula-dispersióra is. E viszonyok részletesebb ismertetését I. Roth-Eisenlohr, *Refraktometrisches Hilfsbuch* (1911) cz. munkájában.

Az *interferometer*. Ha homogén fényforrást, pl. natriumsó izzó gőzének fényével megvilágított rést egy lencse gyújtósíkjában helyezünk el, akkor a résbıl jövı sugarak a lencsén való áthaladás után párhuzamos sugarakból álló nyalábot alkotnak. E sugárnyaláb — végtelenre beállított távcsı oculárjának gyújtósíkjában egyesítve — a rés éles képét szolgáltatja. Ha azonban a párhuzamos sugárnyaláb útjába, vagyis a kollimatorcsı² és a távcsı közé a sugarak irányára merıleges átlátszatlan ernyıt helyezünk, melyben a világító réssel párhuzamos helyzető két résalakú nyílás van, akkor a világító rés normális képe helyett a képek sorozata keletkezik, melyeket sötét vonalak, ú. n. interferentia-csíkok választanak el egymástól. A kollimatorcsı részének valamely pontjából kiinduló, az ernyı síkjához érkező hullámfelület minden pontja ugyanis a Huyghens-féle elv értelmében másodlagos fényforrásnak tekinthetı. E hullámfelület különbözı pontjaiból kiinduló sugarak az esetben, ha irányuk az ernyı síkjára, vagyis magára a hullámfelületre merıleges, az okulár gyújtósíkjában bekövetkezı egyesülésükig optikai szempontból egyenértékő utakat tesznek meg, vagyis egyesülésük helyére phasiskülönbség nélkül érkeznek. Az esetben azonban, ha az ernyı nyílásainak síkjából kiinduló párhuzamos sugarak iránya az ernyı normálisának irányától eltér, a

¹ B. Wagner: Tabellen zum Eintauchrefraktometer, Sondershausen, 1907.

² A résbıl és lencsébıl álló rendszert, melynek rendeltetése, hogy a résbıl, mint fényforrásból kiinduló párhuzamos sugárnyalábot szolgáltatson, kollimatornak nevezzük.

nyílások különböző pontjaiból kiinduló sugarak a gyújtósíkban végbenő egyesülésükig különböző utakat futnak be, azaz phasiskülönbséggel érkeznek oda; az ilyen sugarak a lencsével való egyesítéskor egymást kiolthatják. A világos és sötét csíkok szélessége az ernyő nyílásainak méretein kívül az alkalmazott fény hullámhosszúságától is függ. Ha tehát a kollimatorcső rését homogén fény helyett fehér fényvel világítjuk meg, akkor a különböző hullámhosszúságú fénynek megfelelő világos csíkok csak részben fődik egymást és ezért színesek. Az interferenciacsíkok helyzete az interferáló fénysugarak útkülönbségétől függ; ha ez útkülönbséget alkalmas módon megváltoztatjuk, akkor az interferencia-csíkszám eltolódik. Ez bekövetkezik pl. akkor, ha az egyik nyíláson áthaladt fénynyaláb útjába olyan közeget helyezünk,



93. rajz.

melynek törőképesége az eredeti közeg fénytörőképeségétől különbözik. A fény terjedésének sebessége ugyanis a közeg törésmutatójával fordítva arányos, nagyobb törésmutatójú közeg közbeiktatása tehát egyértelmű a fény útjának meghosszabbításával és megfordítva. Mivel az interferenciacsíkoknak kisfokú eltolódása is szabatosan észlelhető, e jelenséget a törésmutató igen kis különbségeinek mérésére értékesíthetjük. A gázok törésmutatójának meghatározására alkalmas, ez elven alapuló első eszközt lord Rayleigh szerkesztette; ez eszközt Haber és Löwe tökéletesítették, az utóbbi pedig folyadékok — különösen természetes vizek és szennyvizek — vizsgálatára is alkalmazta.

A gázinterferometer szerkezetét a 93. rajz kapcsán ismertettük, melynek felső része a kísérleti berendezést oldalról, alsó része pedig felülről nézve szemlélteti. A *K1* kollimatorcső lencséje a gyújtósíkjába helyezett keskeny résből jövő sugarakat párhuzamos sugárnyalábbá alakítja. E sugárnyalábból az *F* távcső objektívjére szerelt, két párhuzamos rést

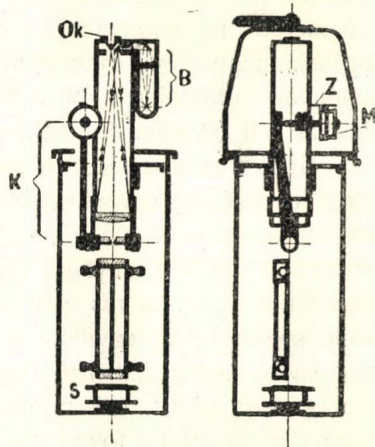
tartalmazó diaphragma két cohaerens¹ nyalábot hasít ki, melyek a távcső objectívjének gyújtósíkjában interferálnak; az interferenciacsíkokat a nagyobb fényerősség kedvéért nem közönséges, hanem hengeres oculárlencsével észleljük, mely a jelenséget csak a lencse hossz tengelyére merőleges síkban nagyítja, azaz csak az interferenciacsíkok kölcsönös távolságát, nem pedig azoknak hosszúságát módosítja. A kollimator és a távcső közé a két összehasonlítható gázt tartalmazó kamrát iktatjuk. E gázkamra közepén választófállal két rekeszre elkülönített cső, melynek végeit párhuzamosan elhelyezett planparallel üveglapok zárják el; a cső keresztmetszete olyan, hogy a látótérnek csak alsó felét takarja, míg a látótér felső felében a fénysugarak akadálytalanul juthatnak a kollimatorból a távcsőbe. Ha a gázkamra két rekesze ugyanazt a gázt tartalmazza, akkor a távcsőben két egymás fölé eső interferencia-csikrendszert észlelünk, melyek közül a felső a gázkamra fölött a levegőben haladó sugárnyaláboktól származik, míg az alsó a gázkamra két rekeszén áthaladó sugárnyalábok interferenciája útján keletkezik. A két csikrendszert, melynek megfelelő vonalai ez esetben egymás folytatásába esnek, sötét vízszintes vonal választja el egymástól; *H* üveglemez, mely a rajta áthaladó sugárnyalábokból származó csikrendszert függőleges irányban eltolja, úgy van beállítva, hogy e vonal keskeny legyen, vagyis, hogy a felső csikrendszer közvetlenül az alsó fölé kerüljön. Ha a gázkamra egyik rekeszét, pl. *G*-t levegő helyett más gázzal töltjük meg, akkor az alsó csikrendszer vízszintes irányban eltolódik. Az eltolódás compenzálására való a következő berendezés: A gázkamara magasságában két egyenlő vastagságú planparallel üveglemez, *Pg* és *Pl* úgy van elhelyezve, hogy a kamara *G* rekeszéből jövő sugarak *Pg*-n, az *L* rekeszből jövő sugarak pedig *Pl* lemezen haladjanak át. E lemezek közül *Pl*-et *Tr* mikrometersavarral vízszintes tengely körül mérhető módon forgathatjuk, ezzel pedig a rajta áthaladó sugarak úthosszúságát úgy változtathatjuk meg, hogy a két gáz törésmutatójának különbözőségéből származó útkülönbséget éppen megszüntethetjük. A mikrometersavart az útkülönbség kiegyenlítése céljából annál nagyobb szöggel kell elforgatni, minél nagyobb a vizsgálandó és az összehasonlítás alapjául vett gáz törésmutatójának különbsége és minél hosszabb a gázkamra; a mérés pontosságát tehát a gázkamra hosszúságának növelésével fokozhatjuk.

A laboratoriumi használatra szánt gázinterferometer gázkamrája 1 méter hosszúságú; ha a gázkamra két rekeszében levő gázok törés-

¹ Cohaerens fénysugaraknak nevezzük az olyanokat, melyek a fényforrás ugyanama pontjából indulnak ki, tehát ugyanannak az aetherrezgésnek köszönik eredetüket. Csak cohaerens fénysugarak interferálhatnak kísérletileg megfigyelhető módon, mert csak közös eredetű fénysugarak rezgésállapota függ össze törvényszerűen egymással.

mutatója a 8-ik tizedesjegy 1·5 egységével különbözik, úgy e különbség az interferenciacsíkok eltolódásáról még fölismerhető. Ilyen rendű különbséget okoz pl. a levegő széndioxyd-tartalmának 0·01%-kal való megváltozása. Az eszközt ennél fogva szabatos gázelemzésre használhatjuk oly esetben, mikor állandó összetételű gázhoz vagy gázelegyhez változó mennyiségben valamely meghatározandó gáz van elegyedve; a gázkamra egyik rekeszt a vizsgálandó gázzal, a másik rekeszt a meghatározandó alkatrészt nem tartalmazó, egyébként azonban a vizsgálandó gázzal megegyező összetételű gázzal megtöltvén, azon osztályzatrészek számát határozzuk meg, melyekkel a compenzator mikrometerdobját el kell forgatnunk, hogy a megfelelő interferenciacsíkok ismét egymás folytatásába essenek.¹ Ha a készüléket ismert összetételű gázelegyekkel előzőleg calibráltuk, akkor a calibrálásakor kapott táblázatból, vagy az ennek alapján szerkesztett grafikomból a mikrometer dobján leolvasott osztályzatrészeknek megfelelő százalékos összetételt közvetlenül kiolvashatjuk.

Kisebb szabatoságot igénylő mérések végzésére kényelmesebb eszköz a *hordozható gáz- és vízinterferometer*, mely a laboratoriumi interferometertől egyrészt abban különbözik, hogy a kollimator és a távcső ez eszközben egyesítve vannak (autokollimatio), másrészt a gáz-, illetőleg folyadékamra is rövidebb (94. rajz). A *B* tubusban elhelyezett kis osmiumlámpa fényét a tubus végén levő reflexiós prizma az objectiv gyújtósíkjába helyezett, kívülről beállítható résre vetíti; a résből továbbhaladó fénysugarakat az objectivlencse párhuzamos sugarú fénynyalábbá alakítja, mely részben szabadon, részben a gázkamra két rekeszén át *S* tükörhöz jut. A tükör előtt két rést tartalmazó diaphragma van, úgy, hogy a tükörről reflectált és ugyanazon az úton a távcsőbe visszajutó fény két cohaerens fénynyalábot alkot, mely az objectiv gyújtósíkjában interferál. Az interferenciacsíkokat éppen úgy, mint a laboratoriumi interferometernél, hengeres oculárlencsével észleljük. A készüléket úgy gázok, mint



94. rajz.

¹ Az állandó helyzetű interferenciacsíkrendszer két középső sötét csíkja tiszta fekete, míg a szomszédosak színes szegélyűek és pedig annál kifejezettebben, minél távolabb esnek a középső csíkoktól. A két csíkrendszer megfelelő helyzetét legkönnyebben a középső két fekete csík összeeséséről ismerjük föl. A beállítást a csavar holt menetére tekintettel mindig ugyanamaz oldal felől végezzük.

folyadékok vizsgálatára használhatjuk; utóbbi esetben az összehasonlítható folyadékokat tartalmazó kamrát a hőmérsékletkülönbség biztosabb és gyorsabb kiegyenlítődése céljából a készülékhez tartozó vízfürdőbe süllyesztjük és az észlelést csak akkor kezdjük, mikor a hőmérsékletkülönbségek teljesen kiegyenlítődték, amit arról veszünk észre, hogy a kezdetben elmosódott és eltorzult interferenciacsíkok éleseké és egyenesekké váltak. Az összehasonlítás alapjául szolgáló csíkrendszer ez esetben a fürdő vizén áthaladó fénynyalábok interferenciájából származik. A készülékhez 5—40 mm hosszúságú folyadékkamrák szerezhetők be. A leghosszabb kamrát alkalmazva, a vízinterferometerrel oldatok anyag-tartalmát mintegy 50-szer pontosabban határozhatjuk meg, mint a Zeiss-féle merülő refractometerrel. Mivel az interferometerrel nagy érzékenységeinek megfelelően csak aránylag kis koncentrációkülönbségek mérhetők, töményebb oldatokat nem a tiszta oldószerrel, hanem ismert tartalmú oldattal kell összehasonlítani.¹

Spektrumanalysis. A spektroskop alkalmazása világító gázok és gőzök elemzésére emissiospektrumuk alapján a kémiai analysis használatos tankönyveiből eléggé ismeretes. Az észlelt spektrumvonalakat vagy csíkokat a keresett anyagra jellemző csíkokkal legkényelmesebben úgy azonosítjuk, hogy a rés előtt alkalmazott reflexiós prizmaival a vizsgálandó spektrummal egyidejűleg a keresett anyag spektrumát is előállítjuk; ha ez utóbbi jellemző csíkainak folytatását a vizsgálandó spektrumban is megtaláljuk, a keresett anyag jelenlétére következtetünk. Ha ez eljárást bármi oknál fogva nem alkalmazhatjuk, vagy ha a spektrumot analitikai vonatkozásoktól függetlenül kívánjuk jellemezni, akkor a spektrumvonalaknak megfelelő fény hullámhosszúságát kell meghatározni. A hullámhosszúság meghatározására használatos eljárásoknak csak az elvét ismertetjük, a részleteket illetőleg a spektroskopiát tárgyaló szakmunkákra utalunk.²

¹ A víztől lényegesen eltérő törésmutatójú folyadékok vizsgálatára a jelenleg forgalomban lévő forrasztott folyadékkamrák, valószínűleg azok zárólapjainak a forrasztáskor bekövetkező kiefokú alakváltozása miatt, többnyire nem alkalmasak.

² A spektrumanalysis körébe vágó kutatások eredményeiről és azok irodalmáról rövid áttekintés található a Handwörterbuch der Naturwissenschaften cz. munka 9. kötetében, 205—251. l. (1913) és I. kötet, 41—58. l. (1912). A kísérleti eljárásokra v. ö. J. Biehringer: Optische Untersuchungsmethoden cz. cikkét A b d e r h a l d e n, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden című munkájának I. kötetében, 609. l., továbbá O s t w a l d - L u t h e r, Phys.-chem. Messungen 348. l. A spektroskopiát tárgyaló részletes szakmunkák: H. K a y s e r, Handbuch der Spektroskopie (6 kötet, Leipzig 1901—1912); B a l y - W a c h s m u t h, Spektroskopie, Berlin 1908; H. és P. K r ü s s: Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, 2. Aufl., Hamburg 1909; J. F o r m á n e k, Die qualitative Spektralanalyse, 2. Aufl., Berlin 1905; J. F o r m á n e k és J. G r a n d m o u g i n, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 2 kötet, Berlin, 1908—1913.

A spektrumvonalak hullámhosszúságának meghatározása nem abszolút mérések alapján, hanem a keresett hullámhosszúságoknak standard-értékekre való visszavezetése útján történik, melyeket közvetlen módszerekkel, pl. az interferentia jelenségén alapuló mérő eljárásokkal állapítottak meg. Ilyen standard-értékeknek tekinthetjük bizonyos fémgőzök (cadmium, higany, vas, nikkel stb.) és gázok (hydrogen, helium stb.) spektrumvonalainak hullámhosszúságát.¹ Ez értékekre a vizsgálandó spektrum vonalait úgy vonatkoztathatjuk, hogy az összehasonlítás alapjául szolgáló és a meghatározandó spektrumvonalaknak viszonylagos helyzetét alkalmas módon megállapítjuk és az ismert vonalak közé eső ismeretlen hullámhosszúságú vonalak hullámhosszúságát interpoláljuk. A spektrumvonalak viszonylagos helyzetének meghatározására a közönséges *Bunsen-Kirchhoff*-féle spektroszkopra a kollimatorcsövön és a távcsövön kívül harmadik cső van szerelve, melynek végén üveglapra fényképezett mikroszkopos osztályzat van; ez osztályzatnak a törőhasáb lapjáról reflectált képét a spektrummal együtt látjuk és azon az egyes spektrumvonalak helyzetét leolvassuk. A spektrumvonalak helyzetét *spektrometerrel* is meghatározhatjuk oly módon, hogy a távcső fonálkeresztjét az illető spektrumvonalra beállítjuk és a távcső helyzetét a spektrometer körosztályzatán szögpercekben leolvassuk. A távcső oculárjának fényképező kamrával való helyettesítése útján, az ú. n. *spektrograph*-fal a spektrumok fényképét is előállíthatjuk és azon az egyes vonalak kölcsönös távolságát ocularmikrometeres mikroskoppal, vagy comparatorral megmérhetjük. A spektrumvonalak helyzetét jellemző értékeket abscissának, hullámhosszúságukat ordinátának véve, a kapott pontokat görbével kötjük össze, melyből a keresett hullámhosszúságok grafikus interpolatio útján adódnak. Olyan készülékek is kaphatók,² melyeknek osztályzata közvetlenül a hullámhosszúságot fejezi ki.

Absorptiospektrumok vizsgálatakor a többnyire elmosódott absorptioszíkók szélessége és fényintenzitása az absorbeáló réteg vastagságától és az absorbeáló anyag töménységétől függ, miért is a spektrumot e tényezők különböző értéke mellett czélszerű észlelni és a különböző koncentratio-értékeknek, illetőleg rétegvastagságoknak megfelelő észleléseket egy grafikonba összefoglalni. Az oldószer, továbbá a hőmérséklet is gyakran lényegesebb befolyással van a spektrumra. Quarczhasábbal és quarczlelencsével felszerelt *spektrograph*-fal az absorptiót a spektrum ultraibolya részében is tanulmányozhatjuk. Az ultravörös sugarak absorptióját bolo-

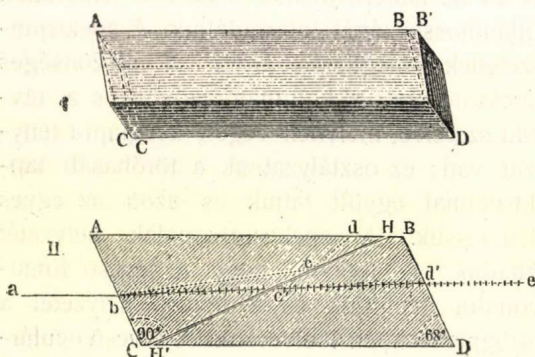
¹ A gyakorlatban leginkább heliumot, vagy hydrogent és kevés higanyt tartalmazó *Geissler*-cső, vagy higanyos ivlámpa, továbbá vascsúcsok között átcsapó elektromos szikrák, esetleg ezek között előállított ivfény spektrumát használjuk.

² V. ö. *Zeiss* (Jena), *Schmidt* és *Haensch* (Berlin) és *Hilger* (London) árjegyzékeit.

meterrel, vagy thermooszloppal vizsgáljuk; e módszer kevésbé kényelmes, miert is a spektrum eme részében észlelhető absorptiojelenségek ezidőszertint kizárólag tudományos érdekűek. Az absorptiospektrumok kísérleti vizsgálatára és ábrázolására I. a bevezetésben idézett szakmunkákat.

A spektrumanalysis alkalmazását absorbeáló anyagok mennyileges meghatározására a fényabsorptio cz. fejezetben ismertetjük.

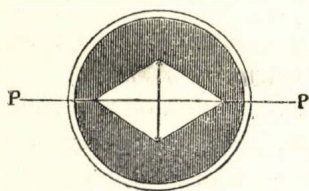
Polarimeteres mérések. Ha közönséges fénynek keskeny nyalábja mézspátkristályon, vagy egy optikai tengelylyel bíró más kristályon halad



95. rajz.

át, úgy általánosságban két nyalábra hasad: az egyik, a *rendes* sugárnak megfelelő nyaláb, a Snellius-féle törési törvénynek megfelelően keletkezett; a másik, *rendkívüli* sugárnak megfelelő nyaláb törésmutatója a beesés irányával változik és értéke kisebb a rendes sugárra vonatkozó törésmutató értékénél. A kristályban haladó két sugárnyaláb

egyikét bizonyos eljárásokkal visszatárhathatjuk; ez esetben csak a másik lép ki — az eredetinel félakkora intenzitással — a kristályból. A Nicol-féle prizmaival e czélt úgy érjük el, hogy a mézspátkristály (95. rajz, I) AC' , illetőleg $B'D$ lapjait úgy csiszoljuk, hogy azok AB' , illetőleg $C'D$ éllel ne a természetes kristálynak megfelelő 71° -os, hanem 68° -os szöget alkossanak, majd a kristályt az így keletkezett AC és BD lapokra, valamint az $ABCD$ keresztmetszetre (a rajz síkjára) merőleges HH' sík mentén (95. rajz, II)



96. rajz.

kettévágjuk és a két kristálydarabot kanadabalzsammal újból összeragasztjuk. A rendes sugár ($abcd$) ez esetben a ragasztott felületen teljes visszaverődést szenved¹ és a bekormozott oldalfelületen elnyeletik, míg a rendkívüli sugár ($abc'd'e$) a kanadabalzsamrétegen gyengítetlenül áthalad. A Nicol-féle prizma áthaladt fény a közönségestől abban különbözik, hogy az első mögé iktatott másik Nicol-féle prizma csak ez utóbbinak határozott helyzete esetén, t. i. csak

¹ A mézspát törésmutatója a Fraunhofer-féle D vonalnak megfelelő rendes sugárra 1,658, az éllel párhuzamosan haladó rendkívüli sugárra 1,515, míg a kanadabalzsam törésmutatója mindkét sugárra 1,549.

akkor megy át gyengítetlenül, ha az utóbbinak főmetszete (a főtengelyen és a beesési függőlegesen átfektetett — a 95. rajzban az $ABCD$ keresztmetszetnek megfelelő, a 96. rajzon (190. lap), mely a Nicol-féle prizrát foglalatával elülről nézve mutatja, a rövidebb függőleges átlón átmenő, a rajz síkjára merőleges — sík) az első prizma főmetszetével párhuzamos, míg az esetben, ha a főmetszetek egymásra merőlegesek, a fény a második nicolon egyáltalában nem hatol át. A közbeeső helyzetekben a fénynek csak egy része tud a második nicolon áthaladni. A jellemzett módon megváltozott fényt síkban polározottnak mondjuk és felteszszük, hogy ennél az aetherrezgések nem a fény terjedése irányán át fektethető minden képzelhető síkban, mint a közönséges féynél, hanem egyetlen határozott síkban történnek. A mézspátkristály csak olyan rezgéseket enged át, melyek vagy a főmetszettel párhuzamosak, vagy arra merőlegesek; az előbbieket a rendkívüli, az utóbbiak a rendes sugárnak felelnek meg (a 95. II. rajzon a főmetszet síkjában történő rezgések vonalakkal, az arra merőleges rezgések pontokkal vannak feltüntetve). A Nicol-féle prizmán ezek szerint csak olyan rezgések haladhatnak át, melyek a főmetszettel párhuzamos síkban mennek végbe. Ha a főmetszettel α szöget bezáró más síkban rezgő polározott fény esik a nicolra és ha e fény rezgéseinek az amplitudója a , úgy e rezgéseknek a főmetszetre merőleges összetevője $a \sin \alpha$ reflexio és absorptio folytán megsemmisül, míg a főmetszettel párhuzamos összetevő $a \cos \alpha$ a nicolon változatlanul áthalad. A fény intenzitása általánosságban az amplitudo négyzetével, $a^2 \cos^2 \alpha$ -val arányos, azaz a nicol a reáeső fénynek csak $\cos^2 \alpha$ törtrészt bocsátja át; $\alpha = 90^\circ$ esetében ennél fogva az áthaladó fény intenzitása zérus.

A rezgések síkjára merőleges síkot a polarisatio síkjának nevezzük. E megállapodás értelmében a Nicol-féle prizmán áthaladt fényt a főmetszetre merőleges síkban polározottnak mondjuk, vagyis e fény polarisatiojának síkja a főmetszetre merőleges. A 96. rajzon elülről nézve ábrázolt Nicol-féle prizma polarisatio-síkja PP , a nyíl a rezgés és egyúttal a főmetszet síkjának az irányát is jelzi.

Ha állandó helyzetű nicol, az ú. n. polarizáló nicol vagy polarisator előtt egy másik nicolt, az elemző nicolt vagy analysatort, úgy helyezünk el, hogy ez utóbbi a prizma tengelye körül forgatható legyen és ha a nicolokon keresztül a polarisator mögött levő homogén fényforrást figyelünk meg, úgy a látótér teljesen elsötétedik, mikor az analysatort annyira forgattuk, hogy polarisatio-síkja¹ a polarisatoréra merőleges legyen. Ha most a polarisator és az analysator közé optikailag activ anyagot, pl. cukoroldatot iktatunk, úgy az imént még sötét látótér világosodik

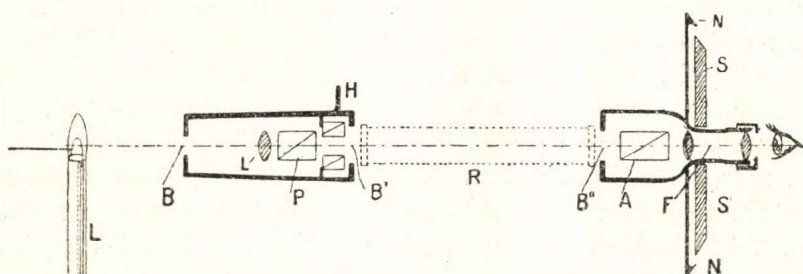
¹ A nicol szolgáltatja polározott fény polarisatiojának síkját röviden a nicol polarisatio-síkjának mondjuk.

és hogy az előbbi állapotot helyreállítsuk, az analysatort bizonyos szöggel el kell forgatni. E jelenségből azt következtetjük, hogy a közbeiktatott anyag a polarisatoron áthaladt fény polarisatiójának síkját elforgatta és pedig ugyanazzal a szöggel, amelylyel az analysatort elforgatni kellett, hogy az eredeti állapotot helyreállítsuk. Aszerint, amint az analysatort jobbra (az óramutató járása értelmében), vagy az ellenkező irányban kellett elforgatni, az illető anyagot jobbra vagy balra forgatónak mondjuk. Az olyan készüléket, mely e forgatóképesség mérésére alkalmas, *polarizáló készüléknek* nevezzük.

A mérés elve eszerint nagyon egyszerű: az analysatort bizonyos fényintenzításra, esetleg teljes sötétségre állítjuk be, a vizsgálandó anyagot közbeiktatjuk és az analysator forgatásával az előbbi fényintenzitást pontosan helyreállítjuk; az analysator forgásszöge mértéke az anyag forgatóképességének. A gyakorlatban célszerűbb azonban, minthogy a szem abszolút fényintenzitások szabatos becslésére nem alkalmas, a mérést két fényintenzitás összehasonlítására visszavezetni. Eczeleből alkalmasan szerkesztett polarisator segítségével közös átmérő mentén érintkező két félkörből álló látótérrel létesítünk, úgy, hogy a polarisatio síkjai és így a fényrezgések is a látótér két felében egymással kicsiny δ szöget alkotnak. Ha az analysatort úgy állítjuk be, hogy polarisatio-síkja a látótér egyik felének megfelelő polarisatio-síkkal derékszöget alkotson, úgy a látótérnek ez a fele teljesen sötétnek, másik fele pedig annál világosabbnak tűnik föl, minél nagyobb a δ szög; e terület világossága $\sin^2 \delta$ -val arányos. Analog megfontolások érvényesek a látótér másik felére is. Az analysator két szélső állása között, melyek egyikénél a látótér egyik fele, másikanál a látótér másik fele sötét, van egy olyan, amelynél a látótér egyik fele sem teljesen sötét, hanem fényintenzitásuk éppen egyenlő. Az analysatornak ezt a helyzetét könnyű megtalálni, mert a szem különösen csekély abszolút fényintenzitás esetén igen kis intenzitáskülönbségeket is képes észrevenni. Minél kisebb a δ szög, az analysatornak annál kisebb forgatása elegendő észrevehető intenzitáskülönbségek létesítésére; ha azonban a δ szög kisebbitésével bizonyos határon túlmegyünk, a látótér annyira sötétté válik, hogy e körülmény a beállítást megnehezíti, vagy nagyon intenzív fényforrást tesz szükségessé. A mérés pontossága érdekében a δ szög értékét lehetőleg kicsinynek ($1-5^\circ$) választjuk és lehetőleg intenzív fényforrást alkalmazunk.

Az ezen az elven alapuló ú. n. *félárnyék-készülékek* csak a látótér előállítására használt polarisatorok szerkezetében különböznek egymástól. A *Laurent-féle készülék* polarisatora Nicol-féle prizma, mely mögött a látótér felét elfedő quarcztábla van elhelyezve. A nicol szolgáltatta polározott fény az optikai tengelyével párhuzamosan metszett quarcztáblába lépve, ebben egymásra merőlegesen polározott két sugárra

hasad, amelyek az esetben, ha a lemez vastagsága az alkalmazott fény hullámhosszúságának páratlan számú sokszorosa, a quarczlemezről való kilépéskor ismét vonalasan polározott, de az eredetitől eltérő és a nicol főmetszetének és a quarczlemez optikai tengelyének hajlásszögétől függő irányban rezgő fényre tevődnek össze. E berendezéssel tehát azt érjük el, hogy a polározott fény rezgésirányát a látótér két felében bizonyos δ szöget zár be, melynek értéke a nicol és a quarczlemez viszonylagos helyzetének megváltoztatásával tetszés szerint csökkenthető. A Laurent-féle polarisatornak az a hátránya, hogy csak olyan fényre használható, amilyen számára a quarczlemez készült (pl. natrium-fényre), mert más hullámhosszúságú fényt, melyre a quarczlemez vastagsága nem páratlan számú sokszorosa a hullámhosszúságnak, a quarczlemez ellipsisban vagy körben polározott fényre alakít és ezt az analysator egyetlen állásban sem képes teljesen kioltani.



97. rajz.

A legtokéletesebb polarisator a *Lippich-féle készüléké*, mely a Laurent-félevel ellentétben minden homogen fényforrásra alkalmazható. E polarisator egy nagyobb és egy közötté és az analysator között elhelyezett kisebb nicolból áll, mely utóbbi a látótérnek csak a felét fűdi el. A nagy nicolon áthaladt fény a látótérnek el nem fűdött felében a nagy nicol főmetszetével párhuzamos síkban rezeg, a kis nicoltól fűdött részében a látótérnek a rezgés síkja a kis nicol főmetszetével párhuzamos, mert az arra merőleges összetevőt a kis nicol kioltja. Hogy a két rezgésirány által bezárt δ szöget változtathassuk, a kis nicol rögzítve van, míg a nagyobbik forgatható.

Az egyenlő fényintenzitásra beállítás megkönnyítése érdekében olyan polarisatorokat is szerkesztettek, melyeknek látótere három részből áll. Evégből a nagy polarisator-prizma mögé két kis nicolt helyezünk, melyek a látótérnek egy-egy oldalsó harmadát elfűdik, úgy, hogy a látótér ez esetben két párhuzamos egyenesestől határolt három részből áll. A két kis nicol főmetszete pontosan párhuzamos; irányuk a nagy nicol főmetszetével a δ szöget zárja be.

A Lippich-féle polarizáló készülék eszerint a következő részekből áll (97. rajz¹): A fény B diaphragmán és L lencsén, továbbá a P polarisatoron és B' diaphragmán át az R mérőcsőben foglalt megvizsgálandó folyadékba, majd a B'' diaphragmán és A analysatoron át F távcsőbe jut. A cső tengelye körül forgatható analysator két egymással szemben elhelyezett noniussal (N) van szilárd kapcsolatban, mely noniusok az analysator forgatásakor S körosztályzaton csúsznak. Az észlelés a következő módon történik:

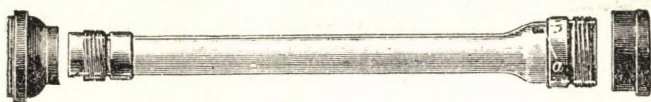
Mindenekelőtt elsötétített szobában a fényforrást — a natriumlángot — melynek fényét a Bunsen-lángból származó kék sugarak visszatartására cüvettában lévő telített kaliumbichromat-oldat 3 cm-es rétegén szűrjük meg² s amely mögé idegen fény kizárása végett fekete ernyőt helyezünk, úgy állítjuk fel, hogy közvetlenül az analysator diaphragmája (B'') elé tartott papirosra a fényforrásnak, vagy beléje tartott drótnak éles képe keletkezzék. Azután az észlelő csövet, tiszta vízzel megtöltve, a készülékre szerelt vályúba fektetjük és miután a távcsövet a látótér osztó vonalra (a polarisator kis nicoljának élére) élesen beállítottuk, az analysator addig forgatjuk, míg a látótér részeinek fényintenzitása teljesen egyenlő. Ha a beállítás érzékenysége nem megfelelő, azaz, ha a látótér csekély intenzitáskülönbségek fölismerésére nem elég sötét, vagy nem elég világos, úgy a polarizáló nagyobb nicolt H emeltyűvel kedvezőbb rezgésiránynak megfelelően állítjuk be. E beállításon azonban a mérések közben nem szabad többé változtatni. Az analysatornak azt a helyzetét, melynél a látótér részei egyenlően vannak megvilágítva, az egymással szemben lévő két noniuson leolvassuk és a két leolvasás középértékét tekintjük az analysator nulla-helyzetének. Az észlelő csövet ezután a vizsgálandó oldattal töltjük meg és a távcsövet újból élesen beállítva, mindenben úgy járunk el, mint első alkalommal. A most és az előbb megállapított középértékek különbsége a keresett forgásszög.

Minthogy az analysatornak 180° -kal való elforgatásakor polarisatósíkjának helyzete ismét ugyanaz, az eredmény pontossága érdekében a mérést ez új helyzetben megismételhetjük. Abból, hogy az analysatornak 180° -kal, vagy a 180° egész számú sokszorosával való forgatása a látótér állapotán nem változtat, következik egyúttal, hogy ha a látótér egy-

¹ Roth, Physikalisch-chemische Übungen, 86. l.

² Ha nagy forgatóképességet igen szabatosan kell észlelnünk, akkor a Lippich-féle fényiszűrőt alkalmazzuk (v. ö. Landolt, Das opt. Drehungsvermögen, 362. l.), vagy a fényforrás és a polarizáló készülék közé egyeneslátású spektroskopot iktatunk, mely a spektrum zavaró részeinek kirekesztésére alkalmas diaphragmát tartalmaz. Spektroskoppal felszerelt polarizáló készüléket fehér fényvel, pl. Nernst-lámpa fényével világítunk meg, melyből a spektroskop kollimatorának megfelelő beállításával bármilyen hullámhosszúságú fényt hasíthatunk ki.

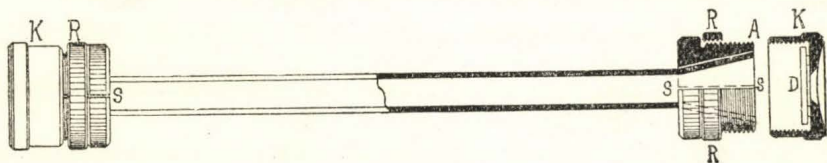
nemű megvilágítását α^0 -kal való jobbra forgatással értük el, ugyanez az állapot $180 - \alpha^0$ -kal való balra forgatáskor is be fog következni. Kétség merülhet föl tehát aziránt, hogy vajjon jobbra, vagy balra forgató anyaggal van-e dolgunk? A kérdés eldöntésére a kísérletet félhosszúságú észlelő csővel megismételjük. Ha az anyag jobbra forgató, úgy az egyenes megvilágítás most $\frac{\alpha^0}{2}$ -kal való jobbraforgatáskor fog következni, ha pedig balra forgató, úgy ugyanez az állapot $90 - \frac{\alpha^0}{2}$ -kal való balra forgatáskor és egyúttal $180^0 - \left(90 - \frac{\alpha}{2}\right) = 90 + \frac{\alpha}{2}$ -kal való jobbra forgatáskor következik be. A kérdés tehát ez eljárással biztosan eldönthető.



98. rajz.

A leolvasások, az osztályzatot és a készülék összeállítását hibátlanak föltételezve, körülbelül $\pm 10''$ pontossággal eszközölhetők.

Az észlelőcső szabatosan ismert, többnyire 5, 10, vagy 20 cm hosszúságú üvegcső, melynek lecsiszolt végei réacsavarható sárgaréz-

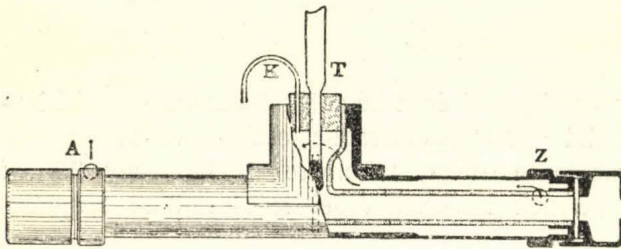


99. rajz.

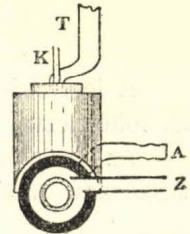
foglalát segítségével planparallel üveglemezekkel zárhatók el. E csövek egyik czélszerű alakját a 98. rajz szemlélteti. A csövet úgy töltjük meg, hogy szűkebb végén a záró részeket eltávolítván, a csövet a folyadékkal csaknem színig megtöltjük, az üveglemezt a csőre helyezzük, majd kaucsuk-, vagy puha bőrgyűrű közbeiktatásával a fedőt a foglalatra csavarjuk. Az üveglemezt nem szabad túlságosan a csőhöz szorítani, mert az üveg erős nyomás hatására kettőtörésűvé válik. A csőben maradt levegőbuborékot a cső bővebb részébe bocsátjuk, hol az az észleléskor nem zavar. A foglalát ragasztó anyaggal van a csőhöz erősítve; az ennek esetleges meglazulásával beálló kellemetlenségek elkerülésére Neumann Zsigmond mindkét végükön tölcészerűen kibővített polarizáló csövek alkalmazását ajánlja¹ (99. rajz). A belül szintén

¹ Magyar Chemikusok Lapja 4, 15 (1913).

konikusan kiesztergyályozott foglalatot, mely ez esetben SS hossztenge-ly mentén ketté van vágva, valamely lágy betét (szigetelő szalag, aszbeszt stb.) közvetítésével a csőre helyezük és R gyűrű reácsavarásával rögzítjük. A Neumann-féle cső előnye, hogy foglalatát más csőre könnyen átszerelhetjük, úgy, hogy ugyanazt a foglalatot különböző hosszúságú csövekhez használhatjuk. Szabatos méréskor a vizsgált folyadék hőmérsékletét is ismernünk kell; ez esetben az észlelőcsövet Liebig-féle hűtő módjára bővebb fémcsővel vesszük körül (100. és 101. rajz), melyen állandó hőmérsékletű vizet áramoltatunk át (43. lap). A hőmérséklet észlelésére a polarizáló cső tölcserjébe, a tölcserbe köszörült üveg-dugó egyik furatán át a T hőmérőt helyezük, a másikba K capillárist illesztjük, melyben a folyadék térfogatát esetleges hőmérséklet-változásokor szabadon változtathatja. Igen kis mennyiségű ($0.1-0.2\text{ cm}^3$) folyadékok forgatóképességének mérésére a Fischer Emil ajánlotta capilláris keresztmetszetű észlelőcsöveket használjuk; az ilyen ú. n.



100. rajz.



101. rajz.

mikro-polarisációs észlelésekhez való polarizáló készülékek a szokásosnál kisebb nyílású diaphragmával vannak felszerelve.

A forgásszög α , melyet a polarizáló készülékkel közvetlenül meghatározunk, az illető anyag kémiai természetétől, az alkalmazott fény hullámhosszától, a hőmérséklettől és még egyéb körülményektől függ. Így elsősorban arányos az átsugárzott réteg vastagságával; ha ez utóbbit, vagyis az észlelőcső hosszúságát l -lel jelöljük és azt az elfogadott szokásnak megfelelően deciméterekben mérjük, úgy az 1 dm rétegnek megfelelő forgásszög értéke $\frac{\alpha}{l}$. Fölteszszük továbbá, hogy a forgatóképesség a térfogategységben (1 cm^3 -ben) foglalt activ anyag mennyiségével, azaz ennek töménységével (C) arányos.

Az 1 dm -nyi, egységnyi töménységű réteg forgatóképessége ez esetben lesz

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{lc}.$$

Az így definiált értéket az illető anyag bizonyos hullámhosszágú fényre, pl. a Fraunhofer-féle D -vonalra vonatkozó, t^0 hőmérsékleten

mért *fajlagos* vagy *specifikus forgatóképességének* nevezzük. Ha az activ anyag homogen folyadék, melynek sűrűsége s , úgy a térfogategységben foglalt tömeg $c = s$ és a spec. forgatóképesség ez esetben

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{ls}.$$

Ha az activ anyag valamely inactiv oldószerben oldva van és ha az s sűrűségű oldatnak 100 g-jában, vagyis annak $\frac{100}{s}$ cm^3 -ében p g activ anyag foglaltatik, úgy az oldat töménysége $c = \frac{ps}{100}$ és a spec. forgatóképesség eszerint

$$[\alpha]_D^t = \frac{100 \alpha}{lps}.$$

Az a föltevés, hogy a forgatóképesség az activ anyag töménységével arányos, a valóságot általánosságban csak többé-kevésbé közelíti meg, amennyiben az így definiált spec. forgatóképesség sok esetben az oldat töménységétől függ. Ha ily esetekben az anyag aktivitását mégis a spec. forgatóképességgel jellemezzük, közölnünk kell amaz oldat concentratioját is, amelyből azt kiszámítottuk. Az olyan esetekben, mikor a spec. forgatóképesség az oldat töménységétől független, vagy csaknem független, a spec. forgatóképességet definiáló egyenletet arra használhatjuk fel, hogy a mért α forgásszögből az oldat töménységét kiszámítsuk. Ez eljárást gyakorlatilag alkalmazzák a nádcukoroldatok nádcukortartalmának polarimeteres analysis útján való meghatározására. Az e célra szerkesztett polarizáló készüléket *saccharimeternek* nevezik. Ez a közönséges polarizáló készülékektől abban különbözik, hogy a polarisator és analysator közé iktatott ú. n. quarczékompensator tartalmaz. A compensator legegyszerűbb alakjában egy az optikai tengelyre merőlegesen metszett balra forgató quarczlemezről és egy ugyanolyan jobbra forgató lemezről áll, mely utóbbi azonban két, egymáson elcsúsztatható ékből van összetéve, úgy, hogy vastagsága ily módon változtatható. Az ék eltolódását osztályzaton mérhetjük. A két lemez egyenlő vastagsága esetén a compensator nem forgat; ha most az analysatort úgy állítjuk be, hogy a látótér két fele egyenlően legyen megvilágítva és azután a polarisator és analysator közé a cukoroldatot iktatjuk, úgy ez a polarisator szolgáltatja fény polározásának síkját jobbra forgatja. Ahelyett, hogy ezt a forgást az analysatornak ugyanolyan szöggel való utánaforratásával compenzálnók, ugyanezt a célt az ékcompensatornak megfelelő eltolásával érhetjük el. A compenzálás eme módjának a közönséges polarizáló készülékeknél használatos eljárással szemben az az előnye, hogy ez esetben homogen fény helyett fehér fényt is alkalmazhatunk; a quarcz rotációs dispersiója ugyanis véletlenül igen közelítőleg az oldott cukoréval

egyezik, azaz, ha a cukoroldatnak pl. a sárga fényre gyakorolt forgató hatását a quarczékcompensator compenzálja, akkor egyúttal a többi színekre gyakorolt hatás is compenzálva van. Az osztályzat, melyen a quarczék eltolásának értékét leolvassuk, úgy készült, hogy egy 100 (valódi) cm^3 -ben 17.5° -on $25.9872 g$ tiszta nádcukrot (sárgarézsúlyokkal levegőn mérve) tartalmazó cukoroldatnak, ha azt $2 dm$ -es csőben 20° -on polarizáljuk, a 100-zal jelzett osztályrész felel meg, A tiszta víznek megfelelő 0 vonal, és ezen 100-zal jelzett vonal között lévő távolság 100 egyenlő részre van osztva. Ha tehát a megvizsgálandó nádcukorból $25.9872 g$ -ot lemérünk és azt $100 cm^3$ -re vízben feloldjuk, úgy $2 dm$ -es észlelőcsövet használva, az osztályzaton leolvasott osztályrész közvetlenül a $0/0$ -os nádcukortartalmat jelenti.

Úgy a saccharimeterre, mint általában a polarizáló készülékekre részletesebb adatok *L a n d o l t*: Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., Braunschweig, 1898 című munkájában található.

A fény sugárzása. Minden test minden hőmérsékleten energiát sugároz ki és pedig hő alakjában, illetőleg, ha a hőmérséklet elég magas, egyúttal fény alakjában is. A test felületegységén, T absolut hőmérsékleten az időegység alatt λ hullámhosszúságú sugarak alakjában kisugárzott energiamennyiség a testnek e sugarakra és erre a hőmérsékletre vonatkozó sugárzó vagy *emissióképessége* (e). Valamely testnek λ hullámhosszúságú sugarakra és T absolut hőmérsékletre vonatkozó elnyelő vagy *absorptióképessége* (a) azt fejezi ki, hogy az említett sugarakkal egy irányban kívülről a testre eső λ hullámhosszúságú sugárzó energiának mekkora törtrésze nyeletik el. E definitio értelmében az absorptióképesség valódi tört, melynek legnagyobb értéke 1; ezt az értéket akkor éri el, ha a test a ráeső sugarak egész mennyiségét elnyeli, vagyis azokból semmit át nem enged és vissza sem ver. Az ilyen tulajdonságú testet, melyre nézve tehát $a = 1$, *fekete testnek* nevezzük. E követelményeknek pl. közönséges korom, vagy platina-korom vastagabb rétege nagy megközelítéssel megfelel.

K i r c h h o f f törvénye értelmében *valamely test emissio- és absorptióképességének viszonya, ugyanazon hullámhosszúságú energiára és ugyanarra a hőmérsékletre vonatkozólag, az illető test természetétől független*; e viszony ennél fogva a fekete testre nézve is ugyanolyan értékű. Ha a fekete test emissióképességét E -vel jelöljük, akkor, minthogy ennek absorptióképessége az egységgel egyenlő,

$$\frac{e}{a} = E.$$

Mivel $a < 1$, következik, hogy

$$e < E,$$

azaz, valamennyi test között a fekete test a legnagyobb energiamentységet sugározza ki. A fekete test emissióképessége annak anyagi természetétől független és csupán a hullámhosszúságnak és a hőmérsékletnek a függvénye.

A sugárzás törvényeinek kísérleti tanulmányozása szempontjából nagy fontosságú Kirchhoffnak az a tétele, mely szerint az emittált sugarakra nézve átlátszatlan falakkal körülzárt, egyébként tetszőszerinti testeket tartalmazó, egyenletes hőmérsékletű térből a falnak egy kicsiny nyílásán kilépő sugarak úgy viselkednek, mintha azokat ugyanolyan hőmérsékletű fekete test sugározná ki. Hogy egy sugárzó testre a „fekete” sugárzás törvényeit alkalmazhassuk, elegendő tehát azt lehetőleg zárt térben, pl. hengeralakú, czélszerűen elektromos árammal hevített kemenczében elhelyezni, melynek csak egyik végén van kicsiny nyílása. A kemencze ama részének, melyben a sugárzó test van elhelyezve, egyenletes hőmérsékletűnek kell lennie; e részt diaphragmák alkalmazásával a kemencze többi részétől lehetőleg elkülönítjük. A kemencze belső falait ferroferrioxyddal, urandioxyddal, mangandioxyddal, vagy más fekete fémoxyddal vonjuk be.

A fekete sugárzásra a következő törvények érvényesek:

1. A Stefan-Boltzmann-féle törvény, mely szerint a fekete test összes sugárzása E az abszolút hőmérséklet 4-ik hatványával arányos, azaz

$$E = \text{const. } T^4.$$

Miközben az összes sugárzás a hőmérséklettel e törvénynek megfelelően növekszik, egyidejűleg a sugárzás összetétele oly értelemben változik meg, hogy a hőmérséklet emelkedésével fokozódó mértékben kisebb hullámhosszúságú sugarak keletkeznek, a hősugarakhoz tehát a hőmérséklet emelésekor fénysugarak csatlakoznak. Ha a legnagyobb intenzitású sugarak hullámhosszúságát, a mely sugarakban tehát a kisugárzott energia maximumát éri el, λ_{max} -mal jelöljük, akkor

2. Wien eltolódási törvénye értelmében a maximális intenzitású sugarak hullámhosszúsága az abszolút hőmérséklettel fordítva arányos,¹ azaz

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{\text{const.}}{T} = \frac{2894}{T}$$

A maximális intenzitású sugarak energiája és az abszolút hőmérséklet között az említett két törvény alapján a következő összefüggés vezethető le:

¹ Az arányossági tényező között számértéke arra az esetre érvényes, ha a hullámhosszúságot ezred mm-ekben ($0.001 \text{ mm} = \mu$) fejezzük ki. V. ö. Burgess-Le Chatelier-Leithäuser, Die Messung hoher Temperaturen, Berlin, J. Springer, 1913, 242. l. és Henning, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1915, 183. l.

3. Az összes sugárzás energiájának az a része, mely a maximális intenzitású sugaraknak felel meg, az abszolút hőmérséklet 5-ik hatványával arányos:

$$E_{\max} = \text{const. } T^5.$$

Végül

4. A sugárzás energiájának az a része, mely egy tetszőszerinti λ hullámhosszúságnak felel meg, a Planck-féle törvény értelmében

$$E = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{c_2 e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1}$$

hol c_1 és c_2 a sugárzó test anyagi természetétől, valamint a λ és T értékétől független egyetemes állandók, e pedig a természetes logaritmusok alapszáma. A λT kicsiny értékeinél a Planck-féle egyenletet az először Wien által felállított

$$E = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}}$$

összefüggéssel helyettesíthetjük, melyet Wien-Planck-féle törvénynek is neveznek. E törvényt, ha mindkét oldal logaritmusát vesszük és az állandó mennyiségeket a és b -vel jelöljük, a következő alakban is írhatjuk:

$$\log E = a - \frac{b}{T},$$

$$\text{hol } a = \log(c_1 \lambda^{-5}) \text{ és } b = \frac{c_2}{\lambda} \log e = \frac{14350}{\lambda} \log e.$$

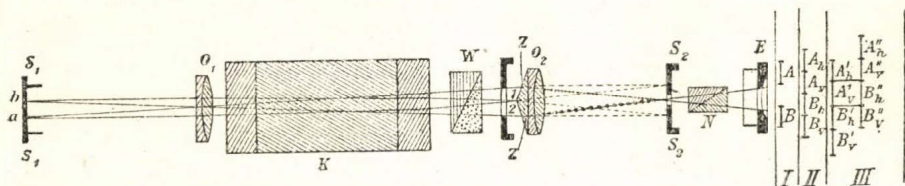
A felsorolt négy törvény mindegyike az abszolút hőmérséklet és valamely mérhető mennyiség között fennálló összefüggést fejezve ki, a hőmérséklet mérésére értékesíthető. A maximális intenzitású sugarak energiájának, vagy hullámhosszúságának kísérleti meghatározása nehezebb feladat, miért is e mennyiségek mérésén alapuló pyrometerek ez idő szerint nem használatosak. Az összes sugárzásnak bolometerrel eszközölhető mérése is gyakorlati célokra túlságosan körülményes. Ellenben adott hullámhosszúságú sugarak energiáját, pl. adott színű fény intenzitását könnyen mérhetjük és a Wien-Planck-féle törvény alapján a hőmérséklet mérésére értékesíthetjük. Az ezen az elven alapuló készülékeket optikai pyrometereknek nevezzük.

A gyakorlati célokra szerkesztett ilyenmű eszközök közül a Wanner-féle pyrometert írjuk le, amely nem egyéb, mint kissé módosított König-Martens-féle spektrophotometer.¹ Fontosabb részeit a 102. rajzon látható vertikális keresztmetszet tünteti föl.² E rajzon a és b egy

¹ Phys. Zeitschr. 1, 226 (1900) és 3, 112 (1901). Az eszköz Dr. R. Hase hannoveri cégnél szerezhető be.

² Jellinek, Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen, Leipzig, S. Hirzel, 1913, 616. l.

függőleges vonalba eső, egyenlő szélességű vertikális rések; b részen annak a feketén sugárzó testnek a fénye lép be, melynek hőmérsékletét kívánjuk meghatározni, míg a részen át állandó intenzitású fényforrásnak a fénye jut a készülékbe, mely fényintenzításra, mint egységre vonatkoztatjuk a fekete test sugárzását. A beeső sugarakat O_1 lencse párhuzamosakká teszi, majd azok K egyeneslátású prismarendszeren haladnak át, mely mindkét sugárkévét vízszintes irányban dispergálja, úgy, hogy a prisma mögé tartott ernyőn két egymás fölé eső spektrum volna észlelhető. Az egyeneslátású prismarendszerből kilépő két dispergált sugárkéve mindegyikét W kettőstörésű Wollaston-féle prisma¹ két, függőleges síkban divergálóan kilépő és egymásra merőlegesen polározott kévére bontja, úgy, hogy most már mindegyik résnek két spektrum, a kettőnek együttvéve tehát négy spektrum felel meg, melyek egymás fölé esnek s a melyek közül kettő-kettő egymásra merőlegesen van polározva. A rajz jobb oldalán I a Wollaston-féle prisma közbeiktatása nélkül keletkező spektrumok helyzetét szemlélteti; A spektrum a résznek, B



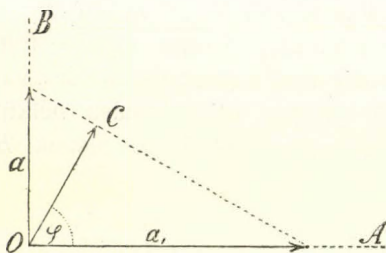
102. rajz.

spektrum pedig b résznek felel meg. A Wollaston-féle prisma A spektrumot A_h -ra és A_v -re, B spektrumot pedig B_h -ra és B_v -re bontja (102. rajz II); A_v és B_v spektrumokban a fény a rajz síkjában (azaz vertikális irányban), A_h és B_h spektrumokban a rajz síkjára merőlegesen (vagyis horizontális irányban) rezeg. Az O_2 -vel jelölt lencse a spektrumok valódi képét adja az $S_2 S_2$ síkban, amely képeket az E oculárral észleljük. Az O_2 lencse előtt két derékszögű prismából (1, 2) összetett kettős prisma ($z z$) van elhelyezve, melynek törő élei a rajz síkjára merőlegesen. E kettős prisma a rajta áthaladó sugarakat úgy téríti el, hogy a négy spektrum a két félprisma hatására függőleges irányban, de ellenkező értelemben toródik el (102. rajz III). A prisma törő szögének olyan értéket adhatunk, hogy az a -nak és b -nek megfelelő két középső, egymásra merőlegesen polározott spektrum (A'_v és B'_h) a prisma törő élénél találkozzék, míg a többi spektrum magasabb, illetőleg alacsonyabb helyre jut. A $S_2 S_2$ diaphragmával az utóbbi spektrumokat kizárhatjuk.

¹ A Wollaston-féle prisma két derékszögű mészprizmából áll, melyek egyikének optikai tengelye a törő éllel párhuzamos, a másiké arra merőleges.

A diaphragma oculár-rése olyan méretű, hogy a megmaradt két spektrumnak is csak 0.6563μ hullámhosszúságú, a vörös hydrogen-vonalnak megfelelő keskeny csíkja jelenik meg a látótérben. Az $S_2 S_2$ diaphragma és az E oculár közé még egy forgatható nicol (N) van iktatva. A nicolt addig forgatjuk, míg a két spektrum fényintenzitása egyenlő; a forgásszöveget a körosztályzaton olvassuk le. Nulla-helyzetnek azt tekintjük, mikor az összehasonlítás alapjául szolgáló állandó intenzitású fényforrás spektruma teljesen ki van oltva.

Állandó intenzitású fényforrásul kis, 6 voltos izzólámpát használunk, melynek fényét az a rés előtt elhelyezett reflektáló felület juttatja a résbe. Mivel az izzólámpa fényerőssége állandó áramintenzitás esetén



103. rajz.

is idővel kissé változik, fényét időnkint a Hefner-féle amylacetát-lámpa¹ fényével kell összehasonlítani; ez összehasonlítás alapján az izzólámpa fényerősségét szabályozó ellenállással erre az állandó értékre állíthatjuk be.

A leolvasott forgásszögnek megfelelő hőmérsékletet az eszközhöz csatolt táblázatból közvetlenül kiolvashatjuk. Az eszköznek a számításhoz szük-

séges állandóját azonban a Wien-Planck-féle egyenlet alapján magunk is meghatározhatjuk. Evégből a következő megfontolásokból indulunk ki. A nicol nulla-helyzetében, melyben az, mint fentebb említettük, az összehasonlítás alapjául vett fényforrás spektrumát kioltja, a nicolban a rezgések (OA) a kioltott spektrum rezgéseire (OB) merőlegesek, míg a másik (világos) spektrum rezgéseivel (OA) párhuzamosak (103. rajz). Ha most a nicolt annyira elforgatjuk (φ szöggel), míg mindkét spektrum egyformán világos, úgy ez esetben, mivel a megvilágítás intenzitása a rezgés amplitúdójának négyzetével arányos, egyenlő fényintenzitásoknak tehát egyenlő rezgésamplitúdók is felelnek meg: a két spektrumban a nicol rezgéssíkjaiba eső amplitúdó-összetevőknek (mert csak ezek haladhatnak át a nicolon) egyenlőknek kell lenniök. Ha az összehasonlítás alapjául vett fényforrás spektrumának rezgésamplitúdóját a -val, egy feketén sugárzó test spektrumának rezgésamplitúdóját a_1 -gyel jelöljük, úgy a φ szögnek az az értéke, melynél az amplitúdóknak a nicol rezgéssíkjaiba eső összetevői (OC) egyenlökké válnak, a következő összefüggésnek tesz eleget:

$$OC = a \sin \varphi = a_1 \cos \varphi,$$

¹ E lámpa 0.15 mm falvastagságú újezüstcsőben 8 mm vastag lámpabelet tartalmaz. A lámpában primaer isoamylacetatot égetünk; a lángot úgy szabályozzuk, hogy magassága 40 mm legyen.

a miből

$$\frac{a_1}{a} = \operatorname{tg} \varphi$$

és minthogy a fényintenzitások az amplitudók négyzetével arányosak,

$$\frac{J_1}{J} = \operatorname{tg}^2 \varphi,$$

hol J_1 a feketén sugárzó test, J az összehasonlítás alapjául vett (az összes méréseknél állandó intenzitású) fényforrás fényintenzitása.¹

Ha a fekete testről T_1 hőmérsékleten kisugárzott λ hullámhosszúságú fény intenzitása J_1 , a Wien-Planck-féle törvény szerint

$$\log J_1 = a - \frac{14350}{\lambda} \log e \cdot \frac{1}{T_1},$$

egy másik T hőmérsékleten pedig

$$\log J = a - \frac{14350}{\lambda} \log e \cdot \frac{1}{T}.$$

Az utóbbi egyenletet az előbbiből levonva:

$$\log \frac{J_1}{J} = \frac{14350}{\lambda} \log e \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) = C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Ebből

$$T_1 = \frac{C}{\frac{C}{T} - \log \frac{J_1}{J}} = \frac{C}{C' - \log \frac{J_1}{J}},$$

$$\text{hol } C = \frac{14350}{\lambda} \log e \text{ és } C' = \frac{14350}{\lambda T} \log e.$$

E kifejezésben a fekete test által T_1 és T hőmérsékleten kisugárzott fény intenzitásának a viszonya szerepel. Ha e viszonyt az ismeretlen T_1 hőmérsékletű és egy ismert T hőmérsékletű fekete testre nézve kísérletileg meghatározzuk, akkor az egyenlettel az ismeretlen T_1 hőmérsékletet kiszámíthatjuk. Az ismert T hőmérsékletű fekete test helyett állandó intenzitású fényforrásunkat (az említett izzólámpát, illetőleg a Hefner-féle amylacetat-lámpát) is használhatjuk, ha egyszersmindkorra annak ú. n. fekete hőmérsékletét, vagyis azt a T hőmérsékletet állapítjuk meg, amelyre egy fekete testet hevíteni kellene, hogy fény-

¹ E képlet csak akkor érvényes, ha a két fényforrásból származó fényt a készülék optikai részei az áthaladáskor arányosan gyengítik. Minthogy ez csak közelítőleg áll, az egyenlet jobb oldalát még az egységtől csak kevéssé különböző k tényezővel kell megszorozni, úgy, hogy $\frac{J_1}{J} = k \operatorname{tg}^2 \varphi$. A k értékét úgy határozzuk meg, hogy mindkét rést ugyanazzal a fényforrással, pl. egy tejüveg mögé helyezett Auer-féle gázlámpával megvilágítván, mely esetben tehát $J_1 = J$, azt a φ' szöget mérjük, mely az egyenlő fényintenzitás előállítására szükséges. A k értékét ebben az esetben a $k = \cotg^2 \varphi'$ egyenlet szabja meg.

intenzitása az összehasonlítás alapjául vett izzólámpa fényintenzitásával egyenlő legyen. Az izzólámpának ezt az ú. n. fekete hőmérsékletét úgy határozzuk meg, hogy az izzólámpa fényintenzitását olyan feketén sugárzó test fényintenzitásával hasonlítjuk össze, melynek hőmérsékletét egyidejűleg thermoelemmel mérjük.¹ A feketén sugárzó test mért T_1 hőmérsékletéből és a talált φ szögből a

$$T_1 = \frac{C}{\frac{C}{T} - \log \frac{J_1}{J}} \quad \text{és} \quad \frac{J_1}{J} = \text{tg}^2 \varphi$$

egyenletekkel kiszámíthatjuk T hőmérsékletet, amelyet a tulajdonképpeni mérésnél az izzólámpa fekete hőmérsékletének tekintünk.

Nagyon magas hőmérsékletű test fényét, melyet nagy intenzitásánál fogva az izzólámpa fényével közvetlenül nem hasonlíthatunk össze, ú. n. füst-üveg közbeiktatásával ismert mértékben gyengítjük. Nem fekete testek sugárzása ugyanazon a hőmérsékleten a fekete testénél kisebb intenzitású lévén, a fekete sugárzásra érvényes képletből számított ú. n. fekete hőmérséklet a ténylegesnél alacsonyabbnak adódik. A különbség pl. platinánál 954° tényleges abszolút hőmérsékleten 40° -ot, 1847° abszolút hőmérsékleten 156° -ot tesz ki, más anyagnál ennél rendszerint kisebb. A nem feketén sugárzó testeknél ezért a pyrometeres eljárással a hőmérsékletnek csak alsó határát mérjük.

Magas hőmérséklet mérésére alkalmas pyrometerek a Holborn és Kurlbaum-féle,² továbbá a Nernst-féle pyrometer³ is. Ez eszközökkel a mérés nem a spektrumból kihalított homogén fény intenzitásának az összehasonlításán, hanem azon alapszik, hogy az izzólámpának, vagy egy Nernst-féle izzótestnek a fényintenzitását az áramerősség szabályozása útján úgy állítjuk be, hogy az a feketén sugárzó testével egyenlővé váljék; az e célra szükséges áramerősségből a hőmérsékletet egyszerű interpoláló képlettel kiszámíthatjuk.⁴

Fényabsorptio. A fénynek valamely átlátszó testen áthatolása-kor kisebb-nagyobb törtrésze elnyelődik és többnyire hővé alakul, úgy, hogy a testből kilépő fény intenzitása a belépőénél általánosságban kisebb. Az ily módon előálló veszteség átlátszó szintelen testeknél általánosságban csekély és a különböző hullámhosszúságú fényre — a látható spektrumon belül — csaknem egyenlő; színes testek azonban

¹ Leírását l. pl. Jellinek, *Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen*, 553. l.

² *Sitzungsber. d. Berl. Akad.* 1901, 712; *Ann. d. Phys.* [4] 10, 225 (1903).

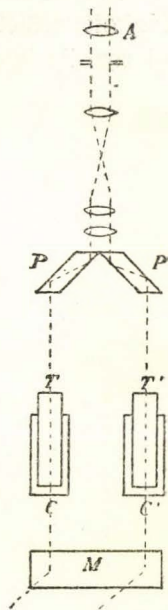
³ *Phys. Zeitschr.* 7, 380 (1906).

⁴ A hőmérséklet mérésére alkalmas optikai módszereket részletesebben ismer-tetik Burgess-LeChatelier-Leithäuser, *Die Messung hoher Temperaturen*, Berlin, J. Springer, 1913 és Hennig, *Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung*, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1915.

bizonyos hullámhosszúságú fényt jelentékenyebb mértékben nyelnek el és az ilyenek ennél fogva áteső fehér fényben az elnyelt sugarak kiegészítő színét mutatják. A színes testeken áthaladt fehér fény spektrumában ezért egyes színek gyengültek, vagy hiányoznak; a többnyire elmosódott sávok, ritkábban élesen határolt vonalak helyzete az illető anyagra éppen olyan jellemző, mint izzó gázokra és gőzökre az azok spektrumában megjelenő fényes vonalak. Ez absorptiocsíkokat ezért festőanyagok felismerésére értékesíthetjük. Az absorptióképesség mérése lehetővé teszi színes anyagok meghatározását is. Ide tartoznak a *kolorimetria* és a *spektrophotometria* módszerei.

Ha valamely oldat a meghatározandó színes anyagon kívül más színes anyagot nem tartalmaz és ha az oldott anyag az oldat hígításakor nem változik, úgy az oldaton áthaladt fény intenzitása a beeső fény intenzitásán kívül csak a színező anyag mennyiségétől függ, mely az oldat töménységével és az átsugárzott réteg vastagságával arányos. E tétel alapján valamely oldat töménységét az oldatnak ugyanazon anyag ismert töménységű és rétegvastagságú oldatával összehasonlítása útján határozhatjuk meg; az ismeretlen töménységű oldat rétegvastagságát addig változtatjuk, míg az ugyanazzal a fényforrással átvilágított két oldat színintenzitása megegyezik. Ekkor a töménység és rétegvastagság szorzata a két oldatra egyenlő, vagyis a töménységek az átsugárzott rétegekkel fordítva arányosak.

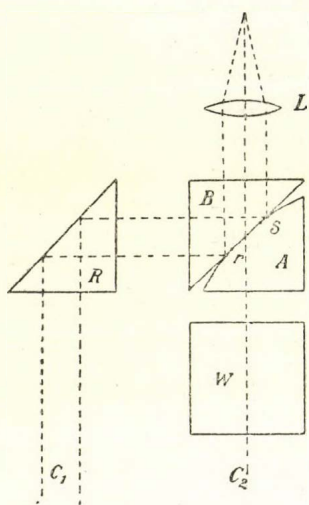
Az ezen az elven alapuló mérés pontossága attól függ, hogy milyen pontosan tudjuk az egyenlő színözönés bekövetkezését megállapítani. Ezért idegen fényt ki kell zárunk és az összehasonlítandó két színes területet lehetőleg közel kell egymáshoz hoznunk. A különböző szerkezetű *koloriméterek* e föltételnek többé-kevésbé kielégítő módon felelnek meg. A legegyszerűbbek egyike a *D u b o s c q-féle koloriméter* (104. rajz.) Az *M* forgatható tükörről visszavert fény két planparallel fenekű, henger alakú üvegedényen (*C* és *C'*) halad át, melyeknek egyike az összehasonlításra használt, másika a megvizsgálandó folyadékot tartalmazza. Ez edényekbe felül nyitott, alul szintén planparallel üveglapokkal elzárt csövek (*T* és *T'*) merülnek, melyek azokban mérhető módon eltolhatók. Az ezekből kilépő fény a felső élükkel találkozó *P* és *P'* üvegprizmákba, majd kétszeres törés után a közös élre beállított távcsőbe jut. A távcső kör alakú látóterét ez az él két egyenlő félre osztja; az *M* tükör hajlásszögét, illetőleg a készüléknek a fényforráshoz (napfény, vagy tejüveglap mögé állított *A u e r-féle* gázlámpa) viszonyított helyzetét úgy választjuk,



104. rajz.

hogy a látótér két felének fényintenzitása egyenlő legyen. Most a két edénybe a vizsgálandó folyadékokat öntjük és a T és T' üveghengereket addig toljuk el, míg a látótér két fele ismét egyenlően van megvilágítva. A két henger helyzetét, illetőleg a folyadékoszlopoknak a CC' edények feke és a TT' hengerek alsó lapja közé eső magasságát noniussal ellátott osztályzaton leolvassuk. A két oldal töménysége ezekkel a magasságokkal fordítva arányos. Az idegen fény kizárására a készüléket fekete fémlemezből készült levehető tokkal zárhatjuk el.

A leírt kolorimeter hátránya, hogy az összehasonlítandó két megvilágított területet sötét vonal, a reflektáló prismák közös éle választja el, ami csekély intenzitáskülönbségek fölismerését megnehezíti. E hibaforrást



105. rajz.

úgy a Donnan-féle,¹ mint a Krüss-féle kolorimeter² elkerüli, úgy, hogy egyenlő megvilágításkor a látótér teljesen homogén. Krüss e célra a Lummer-Brodhun-féle kettős hasábbal éri el. Ez utóbbi ($A, B, 105.$ rajz) a derékszögű B üveghasábból és egy másik hasonló A hasábból áll, melynek átlós lapja részben gömbfelületté van csiszolva, úgy, hogy csak középső köralakú része (rs) marad meg síkfelületnek. Ha e két hasábot a rajznak megfelelően úgy illesztjük egymáshoz, hogy az érintkező, nagyon pontosan sík lapok között levegőréteg ne maradjon, akkor a C_2 -ből jövő fény a két hasáb érintkező felületén akadálytalanul áthalad és L távcsővel megfigyelve, sötét háttéren éiesen határolt világos elliptikus területet szolgáltat, míg a C_1 -ből jövő és R reflektáló prismával vízszintes irányba terelt fénynek csak az rs területen kívül eső része jut B prisma átlós lapján való teljes visszaverődés útján L távcsőbe, az rs területre eső rész pedig vízszintes irányban halad tovább. A C_1 és C_2 -ből jövő fény egyenlő intenzitása esetén a középső elliptikus terület és a látótér többi része egyenletesen megvilágított területté olvad össze, anélkül, hogy azoknak határvonala észlelhető lenne. Az R üveghasábban absorptio folytán beálló csekély fényvesztés compensálására a C_2 -ből jövő fény útjába is ugyanakkora veszteséget előidéző W üvegekoczkát helyezünk.

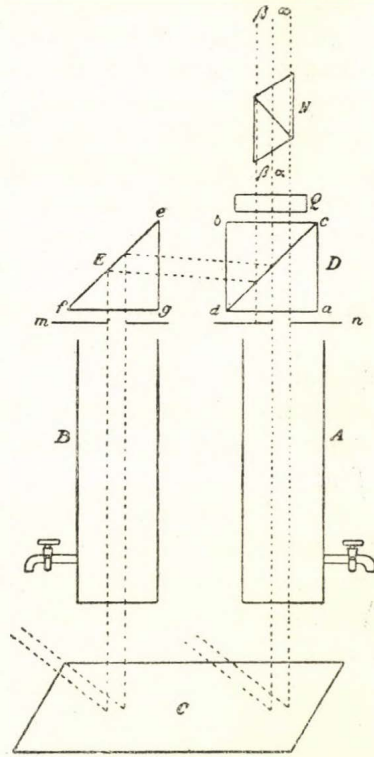
A kolorimeteres módszerek érzékenységének növelésére felhasználhatjuk azt a körülményt, hogy a szem csekély színbeli különbségekkel

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 19, 465 (1896).

² Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, 2. Aufl., Hamburg u. Leipzig, L. Voss, 1909, 18. 1.

szemben érzékenyebb, mint ugyanolyan fokú intenzitásbeli különbségekkel szemben. Ha pl. a kolorimeter oculárlencséje elé színes üveglemezt helyezünk¹ és a beállítást a rendes úton eszközöljük, úgy az egyik folyadékoszlop magasságának csekély változtatásakor a látótér megfelelő részének nemcsak a fényintenzitása, hanem egyúttal a színárnyalata is megváltozik, mivel az üveg és a folyadék színéből származó keverékszín az összetevő színek intenzitásának viszonyától függ. Azt a színt, a melynél a színárnyalatkülönbségek legkönnyebben ismerhetők föl, próbálgatással állapítjuk meg. A tulajdonképpeni kísérlet végrehajtása előtt természetesen meg kell arról győződni, hogy az alkalmazott fényszűrő az üres, vagy tiszta vizet tartalmazó kolorimeter látóterének két felében nem okoz-e intenzitáskülönbséget.

Színváltozással kapcsolatos intenzitásváltozást más úton is érhetünk el; igen tökéletesen oldotta meg Krüss ezt a feladatot *polarisatiós kolorimeter*-ében,² melynek lényeges részeit a 106. rajz kapcsán ismertetjük. A és B az összehasonlítandó oldatokat tartalmazó üveghengerek, melyeknek csapos oldalcsövei a folyadékréteg magasságának beállítására valók. A C homályos üveg- vagy papirlapról reflectált fény az oldatokon áthaladva, D és E mészpáthasábkba jut, melyek azt polárizált fénynyé alakítják. Az A-ból D G l a n-féle kettős hasádba jutó fény, melyből n diaphragma keskeny nyalábot hasít ki, a mészpáthban rendes és rendkívüli sugárra bomlik; a rendes sugár a hasáb cd lapján teljes visszaverődést szenved, míg a rendkívüli sugár α sugárnyalábban továbbhalad. A B hengerből jövő, m diaphragmán áthaladt fényt E hasáb polarizálja; a rendes sugár ef felületen teljesen visszaverődik és D hasádba belépve, a cd lapon való második teljes visszaverődés után β nyalábban folytatja útját. A látótér egyik felét tehát az egyik oldaton, másik felét a másik oldaton áthaladt, egymásra merőlegesen polárizált fény világítja meg,



106. rajz.

¹ E célra alkalmas fényszűrők készítését l. Ostwald-Luther, Phys. chem. Messungen, 361. l.

² Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, 2. Aufl., 1909, 40. l.

úgy, hogy N elemző nicol forgatásakor a látótér két felének fényintenzitása a 202. és 203. lapon ismertetett módon változik.

Az $\alpha\beta$ sugárnyalábok útjába D mézspáthasáb és N nicol közé Q quarczlemez van iktatva. E 3.75 mm vastagságú lemez egyik fele jobbra, másik fele balra forgató quarczból áll; ha e lemezt úgy helyezük el, hogy az átmérő, melyben a jobbra és balra forgató fél találkozik, a látótér két polározott felének határvonalára merőleges legyen, úgy e két, egymásra merőleges határvonal az egész látóteret négy negyedre osztja, melyek a nicolon át nézve, fehér fényvel való megvilágításkor is színesek és pedig általánosságban különböző színűek. A quarczlemez ugyanis a különböző színű polározott fény síkját különböző mértékben forgatja, a nicol ennél fogva minden helyzetben csak egyetlen határozott színt olt ki, úgy, hogy a látótér a megmaradt színek keverékszínét mutatja. A viszonyok beható elemzése¹ arra az eredményre vezet, hogy abban az esetben, ha a nicol rezgéssíkja az α és β sugárnyalábok rezgéssíkjával 45° -os szöveget alkot — e sugárnyalábok egyenlő fényintenzitását föltételezve — a látótér szemben fekvő negyedei egyenlő színűek és egyúttal egyenlő fényintenzitásúak is; az α és β sugárnyalábok fényintenzitásának kisfokú eltérése pedig a látótér szemben fekvő negyedeinek egyidejű intenzitás- és színváltozását vonja maga után. Az észleléskor ennél fogva, miután a nicolt 45° -ra beállítottuk, a vizsgálandó oldat rétegmagasságát addig változtatjuk, míg a látótér képe az említett feltételnek megfelel, azaz a szemben fekvő negyedek egyenlő színűek és egyenlő intenzitásúak. Ez esetben az α és β sugárnyaláboknak egyenlő fényintenzitásúaknak, tehát a 205. lapon elmondottak szerint a töménység és rétegmagasság szorzatainak is egyenlőknek kell lenniök, mely összefüggés alapján a vizsgált oldat töménységét kiszámíthatjuk.

A kolorimetert az analitikai chemiában főképpen erősen színező, vagy ilyenekké átalakítható anyagok kis mennyiségének meghatározására használják. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a kolorimeter csak olyan esetekben alkalmazható, mikor a fényabsorptio csupán az absorbeáló rétegben foglalt színező anyag mennyiségétől függ. E föltételnek a színes oldatok nem tesznek mindig eleget; így pl. a kolloid oldatok színe gyakran az oldat készítmódjától is függ (tömény kémlőszerek elegyítése és az elegy utólagos hígítása útján előállított oldat színe a híg kémlőszerek elegyítésekor kapott oldat színétől különbözhetik). Ilyen esetekben a kolorimeteres módszer közvetlenül nem alkalmazható.

Míg a kolorimeternél a két összehasonlítandó oldaton áthaladt fény intenzitását az egyik oldat rétegvastagságának megváltoztatása útján teszszük egyenlővé és a két folyadékoszlop magasságából következtetünk

¹ L. az eszköz leírását Krüss idézett munkájában.

a meghatározandó töménységre, addig a spektrophotometeres eljárásnál az oldat rétegvastagsága adva van és a beeső és az áthaladt fény intenzitásának viszonyát határozzuk meg, a miből azután az absorbeáló anyag töménységét kiszámíthatjuk. E mennyiségek között lévő összefüggés a következő megfontolásokból adódik.

Legyen az absorbeáló közeg rétegvastagsága l , a beeső fény intenzitása J_0 ; az absorptio folytán a fény intenzitása az absorbeáló közegben a fény haladása irányában folytonosan csökken. Képzeljük a közeget végtelen nagy számú, dl vastagságú rétegre felbontva; az ilyen rétegbe J intenzitással belépő fény $J - dJ$ intenzitással fog abból kilépni, vagyis az egy ilyen rétegtől származó intenzitáscsökkenés $-dJ$. Ez intenzitáscsökkenés abszolút értéke annál nagyobb lesz, minél nagyobb egyrészt a rétegbe belépő fény intenzitása és minél nagyobb másrészt az elnyelő réteg vastagsága, azaz, mindkét mennyiséggel arányos. Eszerint tehát

$$-dJ = e J dl, \text{ vagy}$$

$$-\frac{dJ}{J} = e dl.$$

Az egyes rétegekre vonatkozó kifejezések összegezése az egyenlet jobb oldalán az $e l$ értéket adja; a bal oldali kifejezések, minthogy J értéke rétegről-rétegre változik, csak integrálás útján összegezhetők. A számítás eredménye

$$-\int_{J_0}^{J_1} \frac{dJ}{J} = e l \frac{J_0}{J_1},$$

hol J_0 a beeső, J_1 a kilépő fény intenzitása, l pedig természetes logaritmust jelent. Eszerint a következő összefüggés érvényes:

$$e = \frac{1}{l} \ln \frac{J_0}{J_1}.$$

Az e állandó az absorbeáló közegre jellemző mennyiség, melynek értéke a közeg sajátosságain kívül csupán az alkalmazott fény hullámhosszától függ; e mennyiség az illető közegnek bizonyos hullámhosszágú fényre vonatkoztatott *extinctioefficiense*. Az *extinctioefficiens* physikai értelmezésére a fenti egyenletben $\ln \frac{J_0}{J_1}$ értékét 1-nek választjuk, vagyis

feltesszük, hogy $J_1 = \frac{J_0}{2.71828}$;¹ ez esetben $e = \frac{1}{l}$. Az *extinctioefficiens* eszerint mint annak a rétegvastagságnak a reciproka definiálható, amelynél az absorbeáló közeg a fény intenzitását a beeső fény intenzitásának $\frac{1}{2.71828}$ törtrészeire képes csökkenteni. Az *extinctioefficiens* gyakran az

¹ 2.71828 a természetes logaritmusok alapszáma, $\ln 2.71828$ az egységgel egyenlő.

$$E = \frac{1}{l} \log \frac{J_0}{J_1}$$

egyenlettel is definiálják, melyben \log a közönséges Brigg-féle logarithmust jelenti; ez esetben $E = \frac{1}{l}$, ha $\frac{J_0}{J_1} = 10$, vagyis ha $J_1 = \frac{J_0}{10}$, más szóval az így definiált extinciócoefficiens az intenzitásnak $1/10$ részre csökkentésére szükséges rétegvastagság reciprok értékét jelenti.

Ha az absorbeáló közeg nem homogén anyagból áll, hanem egy absorbeáló (színes) anyagnak nem absorbeáló (színtelen) oldószerben való oldata, úgy az intenzitáscsökkenés, mely a fénynek dl vastagságú rétegen áthaladásakor bekövetkezik, nemcsak e réteg vastagságával, hanem egyúttal az oldat töménységével (c) is arányos. Az extinciócoefficiens kiszámítására ez esetben az

$$e = \frac{1}{cl} \log \frac{J_0}{J_1}, \text{ vagy az}$$

$$E = \frac{1}{cl} \log \frac{J_0}{J_1}$$

egyenletet használjuk. Ez egyenletekben e , illetőleg E a *specifikus extinciócoefficiens*t jelentik, vagyis az olyan oldat extinciócoefficiensét, melynek töménysége az egységgel egyenlő. A specifikus extinciócoefficiens értékét valamely ismert töménységű oldatra ez egyenletek alapján az l rétegvastagsághoz tartozó $\frac{J_0}{J_1}$ viszony kísérleti meghatározása útján állapítjuk meg; viszont a specifikus extinciócoefficiens ismerete lehetővé teszi valamely oldat ismeretlen töménységének a kiszámítását, ha ez oldat bizonyos l rétegvastagságának megfelelő $\frac{J_0}{J_1}$ viszonyt kísérletileg meghatároztuk.

A $\frac{J_0}{J_1}$ viszony, általában a két egyenlő hullámhosszúságú fény intenzitásviszonyának mérésére alkalmas készülékeket *spektrophotometerek*nek nevezzük. Egy spektroskop részének egyik felét az egyik, másik felét a vele összehasonlítható másik fényforrással világítjuk meg, mikor is két egymás fölé eső spektrumot kapunk. Hogy már most a spektrum adott hullámhosszúságú részére a fényintenzitások viszonyát meghatározzuk, az erősebb fényű spektrumot mérhető módon annyira gyengítjük, míg a kihasított rész fényerőssége mindkét spektrumban egyenlővé válik. A fény gyengítésére vagy a rést szűkítjük, mint azt a Vierordt-féle készüléknél teszszük,¹ vagy a fényt polározzuk és forgatható nicollal gyengítjük. Ez utóbbi eljárás alapszik a H ü f n e r-

¹ Pogg. Ann. 140, 172 (1870).

féle¹ és a Martens és Grünbaum módosította König-féle spektrophotometer². E készülékek részletes leírását itt mellőzzük, minthogy azok a 200. lapon leírt Wanner-féle pyrometertől csak lényegtelen részletekben különböznek.

A megvizsgálandó folyadékot 11 mm szélességű párhuzamos falú üveg-cüvettába öntjük; e cüvettában egyúttal 10 mm vastagságú, színtelen üvegből készült tömör paralelepipedon, a Schultz-féle test is helyet foglal. A cüvettát úgy állítjuk a rés elé, hogy a Schultz-féle test felső éle a rés magasságát éppen felezze. A rés felső felén bejutó fény ez esetben a Schultz-féle test vastagságával, vagyis 10 mm-rel hosszabb utat kénytelen a színes folyadékban megtenni, mint a rés alsó felén belépő fény. A mért intenzitásviszony ennél fogva ez esetben 1 cm-es rétegvastagságra vonatkozik. Ez eljárással a visszaverődésből származó fényvesztések befolyását is kiküszöböljük, mivel azok a felső és alsó rétegre közelítőleg egyenlők (a Schultz-féle test felületén beálló veszteségek, mivel az üveg törésmutatója a folyadéktól nem nagyon különbözik, elhanyagolhatók). A mérésre a spektrumnak olyan részét használjuk, melyben az absorptio alkalmas mértékben történik. Ha az oldat a meghatározandó anyagon kívül még más színes anyagot is tartalmaz, a spektrumnak olyan részét kell a mérésre használni, melyben az utóbbi anyag absorptiót nem okoz.

A kolorimetriára és spektrophotometriára vonatkozó részletes adatok és útmutatások találhatók Krüss „Kolorimetrie u. Quantitative Spektralanalyse“ cz. többször idézett munkájában.

Elektromos mérések.

Alapfogalmak. Ellentétes elektromossággal töltött és egymástól *dielektricum*-mal (szigetelővel) elválasztott vezetők *condensator*t alkotnak; az ellentétes töltésű vezetők a condensator *fegyverzetei*. A condensator dielektricumába helyezett elektromos töltésű testek erők hatásának vannak alávetve, melyek azokat, ha más természetű erők (nehézség, mágneses erők stb.) nem hatnak rájuk, az *erővonalak* mentén és pedig a pozitív töltésű testeket a negatív fegyverzet felé, a negatív töltésűeket a pozitív fegyverzet felé mozdítják el. Ez erőhatásnak maguk a töltést hordozó fegyverzetek is alá vannak vetve, azok ennél fogva egymáshoz közeledni törekszenek és kölcsönös távolságuk növelése viszont munkát igényel. A condensator fegyverzetei között levő dielektricumot durván és minőleges értelemben rugalmas szalaghoz hasonlíthatjuk, melynek megnyuj-

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 3, 562 (1889) és Phys. Zeitschr. 9, 127 (1908).

² Wied. Ann. 53, 785 (1894) és Ann. d. Phys. [4] 12, 984 (1903).

tására munka szükséges; az erővonalak megnyújtására fordított munkát a condensator elektromos energia alakjában raktározza.

A condensator energiataralma egyrészt a fegyverzetek elektromos töltésétől, másrészt a dielektricum feszültségi állapotától, vagy mint rendszeren mondják, a fegyverzetek feszültségkülönbségétől függ. E feszültségkülönbséget azzal a munkával mérhetjük, amelylyel az elektromos töltés egységének az egyik fegyverzetről a másikra való átszállítása jár. Azt a munkát, amelyet végeznünk kell, hogy az egységnyi pozitív töltést a negatív fegyverzettől a pozitív fegyverzetig elmozdítsuk, a pozitív és negatív fegyverzet *feszültség-* vagy *potentialkülönbségének* nevezzük. E munka független attól, hogy az egyik fegyverzet melyik pontjától a másiknak melyik pontjához szállítjuk az egységnyi töltést, más szóval, a töltésnek a fegyverzet mentén való eltolódása munkával nem jár, egy fegyverzet mentén tehát nincs potentialkülönbség. Vezetőfelületnek tekinthetjük magát a földfelületet is. Azt a munkát, melyet az egységnyi pozitív töltésnek a földfelületről valamely elektromos test felületére való szállítása megkíván, az illető test és a föld potentialkülönbségének, vagy röviden az illető test *potentialjának* szokás nevezni. E munka pozitív töltésű testeknél pozitív, negatív töltésűeknél negatív; ezért az előbbieknél potentialja pozitív, az utóbbiaké negatív, magának a földfelületnek a potentialja pedig zérus. A condensator fegyverzeteinek potentialkülönbségét ezek szerint úgy is definiálhatjuk, mint két fegyverzete potentialjának a különbségét.

Ha V a pozitív, V' a negatív fegyverzet potentialja és ha a negatív fegyverzetről nem 1, hanem E egységnyi pozitív töltést viszünk át a pozitív fegyverzetre, akkor az e célra szükséges munka $E(V - V')$.

Az elmondottak alapján magának a condensatornak az energiataralmát is könnyen meghatározhatjuk. Ez megfelel ugyanis annak a munkának, melyet akkor végzünk, ha a condensator pozitív fegyverzetének megfelelő E egységnyi pozitív töltést nem a negatív fegyverzet vonzó és a pozitív fegyverzet taszító hatása ellenében, mint az előző esetben, hanem csupán a negatív fegyverzet vonzó hatása ellenében mozdítjuk el; az e célra szükséges munka, mivel a vonzó és taszító hatás egymással egyenlő, az előbb említettnek csak a fele, azaz a condensator energiataralma

$$\frac{E(V - V')}{2}$$

Az elektromos töltés gyakorlati egysége a *coulomb*, a potentialkülönbsége a *volt*, az elektromos energia egysége ennek megfelelően a *volt-coulomb*.¹ A volt-coulomb azt a munkát fejezi ki, amely szükséges,

¹ Ez egységek szabatosabb definitióját l. a 215—216. lapon.

hogy 1 coulombnyi pozitív töltést valamely helyről 1 voltal magasabb potentiallal bíró helyre szállítsunk.

A potentialnak azt a változását, mely elektromos erőterben egy erővonalnak 1 *cm*-nyi darabja mentén bekövetkezik, feszültségesésnek vagy potentialesésnek nevezzük. Ez egyúttal azt az erőt is fejezi ki, mely az illető helyen az egységnyi pozitív elektromos töltésre az erővonal irányában hat.¹

Ha a condensator fegyverzeteiről az elektromos töltés a dielektricumon át elmozdulhatna, akkor a dielektricumban a feszültségi állapot és így maga az erőter is a töltés elmozdulása közben hamarosan megszűnnék, a condensator kisülne. A dielektricumnak vezetővel való helyzetésekor, vagy a condensator fegyverzeteinek fémdrótval való összekapcsolásakor ez be is következik. A vezetőkre a dielektricumokkal szemben jellemző, hogy bennük az elektromos erőter nem marad meg, hanem nyomban a létesítés után összeomlik. Ha az elektromos erőternek ez a megsemmisülése időt nem igényelne, akkor egy vezetőknek két pontja között potentialkülönbséget nem létesíthetnénk. Az elektromos erőternek ez a megszűnése azonban a vezetőkben is és pedig a különböző vezetőkben (különböző vezetőképességüknek megfelelően) különböző időt kíván; ha tehát az erőter megsemmisülése folytán csökkenő potentialkülönbséget az eltűnésénél nagyobb sebességgel alkalmas módon folyton helyreállítjuk, akkor vezetőkben is lehetséges olyan stationárius állapotot létesíteni, amelynél a vezető különböző pontjai között állandó potentialkülönbség áll fenn. Ezt azonban csak folytonos energiafogyasztással érhetjük el; az összeomló elektromos erőter ilyenkor állandóan hőt termel, melyet Joule-féle hőnek nevezünk. Ezzel kapcsolatosan más hatások is észlelhetők; ezeknek összessége az *elektromos áram* jelenségeit alkotja.

Hogy elektromos áramot kaphassunk, *áramforrásra* (dynamogép, thermoelem, galvánelem stb.) van szükségünk, melynek feladata a potentialkülönbség fenntartásához szükséges elektromos energiát szolgáltatni. A dynamogép az elektromos energiát mechanikai munkából, a thermoelem hőből, a galvánelem chemiai, esetleg részben hőenergiából termeli és pedig oly módon, hogy az eredetileg elektromosan semleges rendszerben az ellentétes elektromosságok egymástól elválasztatnak és térbelileg elkülönített helyeken, galvánelemben pl. az elektrodokon (az elem polusain) addig halmozódnak fel, míg az ellentétes töltést kapott

¹ Ha a potential esése *cm*-enkint a potentialkülönbség abs. egységével egyenlő, akkor az elektromosság abs. egységére gyakorolt erő értéke 1 dyne. A coulombnyi elektromosságmennyiségre 1 voltnyi potentialesés esetén gyakorolt erő ennél fogva, minthogy 1 volt 10^8 abs. egységnek, 1 coulomb pedig 10^{-1} abs. egységnek felel meg, 10^7 dyne.

részek között határozott potentialkülönbség létesül. Bizonyos föltételeknek megfelelően szerkesztett, ú. n. *megfordítható* galvánelemnél e potentialkülönbség csakis a galvánelem kémiai összetételétől és a hőmérséklettől függ, az elem méreteitől azonban független. Az ilyen galvánelemet a potentialkülönbség etalonjául (1. l.) használhatjuk. Minthogy a galvánelem azt az elektromosságmennyiséget, amely e potentialig való megtöltésre szükséges, csak véges sebességgel tudja a polusokhoz szállítani,¹ az elem polusai között fennálló potentialkülönbség, az ú. n. *kapocsfeszültség* legnagyobb értékű akkor, mikor azok vezetőleg összekötve nincsenek, mert ez esetben a rendszer elektromos energiát nem fogyaszt. A potentialkülönbség e legnagyobb értékét az elem *elektromotoros erejének* nevezik.² Az elem kapocsfeszültsége ellenben ez érték alá csökken, mihelyt a polusokat fémes vezetővel összekapcsoljuk (az elemet rövidre zárjuk), mert ez esetben a fémes vezetőben Joule-féle hővé alakuló elektromos energiát az elemnek pótolnia kell. Az elektromotoros erő és a kapocsfeszültség között fennálló összefüggésre alább még visszatérünk.

A galvánelem polusait összekötő fémes vezető mentén a potential bizonyos értékkel esik, a vezetőt körülvevő dielektricumban ennél fogva éppen úgy, mint egy condensator dielektricumban, elektromos erőter létesül. E dielektricumban azonban olyan hatások is észlelhetők, melyek az elektrostatikai erőterben nem mutathatók ki. Míg pl. a közönséges condensator erőtere egy abba helyezett mágnesűre hatástalan, addig a galvánelem vezetékének erőterében a mágnesű kitér. Az elektromos áram tehát a vezetőt körülvevő dielektricumban nemcsak elektromos, hanem egyúttal mágneses erőteret is létesít. Ilyen mágneses tér valamely dielektricumban mindig akkor keletkezik, ha elektromos töltésű test (vagy maga az elektromos töltés, pl. elektron) a dielektricumhoz képest elmozdul és addig áll fenn, míg ez az elmozdulás tart. A mágneses térnek is vannak erővonalai, úgy, hogy az elektromos töltés elmozdulásának, ha az bizonyos irányban és bizonyos sebességgel történik, bizonyos irányú és bizonyos nagyságú mágneses hatás felel meg. Ha mágnesű fölött, a mágneses délkör síkjában positiv elektromos töltést elmozdítunk, akkor, ha testünket az elmozdulás irányában úszva képzeljük és a

¹ Az ionok t. i., melyek a töltéseket az elektrodochhoz viszik, az elektrolytban véges sebességgel mozognak.

² Az elektromotoros erő az áramkört alkotó különböző vezetők érintkező felületén, e határfelületek két oldalán előálló potentialkülönbségek összege. Az elem működése közben e határfelületek kémiai összetétele, vagy azok töménysége megváltozhatik és ennek folyományaként a közöttük fennálló potentialkülönbség csökkenhet. Ily esetben azt mondják, hogy a galvánelem polarizálódik. A polarizált galvánelem elektromotoros ereje a nem polarizálténál kisebb és csak akkor emelkedik megint az eredeti értékre, ha diffusio vagy más folyamat útján a határfelületek eredeti összetétele helyreáll.

mágnesű felé nézünk, ennek északi sarka az *Ampère*-féle szabály értelmében balra tér ki és pedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb sebességgel mozog a töltés és minél nagyobb a mozgásba hozott elektromosság mennyiség. Ugyanazt a hatást gyakorolja az előbbivel egyenlő negatív töltés, ha az az ellenkező irányban mozdul el. Az elektromos áram mágneses erőterét is arra kell visszavezetnünk, hogy vezetőkben a potentialkülönbség kiegyenlítődése elektromos töltések — elektrolytekben az ionok, fémes vezetőkben az elektronok — elmozdulása útján következik be.

A mágnesűre gyakorolt hatás a vezeték valamely keresztmetszetén adott időtartam, pl. 1 mp alatt átáramló elektromosság mennyiségével, vagyis az *áram intenzitásával* arányos, ezért azt az áram intenzitásának mérésére használhatjuk. Az intenzitás mérésére az áram kémiai hatását is értékesíthetjük. Ezt vették alapul az intenzitás gyakorlati egységének, az *ampère*-nek nemzetközi megállapodással elfogadott¹ értelmezésekor is, *1 ampère intenzitásának mondván azt az áramot, amely ezüstnitrátoldatból másodpercenként 1.11800 mg ezüstöt választ ki. Az ilyen áram a a vezető keresztmetszetén másodpercenként 1 coulombnyi elektromosság-mennyiséget szállít át.*

O h m törvénye értelmében *a vezetőn áthaladó áram intenzitása azzal a potentialkülönbséggel arányos, amely az áramot létrehozza. Az arányossági tényezőt a vezető vezetőképességének (k), reciprok értékét pedig a vezető ellenállásának (r) nevezik, úgy, hogy*

$$i = k(V - V') = \frac{V - V'}{r}.$$

E kifejezést úgy áramforrást (elektromotoros erőt) tartalmazó zárt körre, pl. fémdróttal rövidre zárt galvánelemre, mint az áramkörnek önálló áramforrást nem tartalmazó tetszésszerű részére, pl. az elem polusait összekötő fémdróra alkalmazhatjuk. Az első esetben $V - V'$ az áramkörben működő potentialkülönbségek összegét (a galvánelem elektromotoros erejét), r az egész áramkör ellenállását jelenti; a második esetben $V - V'$ a tekintetbe vett, r ellenállású vezetőrész végpontjai között fennálló potentialkülönbség.

Az ellenállás gyakorlati egységét o h m nak nevezzük; ez a nemzetközi megállapodás értelmében *olyan 0 C⁰ hőmérsékletű és egyenletes keresztmetszetű higanyoszlop ellenállása, amelynek hosszúsága 106.300 cm és tömege 14.4521 g; e higanyoszlop keresztmetszete 1 mm².*

Az áramintenzitásnak és az ellenállásnak az előzőekben megállapított egysége az O h m-féle törvény értelmében a potentialkülönbség egy-

¹ Az 1908-ban Londonban tartott nemzetközi congressuson megállapított egységeket *nemzetközi egységeknek* is nevezik.

ségét is megszabja. A potentialkülönbség gyakorlati egysége, a volt, az a potentialkülönbség, amely mint elektromotoros erő 1 ohm ellenállású vezetőben működve, abban 1 ampère intenzitású áramot létesít. A szilárd cadmiumsulfatot tartalmazó Weston-féle normal elem elektromotoros ereje 20 C⁰-on 1·0183 nemzetközi volt.

A nemzetközi egységeket úgy választották, hogy azok az elektromágneses *cgs*-rendszerben kifejezett abszolút egységekből a jelenleg elérhető pontosság hibahatárain belül 10-nek valamely hatványával való szorzás útján adódjanak és pedig:

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ ampère} & = & 10^{-1} \text{ abs. elektromágneses egység}^1 \\ 1 \text{ coulomb} & = & 10^{-1} \text{ " " " } \\ 1 \text{ ohm} & = & 10^9 \text{ " " " } \\ 1 \text{ volt} & = & 10^8 \text{ " " " } \end{array}$$

Ohm törvénye alapján az abban előforduló mennyiségek kettőjéből a harmadikat kiszámíthatjuk. Ha pl. 100 voltos áramforrás² áramkörébe 200 ohm ellenállású izzólámpát kapcsolunk, akkor az ezen áthaladó áram intenzitása $\frac{1}{2}$ ampère, 100 ohm ellenállású izzólámpa pedig 1 ampères áramot fogyaszt. Ha a két lámpát egymásután kapcsolva iktatjuk ugyanabba az áramkörbe, akkor az áramerősség csak $\frac{100 \text{ volt}}{300 \text{ ohm}} = \frac{1}{3}$ ampère

A rendelkezésre álló $V - V' = 100$ volt potentialkülönbség ez esetben a két izzólámpa között úgy oszlik meg, hogy a 200 ohm ellenállású izzólámpára abból $V - v = \frac{1}{3}$ ampère \times 200 ohm = 66·7 volt, a 100 ohm ellenállású izzólámpára pedig $v - V' = \frac{1}{3}$ ampère \times 100 ohm = 33·3 volt jut, vagyis az egyes izzólámpákra eső feszültségkülönbség azok ellenállásával arányos. Ha a két izzólámpát nem egymásután, hanem párhuzamosan kapcsoljuk, akkor a 200 ohmos izzólámpát tartalmazó ágon $\frac{1}{2}$ ampères, a 100 ohmos lámpát tartalmazón pedig 1 ampères áram halad át, az összes áramintenzitás ennél fogva ez esetben $\frac{3}{2}$ ampère.

A két ág együttes ellenállása (r) ilyenkor a $\frac{3}{2}$ ampère = $\frac{100 \text{ volt}}{r \text{ ohm}}$ egyenletből $r = 66\cdot7$ ohm-nak, vagyis az egyes ágak ellenállásánál kisebbnek adódik. *Elágazó vezetők* ellenállásának (r) kiszámítására abból a tételből indulunk ki, hogy azok *vezetőképessége* (k) az egyes ágak *vezetőképességéből* (k_1, k_2 stb.) *additív módon tevődik össze*, úgy, hogy

$$r = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_1 + k_2 + \dots} = \frac{1}{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \dots};$$

¹ Ez egységek dimenziójára vonatkozólag v. ö. Kohlrausch, Prakt. Physik, 686. lap.

² Az áramforrás ú. n. belső ellenállását elhanyagolhatónak tekintjük.

az imént említett példa esetében

$$r = \frac{1}{\frac{1}{200} + \frac{1}{100}} = \frac{200}{3} = 66.7 \text{ ohm.}$$

Rövidre zárt galvánelem ellenállása egyrészt a galvánelem belső ellenállásából (r_b), másrészt a polusokat összekötő fémes vezeték ellenállásából, az ú. n. külső ellenállásból (r_k) tevődik össze. A kapcsolófeszültséget, vagyis a külső vezeték végpontjai (az elem polusai) között fennálló potentialkülönbséget hasonló módon számíthatjuk ki, mint az egymásután kapcsolt izzólámpák esetében; a kapcsolófeszültség (e) t. i. az összes rendelkezésre álló potentialkülönbségnek, az elem elektromotoros erejének (E) ugyanazzal a törtrészével egyenlő, amilyen törtrésze a külső ellenállás az áramkör összes ellenállásának, tehát

$$e = E \cdot \frac{r_k}{r_b + r_k}.$$

A galvánelem működése közben termelődő elektromos energia úgy az elemben, mint annak külső vezetékében állandóan hővé alakul. Az e kapcsolófeszültség hatására másodpercenként i coulombnyi elektromosság halad a külső vezeték minden keresztmetszetén át, ugyanakkora elektromosságmenységnek a potentialja esik eközben a külső vezetékekben e volttal. A külső vezetékekben hővé alakuló elektromos energia értéke ennél fogva másodpercenként ei volt-coulomb, t mp alatt pedig eit volt-coulomb (Joule törvénye). Az elektromos energia gyakorlati egységét, a volt-coulombot joule-nak is nevezik; értéke abszolút munkaegységben, illetőleg caloriákban kifejezve:

$$1 \text{ volt-coulomb} = 1 \text{ joule} = 10^7 \text{ erg} = 0.2388 \text{ cal.} \text{ és}$$

$$1 \text{ cal} = 4.188 \text{ joule.}$$

A másodpercenként termelt, vagy fogyasztott elektromos energiának, vagyis az ú. n. *effectus*nak egységét volt-ampèrenak vagy wattnak mondjuk. Ha pl. egy kis izzólámpa másodpercenként 4 wattot (pl. 4 volt mellett 1 ampèret) fogyaszt, úgy 30 mp. alatt az összes energiafogyasztás $4 \text{ watt} \times 30 \text{ sec.} = 120 \text{ watt-sec.} = 120 \text{ joule}$. A 100 wattnak megfelelő effectust hektowattnak nevezik; egy hektowatt-óra egyenértékű 360,000 joule-lal.

A Joule-féle törvénynek, melyet föntebb a

$$Q = 0.2388 \text{ eit cal.}$$

alakban fejeztünk ki, hol Q az i ampère intenzitású áram által t mp alatt olyan vezetőben termelt hőt jelenti, melynek végpontjai között e volt potentialkülönbség áll fenn, az Ohm-féle törvény figyelembe vételével, mely szerint $e = ri$, a következő alakot is adhatjuk:

$$Q = 0.2388 \text{ ri}^2 t \text{ cal.}$$

azaz a termelt hő a vezető ellenállásával, az áram intenzitásának négyzetével és az áram időtartamával arányos.

Az e fejezetben tárgyalt mérő módszerek megértésére szükséges egyéb tudnivalókról az illető helyeken emlékszünk meg.

Gyakrabban használt segédeszközök. Áramforrások. Mérés céljaira leggyakrabban használt áramforrás az *accumulator*; előnye a legtöbb galvánelemmel szemben, hogy elektromotoros ereje aránylag nagy, belső ellenállása pedig igen kicsiny, továbbá, hogy lényegesebb polarisatio nélkül aránylag erős áramot adhat és végül, hogy a használat folytán kimerült accumulator újból tölthető. Ez előnyök mellett hátránya, hogy gondatlan kezeléskor hamar romlik, miért is állandó ellenőrzése szükséges. Az accumulator pozitív elektroda ólomsuperoxydból, negatív elektroda fémólomból áll, az elektrolyt 1·16—1·25 fajsúlyú kénsav. Elektromotoros ereje a sav töménységétől függően 2·0—2·5 volt. Használatkor mindkét elektroda ólomsulfattá átalakul, miért is eközben a sav töménysége és egyúttal az elektromotoros erő értéke is csökken. A használat folytán kimerült accumulatort nem szabad töltetlen állapotban hagyni, mert az ólomsulfat lassacskán kristályossá és tömorré válik s ilyenkor az accumulator a töltéskor nem nyeri vissza eredeti kapacitását;¹ ez okból az accumulatort, mikor elektromotoros ereje 1·8 voltra csökkent, újból töltjük. A töltéskor az elektrodok kénsav felszabadulása közben ólomsuperoxyddá, illetőleg fémólommal alakulnak vissza. Úgy a töltéskor, mint az accumulator használatakor arra kell ügyelni, hogy az áramerősség bizonyos értéket — 1 dm^2 elektrodfelületre 1 ampèret — meg ne haladjon. E maximális áramerősséget, valamint az accumulator használatakor betartandó egyéb utasításokat az accumulatort szállító gyár meg szokta adni. A töltéskor az áramforrás pozitív polusát az accumulator pozitív polusával, negatív polusát pedig az accumulator negatív polusával kötjük össze és az áramerősség szabályozására megfelelő ellenállást kapcsolunk be; a töltést addig folytatjuk, míg mindkét elektrodon élénk gázfejlődés észlelhető. Nagyobb energiavesztés elkerülésére a töltendő accumulatorokat úgy kapcsoljuk, hogy összes elektromotoros erejük² a töltő áram-

¹ Az accumulator kapacitását ampère-órákban szokás kifejezni; pl. 20 ampère-órás kapacitású accumulator az olyan, a mely i ampères áramot $\frac{20}{i}$ órán át adhat.

A kapacitás növelése érdekében lehetőleg lyikacos elektrodokat kell használni. Ennek a követelménynek, valamint annak a másik követelménynek, hogy az elektrodok lehetőleg szilárdak is legyenek és használat közben el ne görbüljenek, az egyidejű teljesítése némi nehézségekkel jár; a különböző accumulator-típusoknál e feladatot többé-kevésbé kielégítően oldották meg.

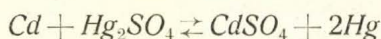
² Galvánelemek párhuzamos kapcsolásakor az elektromotoros erő változatlan marad, egymásután kapcsolt elemekből álló telep elektromotoros ereje egyenlő az egyes elemek elektromotoros erejének összegével.

forrás elektromotoros erejénél sokkal kisebb ne legyen. Ha egyes accumulatorok töltésére csak a központi telep 110 voltos árama áll rendelkezésre, úgy azokat a világító célokra használt vezetékbe kapcsolhatjuk; a feszültségnek egy-két accumulator bekapcsolásakor mutatkozó kifokú csökkenése a lámpák fényintenzitását lényegesen nem gyengíti. A töltést szükség esetén thermoelemekkel is eszközölhetjük; a Gülcher-féle thermooszlop pl., mely 3—4 voltos áramot ad, e célra megfelel.

Mérőelemnek accumulator helyett más galvánelemet, pl. cupron-elemet, vagy Leclanché-elemet is használhatunk. Az előbbi oldódó (negatív) elektrodként amalgamált cinket, oxydáló (positív) elektrodként pedig rézoxidot tartalmaz, mindakettő lúgba merül; elektromotoros ereje 0.85 volt. A Leclanché-elem negatív elektroddja szintén cink, pozitív elektroddja mangandioxydba ágyazott szénrúd, az elektrolyt pedig 20—25%-os szalmiakoldat; elektromotoros ereje 1.2—1.5 volt. Igen kényelmesek a Leclanché-typus szerint szerkesztett ú. n. száraz elemek, melyek az elektrolytet lyikacsos anyagban eloszolva, vagy indifferentis kolloidokkal gelatinált állapotban tartalmazzák; ezeknek belső ellenállása néhány tized ohm, elektromotoros erejük 1.5 volt. Elektrosztatikai mérésekhez való nagyfeszültségű elemtelepet kis accumulatorokból, Leclanché-elemekből, cupron-elemekből, vagy legcélszerűbben — Krüger¹ szerint — Weston-féle normal elemekből építhetünk fel.

Normal elemek. Az előzőekben is ismertetett áramforrásokat mérőkísérletekhez állandó intenzitású áram előállítására használják; ez áramforrások elektromotoros ereje a kísérlet tartama alatt, kis áramintenzitás esetén, állandó marad ugyan, absolut értéke azonban ugyanazon elem-typusnál is tág határok között változik. Az olyan mérésekhez, melyek potentialkülönbségek meghatározására vezethetők vissza, a potentialkülönbség etalonjaként szabatosan ismert elektromotoros erővel bíró ú. n. normal elemet használunk. Az e célra alkalmas elemek közül a Weston-féle cadmium-elemet írjuk le részletesebben, amelynek a régebben általánosan használt Clark-féle normal elemmel szemben az az előnye, hogy elektromotoros ereje a hőmérséklettől csaknem független.

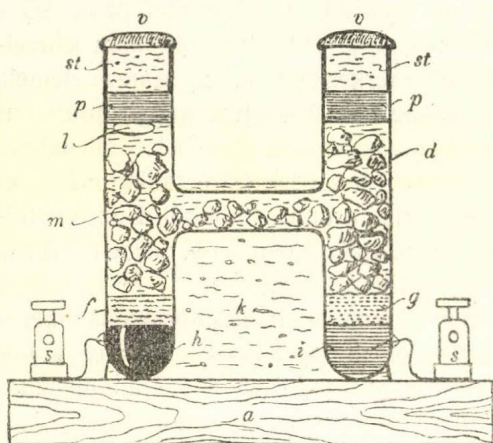
A Weston-féle normal cadmium-elem egyik elektroddja kristályosodott cadmiumsulfattal ($CdSO_4, \frac{8}{3}H_2O$) és ennek telített oldatával borított 12—13%-os cadmiumamalgamból, másik elektroddja szilárd mercuriosulfattal (Hg_2SO_4), kristályosodott cadmiumsulfattal és e sók telített oldatával borított fémhiganyból áll. Az elemben áramtermelés közben a



egyenlettel kifejezett folyamat a felső nyíl irányában, az elem elektro-

¹ Phys. Zeitschr. 7, 182 (1906). Beszerezhető Spindler és Hoyer göttingeni gyárából.

motoros erejénél nagyobb ellenérő bekapcsolásakor pedig az alsó nyíl irányában folyik le. Minthogy az elektrolyt a szilárd phasisok jelenléte folytán az elektrodokon képződő, illetőleg eltűnő sókra nézve telített, az elem áramtermelés közben az elektrodfelület közvetlen szomszédságában beálló töménységváltozással kapcsolatosan csak mulékonyan polarizálódik és elektromotoros ereje, ha az elemet magára hagyjuk, hamarosan visszatér az eredeti értékre. Hogy a mulékony polarizációt is elkerüljük, normal elemmel való méréskor arról gondoskodunk, hogy a mérés tartama alatt a normal elem elektromotoros ereje egyenlő nagyságú ellenérővel compenzáltassék, vagyis hogy a mérőberendezésnek az az ága, mely a normal elemet tartalmazza, áramtól mentes legyen. A normal elem belső ellenállása rendszerint olyan nagy (500—5000 ohm), hogy elektromotoros ereje



107. rajz.

Az elem szokásos alakját a 107. rajz szemlélteti.¹ A gondosan megtisztított száraz edény egyik szárába 12·5%-os cadmiumamalgamot (*l*), a másik szárba tiszta higanyt (*h*) öntünk. A cadmiumamalgamot tiszta, különösen cinktől mentes cadmiumnak² vacuumban destillált, tiszta higanyval való összeolvasztása útján készítjük és a 100^o-on folyékony amalgamot előmelegített pipettával az előmelegített edénybe viszszük, majd abban lassan le hagyjuk hűlni. Ha a megmeredt amalgam felületén vékony oxydhártya képződött, akkor azt hígított kénsavval leoldjuk és az edényt vízzel, majd telített cadmiumsulfatoldattal gondosan kiöblítjük.

¹ E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, 18. l.

² A cadmiumot Mylius és Funk szerint cinktartalmára úgy vizsgálhatjuk, hogy azt porcellántégelyben megolvasztjuk, majd a felületén képződött oxydréteget üveggel eltávolítjuk. Ha a cadmium cinktől mentes, úgy a fém friss felületén vékony oxydhártyából álló színes gyűrűk keletkeznek; ha a cadmium 0·01%-nál több cinket tartalmaz, színes gyűrűk nem mutatkoznak.

lényegesebben akkor sem változik, ha az elemet igen rövid ideig rövidre zárjuk, mindamelllett czélszerű a normal elem elé méréskor addig, míg elektromotoros ereje közelítőleg compenzálva nincsen, legalább 50,000 ohmos ú.n. ballast-ellenállást kapcsolni. A Weston-elem elektromotoros ereje, ha az elemet tiszta anyagokból előírás szerint állítjuk össze, néhány százezred volt pontossággal reproducálható.

Ügyelünk továbbá arra is, hogy az amalgam, illetőleg a higany az edénybe forrasztott platinadrótokat teljesen borítsa. A depolarisatorként használt cadmiumsulfatot, hogy a só kristályvíztartalma biztosan megfelelő legyen, árúbeli tiszta sóból egyszerű átkristályosítással állítjuk elő; a kristályosítást 74° -nál alacsonyabb hőmérsékleten kell végezni. A mercuriosulfatot legcélszerűbben magunk állítjuk elő oly módon, hogy tiszta mercuronitratnak $1\frac{1}{2}$ —2 *n.* salétromsavval készült, kb. 70° -ra melegített oldatához vékony sugárban és állandó keverés közben körülbelül ugyanolyan töménységű kénsavat elegyítünk. A kristályos csapadék alakjában kiválasztott sötét G o o c h-féle tégelyben leszűrjük, híg kénsavval, majd telített cadmiumsulfatoldattal gondosan kimossuk és használatig jól záró edényben ez utóbbi oldat alatt tartjuk el.

A cadmiumsulfat telített oldatát, mivel a só oldékonysága a hőmérséklettel csak kevéssé változik, a sónak vízzel való huzamosabb eldörzsölése, vagy rázókészülékkel való rázása útján állítjuk elő. A fel nem oldott sóból és annak telített oldatából álló pépből tölcserén át annyit öntünk a cadmiumamalgam fölé, hogy a só a leülepedés után mintegy 5 *mm*-es réteget (*g*) alkotson. A higanyelektrod fölé a leirt módon készült mercuriosulfatból, közel egyenlő térfogatú kristályos cadmiumsulfatból, kevés fémhiganyból és a cadmiumsulfat telített oldatából eldörzsölés útján készült pépet (*f*) öntünk, ügyelve arra, hogy abból semmi az edény felső részébe, különösen annak másik szárába ne jusson; hogy ez utólag se történhessék meg, a leülepedett keveréket még durva porrá tört cadmiumsulfat vékony rétegével borítjuk és azután az egész edényt telített cadmiumsulfatoldattal, esetleg borsónagyságú cadmiumsulfatkristályokkal vegyest, töltjük meg.

A kész elem szárainak felső végét, miután azokat már az elem megtöltése előtt kellően megszűkítettük, leforrasztjuk, vagy olyan módon zárjuk el, hogy az egyik szárban levő folyadékra megolvasztott paraffint (*p*) öntünk, a paraffinréteg fölé parafadugót (*st*) helyezünk és erre megolvasztott piceint, vagy pecsétviaszt (*v*) rétegezzük, majd az edény mozgásával a paraffin alá kevés levegőt (*l*) juttatva, az edény másik szárát is hasonló módon elzárjuk. Levegőbuborékot azért kell az edényben hagyni, hogy hőmérsékletváltozáskor az edény kárt ne szenvedjen. Az elemet alkalmas módon kireszelt és *a* talapzatra ragasztott nagyobb parafadugóra (*k*) helyezük. Az elem pozitív polusát a higany, a negatív polust a cadmiumamalgam alkotja.

A W e s t o n-féle normal cadmium-elem elektromotoros ereje $20^{\circ}C$ -on 1.0183 volt, $t^{\circ}C$ -on pedig

$$E_t = 1.0183 - 0.0000406(t - 20^{\circ}) - 0.00000095(t - 20^{\circ})^2 + \\ + 0.00000001(t - 20^{\circ})^3 \text{ volt,}$$

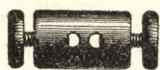
értéke ennél fogva 20° közelében fokankint csak 0.00004 voltal változik.

A berlini Weston Electrical Co. olyan cadmium-elemet is hoz forgalomba, mely 4 C^0 -on telített cadmiumsulfatoldatot tartalmaz; ennél magasabb hőmérsékleten az oldat, minthogy a cadmiumsulfat szilárd phasis alakjában nincs jelen, e sóra nézve telítetlen. Ez elem elektromotoros ereje 4 C^0 -on, a fentebb leírt normal elem 4 C^0 -ra vonatkoztatott elektromotoros erejével megegyezően $1\cdot0187$ volt és ez az érték a hőmérséklettel olyan kis mértékben változik, hogy azt a hőmérséklettől függetlennek és ennél fogva szobahőmérsékleten is $1\cdot0187$ voltnak tekinthetjük.

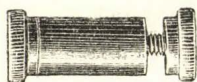
A régebben használt Clark-féle normal elem a Weston-féle normal cadmium-elemtől csak abban különbözik, hogy a cadmiumamalgam helyett cinkamalgamot, a cadmiumsulfat helyett pedig cinksulfatot ($\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) tartalmaz; hátránya, hogy elektromotoros ereje, amely $t\text{ C}^0$ -on

$E_t = 1\cdot4324 - 0\cdot00119(t - 15^0) - 0\cdot000007(t - 15^0)^2$ volt, a hőmérséklettel jelentékenyebb mértékben, 20 C^0 közelében fokonként $0\cdot0013$ volttal változik.

Szorítók, kapcsolók, ellenállások. Vezetékül kis ellenállásánál fogva rézdrótot — czélszerűen szigeteltet — alkalmazunk, melynek kereszt-



108. rajz.



109. rajz.



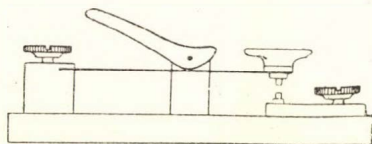
110. rajz.



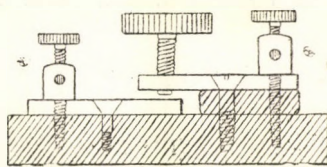
111. rajz.

metszetét úgy választjuk, hogy a drót az áram hatására lényegesen ne melegedjék. Különböző vezetéseket nem a szigetelő rétegtől megfosztott drótvégék összecsavarásával, hanem csavaros szorítókkal kötünk össze; hogy ezekkel vékonyabb drótot is biztosan megfoghassunk, a csavar orsója olyan méretű legyen, hogy becsavarásakor a szorítóba fűrt, a drót befogadására való nyílást teljesen elzárja (108. rajz). Átfűrt szorítók helyett olyanok is használatosak, melyekkel a hurokká görbített drótvéget a csavarfej és a szorító testének véglapja közé szorítjuk (109. rajz). Szigetelő talapzatra, pl. fadesszkára erősíthető szorító a 110. rajzon, lemezes vezetőknek dróttal való összekapcsolására alkalmas szorító a 111. rajzon látható. A contactus csak akkor megbízható, ha az érintkező fémfelületekről a szigetelő oxydréteget smirglipapirossal, vagy késsel eltávolítottuk és a szorító csavarját kellően meghúzzuk. Ha a vezetéket mérés közben ismételtelen meg kell szakítani és újból össze-

kapcsolni, akkor a szorítók használata kényelmetlen; ez esetben kapcsolót alkalmazunk, melynek csak néhány gyakrabban használt alakját mutatjuk be. A billentyűs kapcsolóval (112. rajz) rugalmas sárgarézelemez lenyomása útján zárjuk az áramot; a szkématis rajz közepén látható emeltyű átfogatásával az áramkört zárva is tarthatjuk. Az effajta kapcsolók csak akkor megbízhatók, ha a contactus platinából való. A platina-contactus elkerülhető az Ostwald-féle csavaros kapcsolónál

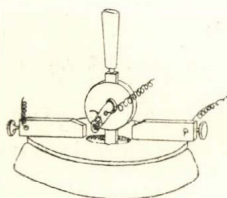


112. rajz.



113. rajz.

(113. rajz), melynél az áramkör zárása és nyitása egy csavar be-, illetőleg kicsavarásával történik; e kapcsolónál a csavar hegyének súroló mozgása az érintkező felületeket tisztán tartja. Hasonló okokból jó contactust ad az emeltyűs kapcsoló is (114. rajz); az emeltyű megfelelő elforgatásával az emeltyűre erősített szorítón belépő áramot vagy az emeltyűtől jobbra, vagy az attól balra eső vezetéken vezethetjük tovább, melyek



114. rajz.

az emeltyű elforgatásakor annak rugalmas lemezei közé súrolva illeszkednek. A dugaszos kapcsolónál (115. rajz) konikusra csiszolt fém-dugaszszal zárjuk, vagy nyitjuk az áramkört.

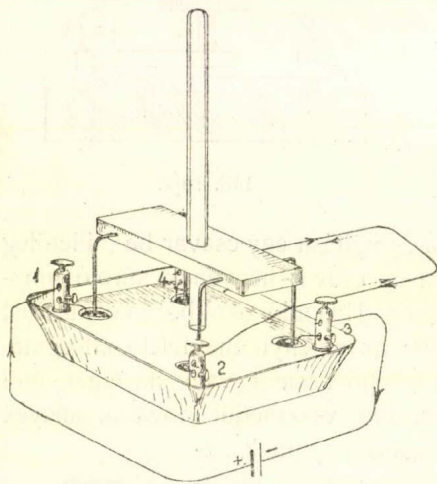


115. rajz.

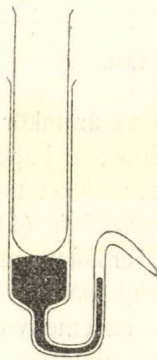
Számos méréshez hasznos az olyan szerkezet, amelylyel az áram irányát gyorsan megfordíthatjuk. Az e célra való eszközöket *commutator*-oknak nevezzük. Gyenge áramokhoz többnyire higanyos commutator-t használunk; ilyent magunk is készíthetünk a következő módon: Négyszögletes üvegcsészébe, amilyent pl. fotografiai célokra használnak, a csésze magasságának kb. $\frac{3}{4}$ -éig megolvastott paraffint öntünk, majd a paraffin teljes kihülése után abba — alkalmas fúró híján megfelelő méretű csavarhúzóznak tengelye körül való forgatása útján — négy 1—1.5 cm mély és 0.6—1 cm átmérőjű mélyedést vájunk (116. rajz). Mindegyik mélyedésbe a melegítés közben a paraffinba sülyesztett csavaros szorítókhoz vezető, amalgamált végű¹ rézdrótot illesztünk. A mélye-

¹ Nem amalgamált fémek nem adnak a higanyval megbízható contactust. Amalgamálás céljából a rézdrótot mercuronitratnak tömény salétromsavval megsavanyított oldatába mártjuk. Platinadrótot electrolysis útján amalgamálunk oly módon,

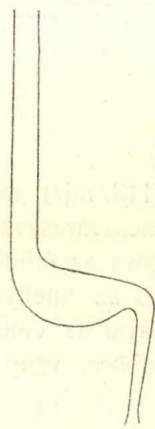
désekbe higanyt öntünk,¹ majd vastagabb rézdrótból két kengyelt alakítunk és azokat melegítés közben kellő helyzetben paraffinrúdba erősítjük, a paraffinrudat pedig a közepén átfúrjuk és a furatba üvegcsövet illesztünk, melyet a rajznak megfelelően — a paraffinba mélyített üvegbot körül forgathatóan — helyezünk el. A drótoknak a higanyba merülő végeit előzőleg szintén amalgamáljuk. Ha az áramforrást 1 és 3 contactusokkal, azt a vezetéket pedig, melyben az áramot commutálni kívánjuk, 2 és 4 contactusokkal kapcsoljuk össze, akkor a kengyelnek a



116. rajz.



117. rajz.



118. rajz.

rajzon feltüntetett helyzete esetén az áram a kihúzott nyíl irányában halad, míg a kengyelnek az előbbire merőleges helyzetbe való átfektetések a pontozott nyíl fejezi ki az áram irányát.

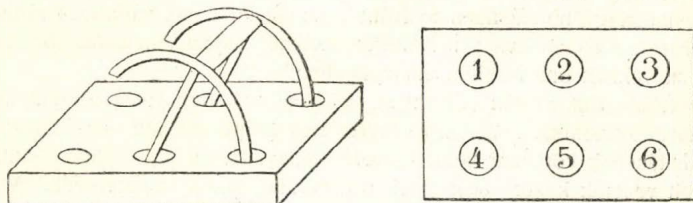
A higanyos commutatornak gyakran használt alakja a Pohl-féle commutator (119. rajz), mely nemcsak az áram irányának megfordítására, hanem két különböző áramvezetéknek felváltva ugyanabba az áramkörbe kapcsolására is alkalmas. Az eszköz 6 higanycontactust tartalmaz, melyeket vastag rézdrótból készült, vízszintes üveg- vagy ebonitrúddal összekötött háromlábú hídpárral úgy kapcsolhatunk össze, hogy a hídpár egyik állásában 2 a 3-mal és 5 a 6-tal, a hídpárnak a közbülső láb

hogy azt előbb hígított kénsavban kathodul használjuk, majd az elektrolysiszt mercuronitrat-oldatban folytatjuk. Vasdrótot előbb ónnal vonunk be úgy, hogy azt cinkchloridoldattal megnedvesítve, megolvasztott ónba mártjuk, majd az ónozott felületet higánnyal bedörzsöljük.

¹ A higanyos contactushoz szükséges kis higánymennyiségek beöntésére két szorosan egymásba illő kémlőcsövet használhatunk (117. rajz), melyek egyikét capilláris csővé kihúztuk. A belső kémlőcső lenyomásával a higanynak tetszésszerűnti kis mennyiségét kiszoríthatjuk. A higany eltávolítása alkalmas alakú pipettával (118. rajz) történhetik. (O s t w a l d - U t h e r, Phys.-chem. Messungen, 166. és 383. lap.)

körül való átfektetésekor pedig 2 az 1-gyel és 5 a 4-gyel van vezetők összeköttetésben. Az első esetben egy 2-höz és 5-höz kapcsolt áramforrásnak az árama a 3-hoz és 6-hoz kapcsolt vezetéken, az utóbbi esetben az 1-hez és 4-hez kapcsolt vezetéken halad át. Ha az eszközt commutatorként kívánjuk használni, akkor 1-et és 6-ot, valamint 4-et és 3-at egy-egy vastag rézdróttal kötjük össze; az egyik drótot a középén félívben a másik fölött vezetjük úgy, hogy azok egymással ne érintkezzenek. Az áramforrást megint 2-höz és 5-höz kapcsoljuk, azt a vezetékét pedig, melyben az áram irányát meg kell változtatni, 1-hez és 4-hez, vagy pedig, 3-hoz és 6-hoz. A hídnek átfektetésekor ez esetben az áram iránya — mint a rajz kapcsán könnyen követhető — az oldalsó vezetékben megfordul. E commutatort az előbb leirthoz hasonló módon magunk is készíthetjük.

A leggyakrabban előforduló feladatok egyike az áramkör ellenállásának változtatása. Aszerint, amint az ellenállás változását szabatosan, vagy csak közelítőleg kell ismernünk, erre a célra mérő-, vagy szabá-



119. rajz.

lyozó ellenállást használunk. A mérőellenállástól megkívánjuk, hogy értéke a hőmérséklettel lehetőleg kevésbé változzék, továbbá, hogy az ellenállás bekapcsolása a méréskor zavaró thermoáramokat ne idézzon elő, vagyis hogy a mérőellenállás és a hozzákapcsolandó vezeték lehetőleg kis elektromotoros erejű thermoelemet alkosson, végül, hogy öninductiója és capacitása se legyen számottevő.¹ Az első két föltételnek legjobban a

¹ *Öninductiónak* azt a jelenséget nevezzük, hogy valamely vezetőkön áthaladó áram intenzitásának változtatásakor a vezetőkben olyan elektromotoros erő keletkezik, mely az előidézett intenzitásváltozást csökkenteni törekszik. Az öninductio arra vezethető vissza, hogy az áramintenzitás növelésekor, vagy csökkentésekor a vezetők körülvevő mágneses tér intenzitásának is növekednie, illetőleg csökkennie kell, ami az energia megmaradása elvénél fogva az első esetben az áramintenzitás lassabb növekedését, a második esetben annak lassabb csökkenését vonja maga után. Az öninductio elektromotoros ereje az áramintenzitás változásának sebességétől és a vezetők alakjától függ, tekercs öninductiója pl. nagyobb, mint ugyanolyan hosszúságú egyenes dróté; legkisebb az öninductio a középén összehajtott és egymás közvetlen szomszédságában párhuzamosan vezetett két félből álló dróti esetében, amikor a két féldróttban haladó áram iránya ellentétes lévén, a mágneses tér intenzitása is a legkisebb értékű.

Az öninductio folytán a változó intenzitású áram intenzitása kisebb annál az értékénél, mely az áramforrás elektromotoros erejének és a vezetők ellenállásának az

manganin (84% réz, 12% mangan és 4% nikkelt ötvözet) felel meg, melynek ellenállása fokonként csak 0·001—0·002%-kal változik és thermoelektromotoros ereje rézzel szemben elhanyagolható (fokonként 1·5 mikrovolt). A *konstantan* (60% réz és 40% nikkelt) ellenállásának is igen kicsiny a hőmérsékleti coefficientense, thermoelektromotoros ereje azonban rézzel szemben aránylag nagy (fokonként mintegy 40 mikrovolt), miért is a mérőellenállásokat csaknem kizárólag manganinból készítik. Megfelelő méretű, selyemmel szigetelt drótot selyemmel szigetelt fémcsőre tekercselnek, majd a drótot az oxydatio elkerülésére alkoholos sellak-oldattal bevonják és a frissen tekercselt drótban mutatkozó lassú ellenállásváltozás elkerülésére a kész ellenállást 10 órán át 140°-ra hevítik. Az ellenállás öninductiója és capacitása a tekercselés módjától függ; az öninductio csökkentésére a bifiláris tekercselést alkalmazzák, mely abban áll, hogy a tekercselendő drótot a középen összehajtják és az így nyert kettős

O h m-féle törvény értelmében megfelelne, az öninductio hatása tehát az ellenállás látszólagos megnagyobbodásában nyilvánul. Az ellenállásnak váltakozó árammal való meghatározásakor ennél fogva a mérőberendezésben olyan ellenállásokat kell alkalmazni, melyeknek öninductiója elhanyagolható.

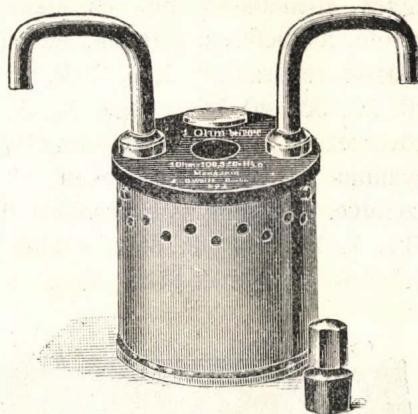
Egy vezető *capacitásán* (C) azt az elektromosságmennyiséget értjük, amelyet az illető vezetővel közölnünk kell, hogy közötté és a környezetében — az elektromosság megosztó hatásának körzetén belül — levő és ugyanazon, pl. állandóan nulla potentialon tartott vezetők között egységnyi potentialkülönbség keletkezzék. A vezető e capacitását a vezetőből és környezetéből álló condensator capacitásának is nevezik; értéke, ha Q elektromosságmennyiség közlése folytán a vezető és környezete, illetőleg a condensator két fegyverzete között $V-V_0$ potentialkülönbség létesült, $C = \frac{Q}{V-V_0}$.

A meghatározott potentialkülönbség létesítésére szükséges elektromosságmennyiség a vezetők mértani alakjától és méreteitől, valamint az őket elválasztó szigetelő dielektromos állandójától függ és általánosságban annál nagyobb, minél nagyobb méretűek a különböző potentialú vezetők és minél közelebb vannak azok egymáshoz.

Capacitásban nyilvánuló condensatorhatás észlelhető dróttekercsnél is, ha a drótot úgy tekercseljük, hogy olyan drótmenetek, melyek között az áram átvezetésekor nagyobb potentialkülönbség áll fenn, egymás közvetlen szomszédságába jutnak. Ez a hatás, úgy, mint az öninductio, állandó intenzitású áram alkalmazásakor nem zavar; ilyenkor t. i. az áramforrás szolgáltatja elektromosság a condensatorhatásnak alávetett drótmeneteket is az O h m-féle törvénynek megfelelő potentialig tölti fel és a stationárius állapotban az áramintenzitás értékét az O h m-féle ellenállás szabja meg. Ha azonban váltakozó áram használatakor az áramintenzitás periodusosan változik, akkor az O h m-féle törvény értelmében mozgásba hozott elektromosságmennyiségen felül az az elektromosságmennyiség is áthalad a vezetőn, amely a condensator megtöltéséhez szükséges, illetőleg ennek kisülésekor felszabadul, vagyis az áramintenzitás nagyobb, az ellenállás tehát látszólag kisebb annál az értéknél, amelyet condensatorhatás nélkül észlelnénk.

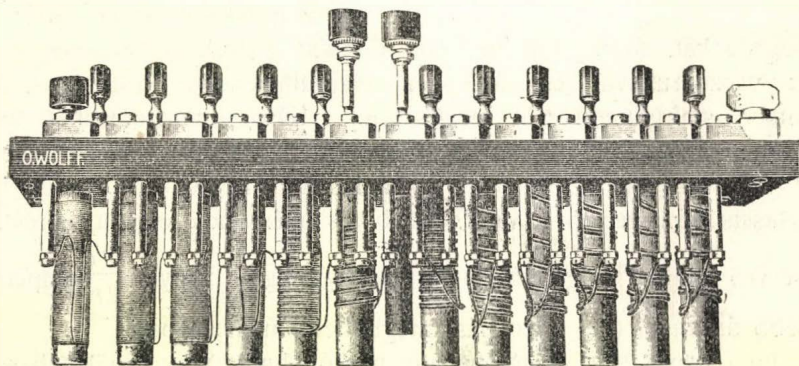
Az öninductio és a capacitás befolyásának részletesebb elemzését l. pl. Kohlrausch és Holborn *Das Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig, B. G. Teubner, 1898 cz. munkájában, 62. l.

drótot egyszerű drót módjára tekercselik. Minthogy ez esetben az áram a szomszédos drótmenetekben ellenkező irányban halad, az öninductio elhanyagolható, de ezzel szemben a kapacitás, különösen hosszabb drót esetén, nagyobb értéket ér el, mert a szomszédos drótok potentialkülönbsége a középtől a végek felé fokozatosan növekedik. Az 500 ohmnál nagyobb ellenállásokat ezért a *Chaperon* ajánlotta módon czélszerű tekercselni, t. i. egyszerű drótot használunk, de a tekercselés irányát rétegenként megváltoztatjuk, úgy, hogy az egymás fölé eső szomszédos rétegekben az áram iránya ellentétes legyen. Az öninductio ennek megfelelően kis értékű, de a kapacitás sem nagy, mert a szomszédos drótok között nagyobb potentialkülönbség nem áll fenn.



120. rajz.

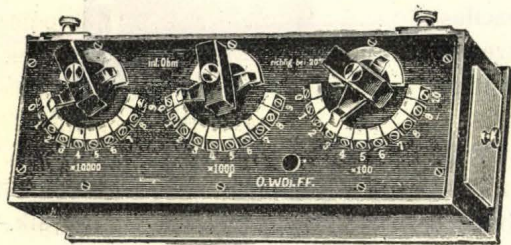
Mérőellenállásként egyes ellenállások, valamint ellenállássorozatok is kerülnek forgalomba. Az előbbieket, ha bizonyos szabályok betartásával, például a „*physik.-technische Reichsanstalt*“ előírása szerint készültek és értékük szabatosan ismeretes, *normal ellenállásoknak* nevezik és ellenállássoro-



121. rajz.

zatok calibrálására, továbbá közvetve, a végükön fennálló potentialkülönbség mérése útján, az áram intenzitásának meghatározására is használják. Külső alakjuk többnyire a 120. rajznak megfelelő; a rézkengyelek amalgamált végét higanyba mártjuk, vagy, ha a kengyelek szorítókkal vannak ellátva, ezek közvetítésével kapcsoljuk. Nem a legnagyobb szabotosságot igénylő mérésekhez egyszerűbb kivitelű mérő-

ellenállások használatosak; ezeket szigetelt manganindrótnak faorsóra való tekercselése útján magunk is készíthetjük, használat előtt azonban természetesen normal ellenállással calibrálnunk kell. Több mérőellenállásnak egymásután kapcsolásával ellenállássorozatok készülnek; az egyes ellenállások be- és kikapcsolása dugaszokkal, vagy forgattyús súroló contactussal történik. Az előbbieknél (121. rajz) az egyes ellenállások rendszerint 1, 1, 1, 2, 5, 10, 10, 20 stb., esetleg 1, 2, 3, 4, 10, 20, 30, 40 stb., vagy 1, 2, 2, 5, 10, 20, 20, 50 stb. sorrendben következnek; mellékáramkörök elágaztatására szorító futódugaszokkal és gyakran az ellenállásvégeken alkalmazott csavarokkal is föl vannak szerelve. A forgattyús kapcsolású ellenállássorozatok többnyire 10 egyenlő (0·1, 1, 10, 100 stb. ohmos) ellenállást tartalmazó, egymásután kapcsolt dekadokból állanak (122. rajz). A dugaszokat méréskor erősen kell a



122. rajz.

conusokba beszorítani, hogy a contactus tökéletlenségéből származó ellenállás lehetőleg kicsiny értékű legyen; helyesen készült ellenállássorozatnál ez dugaszonként csak mintegy 0·00005 ohm. A mérés befejezése után a dugaszokat ismét meglazítjuk. Az érintkező felületek tisztaságára is gondosan ügyelni kell; úgy

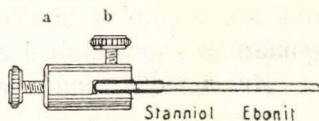
a dugaszokat, mint a conusokat időnkint petrolummal megnedvesített vászonruhával és csak ha elkerülhetetlenül szükséges, legfinomabb smirglipapirossal megtisztítjuk. Súroló contactusokat finom gépolajjal nedvesítünk meg. A szekrényt czélszerű befödve eltenni, mert világosságon és portól az ellenállásokat szigetelő ebonitfedő felülete lassacskán vezetővé válik. Szabatos mérések esetén a mérőellen-

állást 0·5 wattnál nagyobb energiamennyiséggel, vagyis $\frac{0\cdot7}{\sqrt{r}}$ ampèrenél erősebb árammal ($r =$ ellenállás) megterhelni nem szabad.

Igen nagy, 100,000-tól néhány millió ohmig terjedő ellenállásokat nem drótból tekercselünk, hanem üvegre égetett igen vékony platina-réteggel,¹ vagy homályos üvegre rajzolt grafitvonással állítunk elő. Az ilyen, rendszerint kevéssé állandó ellenállásokat nem mérésre, hanem érzékeny galvanometer, vagy normal elem áramkörében védő ellenállásnak, esetleg galvanometer alkalmazásakor ballasztellenállásnak is használjuk abból a célból, hogy az áramkör egyes részeinek ellenállását,

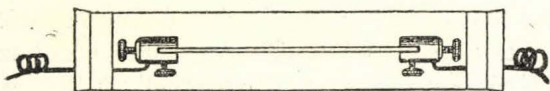
¹ V. ö. Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, 414. lap.

vagy ellenállásváltozását az összes ellenálláshoz képest elhanyagolhassuk. A nevezett céloknak megfelelő, 10,000-tól 5 millió ohmig terjedő grafitellenállások Ruhstrat göttingeni cégtől beszerezhetők. Állandó grafitellenállást Lorenz szerint a következő eljárással magunk is készíthetünk.¹ Levegőn huzamosabb ideig szárított és selyemruhával megtörült 1 cm szélességű és 10 cm hosszúságú ebonitlemez mindkét végére puha plajbászszal lehetőleg erős grafitréteget viszünk föl, majd többszörösen összehajtott stanniol-lemezt óvatosan a grafittal fődött végre illesztvén, azt kivágott szorítócsavarral úgy rögzítjük (123. rajz), hogy a lemeznek grafittal bevont oldala a szorító kivágásának a csavartól elfordított sima oldalára essék. A csavart fogóval erősen meghúzzuk, ügyelve arra, hogy a lemez eközben a kivágásba annyira (a-ig) beszoríttassék, hogy a lemez a csavar meg-



123. rajz.

húzásakor ennek tengelye körül ne foroghasson. A stanniol-lemez méreteit a szorító kivágásánál 1—2 mm-rel nagyobbak választjuk, a grafitréteg is a stanniollal fődött résznél valamivel nagyobb területet foglaljon el. Az ebonitlemez mindkét végének illetően elkészítése után azt ismert elektromotoros erejű áramforrással és ismert ellenállású és érzékenységi galvanométerrel egy áramkörbe kapcsoljuk, majd az ebonitlemez végén levő grafitrétegeket a lemezen húzott vastag plajbászvonással összekötjük és erős, száraz levegőáramot fújtatván a lemezre, a galvanométer kitérését észleljük. E műveletek esetleges megismétlésével az ellenállásnak kellő értéket adhatunk. Az



124. rajz.

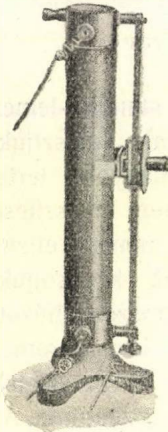
ellenállás változatlanságának biztosítására azt külső befolyásokkal szemben védünk kell. Eczéliből 1 cm szélességű és olyan hosszúságú ebonitlemezt vágunk, hogy az az ellenállásnak a szorítók között levő részét éppen befördje, gondos szárítás után az ellenállásra helyezzük és a két lemezt viaszszal szigetelt dróttal a drótvégek összezsavarása útján erősen összekötjük. Végül az ellenállást megolvasztott paraffinban kifőzött, jól záró parafadugóval mintegy 1,2 cm belső átmérőjű és 14—15 cm hosszúságú üvegcsőbe erősítjük (124. rajz).

Az áramerősség szabályozására való ellenállások palahengerre, vagy emaillos fémcsőre tekercselt konstantan- vagy újzüstdrótból (rheotan, nikkelin) állanak, melyen rugalmas fémlemezcontactus csúsztható (125. rajz). Ez ellenállásokat fekvő vagy álló helyzetben használhatjuk;

¹ R. Lorenz, Elektrochemisches Praktikum. Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht, 1901, 140. lap.

utóbbi esetben a levegő hűtő hatása jobban érvényesül. Igen finom szabályozást érhetünk el oly módon, hogy az ellenállással aránylag nagy másik szabályozó ellenállást párhuzamosan kapcsolunk és a kívánt áramerősséget durván a kisebb értékű ellenállással állítjuk be, a finom beállítást pedig a nagy ellenállás megfelelő változtatásával végezzük. Sok esetben elegendő az áramerősség durva szabályozása is; ilyenkor e célra izzólámpaellenállást használhatunk. A szénszálas izzólámpák gyertyánként mintegy 3·5 wattot fogyasztanak; 16 gyertyás izzólámpa ennél fogva 110 voltos áramforrás esetén kb. 0·5 ampères, 32 gyertyás pedig kb. 1 ampères áramot ad. Több izzólámpának párhuzamos vagy egymásután kapcsolásával az áramerősséget módosíthatjuk.

Árammérők; coulometerek. Az áramintenzitást rendszerint *ampèremeterrel*, igen gyenge áramok intenzitását *galvanometerrel*



125. rajz.

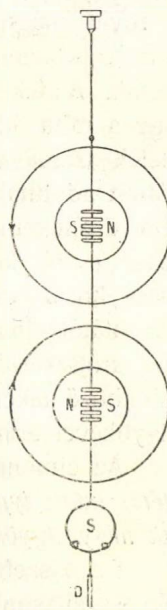
mérjük.¹ Ez utóbbit, mint legérzékenyebb eszközt, mindazoknál a mérőmódszereknél, amelyek potential-különbségek compensatiójára vezethetők vissza, a compensatio bekövetkezésének felismerésére is használhatjuk. Nem olyan érzékeny, de kényelmesebb eszköz erre a célra a *galvanoskop*. Váltakozó áramok intenzitásának mérésére az *elektrodynamometer*, felismerésükre a telefon is szolgálhat. A *coulometer* vagy *voltmeter* csak időméréssel kapcsolatosan adja az illető időtartamnak megfelelő közepes áramintenzitást.

Az árammérő-eszközök közül mindenekelőtt a *galvanometert* ismertetjük, mert a többinek a szerkezete a galvanometerével többé-kevésbé megegyező. Lényeges részei a mágnes és a tekercs, melyek közül az egyik rögzítve van, míg a másik egy tengely körül lenghet, miáltal az előbbihez viszonyított helyzetét változtathatja. Aszerint, amint a mágnes vagy a tekercs a mozgékony alkatrész, a galvanometernek két típusát, a *lengő mágnesű* és a *lengő tekercsű* galvanometert különböztetjük meg. Az előbbit *tűgalvanometernek*, az utóbbit *Deprez-d'Arsonval rendszerű galvanometernek* is nevezik. A tűgalvanometer használatos alakjai főképpen a lengő mágnesű, esetleg türendszer szerkezetében különböznek. Coconszálon vagy vékony quarczfonalon függő, a földmágnesség hatására bizonyos egyensúlyhelyzetben elhelyezkedő mágnes a tekercsen áthaladó áram az esetben, ha a mágnes egyensúlyi helyzete a tekercselés síkjába esik, e síkra merőleges helyzetbe kitéríteni, a földmágnesség viszont azt az eredeti egyensúlyhelyzetbe visszatéríteni igyek-

¹ Ez eszközök elméletének, valamint fontosabb alakjainak részletesebb ismeretét l. pl. Graetz, Handbuch d. Elektrizität u. d. Magnetismus, Leipzig, J. A. Barth, 1912, Bd. II, Messapparate u. Messmethoden f. stat. Ströme cz. fejezetében.

szik. A tekercs kitérítő hatása egyrészt a mágnes mágneses nyomatékával, másrészt az áram intenzitásával és a tekercs ú. n. multiplicatorfüggvényével arányos, mely utóbbi viszont a tekercset alkotó drótmenetek számától és alakjától, valamint a tekercs és a mágnes kölcsönös távolságától függ. A mágnes-tűt visszaterelő erő a tű mágneses nyomatékával és a földmágnesség intenzitásával arányos. A galvanometer érzékenységének növelése érdekében arra törekszünk, hogy az utóbb említett erőt gyengítsük, a tekercs kitérítő hatását pedig növeljük. A mágnes-tűt visszaterelő erő gyengítését vagy ú. n. astatikus tűpárok alkalmazásával, vagy a földmágnesség intenzitásának csökkentésével érhetjük el. A *Thomson*-féle astatikus tűgalvanometer mágnesrendszere pl. két, ugyanarra a tengelyre erősített, de ellentétes irányú mágnessorozatból áll (126. rajz); ha a két mágnessorozat mágneses nyomatéka közelítőleg egyenlő, akkor a földmágnesség forgató hatása e mágneses nyomatékoknak igen kicsiny különbségével, a tekercs kitérítő hatása ellenben az áramnak a rajzban feltüntetett iránya esetén a mágneses nyomatékok összegével arányos. A földmágnesség intenzitását vagy a galvanometerre szerelt mozgatható irányító mágnesekkel, vagy oly módon csökkenthetjük, hogy a galvanometert lágy vasból készült védőburkokkal vesszük körül, melyek a vas nagy mágneses permeabilitásánál fogva a földmágnesség erővonalait a vasburok anyagába terelik és így azoknak a belső védett térbe jutását csaknem teljesen megakadályozzák. A mágneses térintenzitás csökkentésének e módja, melyet *du Bois* és *Rubens* páncélgalvanometerük szerkesztésekor alkalmaztak, fölöslegessé teszi egyrészt az astatikus tűpárokat, másrészt kiküszöböl egy másik hibaforrást is, mely a tűgalvanometer legnagyobb hátránya a lengő tekercsű galvanometerrel szemben, t. i. megszünteti, illetőleg nagy mértékben csökkenti azt a befolyást, melyet a földmágnesség intenzitásának a galvanometer közelében levő vastárgyak és elektromos vezetékek, a városi villamos vasutak, a talaj ú. n. kóbor áramainak stb. hatása folytán mutatkozó ingadozásai a galvanometer tűjének egyensúlyhelyzetére gyakorolnak.

Ha a felfüggesztő fonál torsiójából származó forgató nyomatékot a mágneses tér forgató nyomatéka mellett elhanyagoljuk és ez utóbbit *D*-vel, a mágnes és a vele együtt lengő tükör tehetetlenségi nyomatékát pedig *K*-val jelöljük, akkor a lengő szerkezet fél lengésideje (a jobb- és baloldali szélső elongatio között eltelt τ idő)



126. rajz.

$$\tau = \pi \sqrt{\frac{K}{D}},$$

azaz adott lengő szerkezetnél a lengésidő a mágneses tér intenzitásának négyzetgyökével fordítva arányos. A mágneses tér intenzitásának csökkentésével, vagyis a galvanometer érzékenységeinek növelésével tehát a tű lengésideje is növekszik és pedig a galvanometer érzékenysége a tű lengésidejének négyzetével arányos. Hogy a mágneses tér intenzitásának csökkentésével a lengésidő túlságosan ne növekedjék, ami az észlelést kényelmetlenné tenné, a lengő mágnes tehetetlenségi nyomatékát lehetőleg csökkentjük; e célból egyetlen hosszabb mágnesű helyett több vékony és rövid mágnesűt alkalmazunk. Kicsiny mágnesűt azért is célszerű választani, hogy a tekercset a mágnesűhöz minél közelebb hozzassuk. A tekercs kitérítő hatása (multiplikator-függvénye) — feltéve, hogy a rajta áthaladó áram intenzitása ugyanaz marad — a dróttekerületek számával és az azok által betöltött térfogattal növekszik. Ha ez utóbbit adottnak tekintjük, akkor a kitérítő hatás annál nagyobb, minél több dróttekerületből áll a tekercs. Minthogy a dróttekerületek számával a drót keresztmetszetének szükségképpen csökkennie kell és pedig n -szer hosszabb drót esetén a keresztmetszetnek (ha a szigetelő anyag térfogatától eltekintünk) n -szer kisebbnek kell lennie, ennél fogva n -szer több dróttekerületnek egyúttal n^2 -szer nagyobb ellenállás is felel meg. Különböző tekercsek kitérítő hatása tehát a tekercs ellenállásának négyzetgyökével arányos.

Az elmondottakat összefoglalva, az adott intenzitású áram okozta kitérés adott típusú tűgalvanometernél a galvanometertekercs ellenállásának négyzetgyökével és a mágnesű lengésidejének négyzetével arányos.

Ez összefüggést különböző típusú tűgalvanometerek érzékenységének összehasonlítására használhatjuk; evégből az érzékenységet ugyanarra a tekercsellenállásra és ugyanarra a lengésidőre számítjuk át. Ha T mp. lengésidőnek és R ohm ellenállásnak α kitérés felel meg, akkor pl. az 5 mp. lengésidőnek és 1 ohm ellenállásnak megfelelő kitérést (α_0) a következő összefüggésből számíthatjuk ki:

$$\alpha = \alpha_0 \sqrt{R} \frac{T^2}{25}.$$

A galvanometer érzékenységének mértékéül azt a kitérést szokás tekinteni, melyet 1 mikroampère (egy milliomod ampère) intenzitású áram okoz, feltéve, hogy az osztályzat, amelyen a kitérést mérjük, a galvanometer tükrétől 1000 osztályzatrész távolságban van. Az 1 ohm ellenállásra és 5 mp. lengésidőre reducált érzékenységet *normális* érzékenységnek mondják.

A legérzékenyebb tűgalvanometernek, a du Bois-Rubens-féle

pánczélgalvanometernek normális érzékenysége 600—800, a Thomson-féle, valamint a Broca-féle astatikus tűgalvanometeré ennek mintegy tizedrésze. A nagy érzékenyséű tűgalvanometerek csak rázkódástól mentes helyen, esetleg különös berendezéssel (Julius-féle felfüggesztő szerkezettel¹) kapcsolatosan használhatók és beállításuk is gyakorlatot és szakértelmet kíván.

Abból, hogy bizonyos intenzitású áram a galvanometerben annál nagyobb kitérést okoz, minél nagyobb a galvanometer ellenállása, nem szabad azt következtetni, hogy minden mérőberendezéshez legelőnyösebb nagy ellenállású galvanometert használni. Ha t. i. az R ellenállású galvanometerhez kapcsolt mérőberendezésnek, mely a galvanometerrel zárt áramkört alkot, szintén van bizonyos, tovább nem csökkenthető r ellenállása, amelyben e elektromotoros erő működik (pl. ha a galvanometerhez kapcsolt rész r belső ellenállással és e elektromotoros erővel bíró galván-elem), akkor a galvanometeren áthaladó áram intenzitása az egész áramkör ellenállásától függ és pedig az Ohm-féle törvény értelmében azzal fordítva arányos. Minthogy a galvanometer kitérése egyrészt a rajta áthaladó áram intenzitásával, tehát az elmondottak szerint $\frac{1}{R+r}$ -rel, másrészt a galvanometer-tekercs ellenállásának négyzetgyökével, vagyis \sqrt{R} -rel arányos, ennél fogva a kitérés nagysága a $\frac{\sqrt{R}}{R+r}$ kifejezés értékétől függ. E kifejezésnek *adott r esetében* akkor van maximuma,² ha $R=r$, vagyis, ha a galvanometer ellenállása a hozzákapcsolt részek ellenállásával megegyezik. Ezért mindazoknál a méréseknél, melyeknél az elérhető legnagyobb szabotosságra törekszünk, *a galvanometert úgy választjuk, hogy ellenállása a hozzákapcsolt részek ellenállásával lehetőleg megegyezzek.* Thermoáramok mérésére pl., minthogy a thermoelemek belső ellenállása rendszerint kicsiny értékű, kis ellenállású galvanometert, nagy ellenállású zárókör esetében pedig (pl. nagy ellenállások mérésekor a Wheatstone-féle hiddal vagy nagy ellenállású compenzáló készülékkel) nagy ellenállású galvanometert használunk.

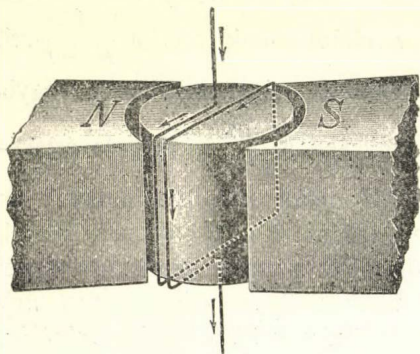
Azt a tételt, hogy a mérés legpontosabb akkor, mikor a galvanometer ellenállása a hozzákapcsolt berendezés ellenállásával megegyezik és hogy ennél fogva adott ellenállású mérőberendezéshez czélszerű ugyanolyan ellenállású galvanometert választani, nem szabad — mint az különben a tétel levezetéséből is következik — megfordítani oly értelemben,

¹ Wied. Ann. 56, 151 (1895); Ann. d. Phys. [4] 18, 206 (1905).

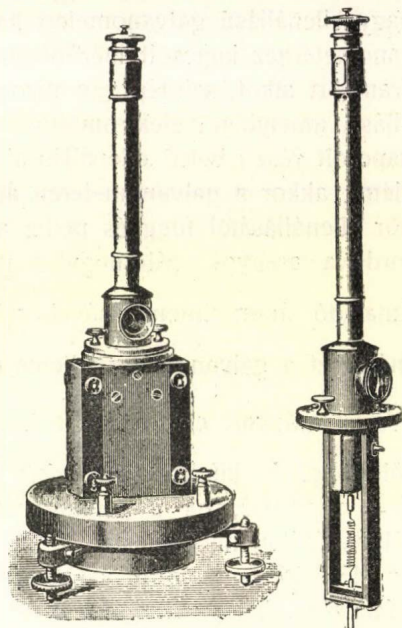
² A maximum analitikai feltétele, hogy $\frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{\sqrt{R}}{R+r} \right) = 0$ legyen, amiből, mint differenciálással könnyen meggyőződhetünk, $R=r$ következik.

hogy adott ellenállású galvanometerhez is az a mérőberendezés a legelőnyösebb, melynél a galvanometer zárókörének az ellenállása a galvanometerével megegyezik. Mert ha pl. 1 ohm belső ellenállású thermo-elem áramát kívánjuk mérni és erre a célra csak 100 ohm ellenállású galvanometer áll rendelkezésünkre, akkor a mérés pontosságát a külső áramkör ellenállásának növelésével nemcsak nem fokozzók, hanem ellenkezőleg, csökkentenők.

A galvanometer másik typusa, a Deprez-d'Arsonval-rendszerű galvanometer erős mágneses térben lengő könnyű tekercset tartalmaz, mely a rajta áthaladó áram hatására a mágneses tér irányára merőleges síkban igyekszik elhelyezkedni. A mágneses teret patkóalakú aczélmágnessel állítjuk elő, melynek polusai közé a mágneses tér koncentrálására lágyvashengert helyeznek (127. rajz). Az áramot



127. rajz.



128. ra z.

vékony fémszalagok vezetnek a tekercshez, melynek egyensúlyhelyzetét főképpen a felső szalag torsiója szabja meg, az alsó szalag a torsio csökkentése céljából rendszerint spirális alakú. A 128. rajz a Siemens és Halske gyártmányú lengő tekercsű galvanometert tünteti fel; a rajzon a galvanometer betéte, amely különféle ellenállású tekercscsel szerezhető be, külön is látható.

A lengő tekercsű galvanometer érzékenysége egyrészt a felfüggesztő fonál torsiójából származó forgató nyomatéktól függ; ennek csökkentésével — vékonyabb drótot használva — a galvanometer érzékenységét fokozhatjuk, de csak addig, míg az ellenállás egyidejű növekedése annak határt nem szab. A galvanometer másrészt annál érzékenyebb, minél nagyobb a tekercs és a mágnes kölcsönhatásából származó forgató nyomaték, azaz, minél nagyobb a dróttekerületek száma (amelyet,

úgy, mint a tűgalvanométernél, a tekercs ellenállásának négyzetgyökével arányosnak tekinthetünk), a dróttekerület által körülzárt terület és minél nagyobb a mágneses tér intenzitása. A mágneses térintenzitás nagyobbfokú növelése azonban hátránnyal is jár, amennyiben a galvanometer használatakor bizonyos ellenállásviszonyok betartását teszi szükségessé. Az erős mágneses tér ugyanis a lengő tekercsben áramot indukál, mely a tekercs lengésére csillapítólag hat. E csillapító hatás a tekercs záró áramkörének az ellenállásától függ és pedig annál kisebb, minél nagyobb ez az ellenállás, legkisebb ennél fogva nyitott (végtelen nagy ellenállású) tekercs esetén, amikor ez az egyensúlyhelyzet körül lassan csillapodva leng. Fokozatosan csökkenő külső ellenállást alkalmazván, a lengések mind gyorsabban csillapodnak; bizonyos értékű külső ellenállás esetén a csillapító hatás éppen elegendő a lengések megszüntetésére, a kitérített tekercs ez esetben az egyensúlyhelyzetet *aperiodusosan* éri el, a külső ellenállásnak még továbbmenő csökkentésekor pedig a csillapodás mindig nagyobbfokúvá válik, úgy, hogy a kitérített tekercs az egyensúlyhelyzet felé csak igen lassan, „mászva“ közeledik. A tekercsből és a külső vezetékből álló áramkörnek azt az ellenállását, amelynél a kitérített tekercs mozgása aperiodusossá válik, a galvanometer *határellenállás*-ának, magának a külső vezetéknek az ellenállását pedig külső határellenállásnak nevezik.

A határellenállásnál kisebb ellenállású áramkörben a lengő tekercsű galvanometer használata a kitérések lassúsága folytán kényelmetlen, az észlelés hosszadalmas és nehézkes; ez okból *adott ellenállású mérőberendezéshez legelőnyösebben olyan lengő tekercsű galvanometert választunk, melynek külső határellenállása a mérőberendezés ellenállásának közelítőleg megfelel.* A galvanometer érzékenységének elméleti fejtegetésénél ennél fogva az aperiodicitás feltételeire is tekintettel kell lennünk; e viszonyok behatóbb elemzésétől itt eltekintünk.¹

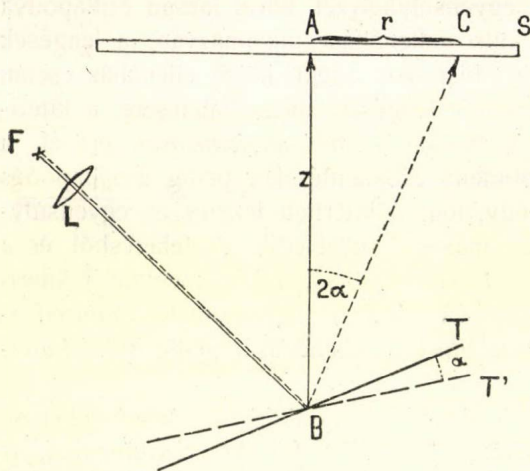
A lengő tekercsű galvanometer főelőnye a tűgalvanométerrel szemben, hogy erős mágneses terénél fogva a földmágnesség intenzitásának ingadozásaitól és általában a környezet mágneses hatásainak befolyásától független, vagy csaknem független, amiért különösebb óvintézkedések nélkül bárhol felállíthatjuk, hogy a lengő tekercs egyensúlyhelyzete nagyon állandó és így kisebb kitérések is megfelelő erősebb nagyítás alkalmazásával biztosan észlelhetők, továbbá, hogy a kitérések az áram intenzitásával aránylag tág határok között arányosak. Ez előnyös sajátságainál fogva a tűgalvanometert, kivéven ennek legérzékenyebb alakjait, pl. a du Bois-Rubens-féle pánzcélgalvanometert, melynek érzékenysége a legérzékenyebb lengő tekercsű galvanometerét is lényegesen meg-

¹ Részletesebb felvilágosítás található Graetz-nek a 230. lapon idézett munkájában.

haladja és amely ezért bizonyos vizsgálatokhoz egyelőre továbbra is nélkülözhetetlen, a használatból csaknem mindenütt kiszorította.

Deprez-d'Arsonval rendszerű galvanometernek tekinthetjük az Einthoven-féle húros galvanometert¹ is, minthogy azonban ez eszközöt csak bizonyos vizsgálatokra kivételesen alkalmazzák, leírását mellőzzük.

A galvanometer lengő alkatrészének áram okozta kitérését rendszerint tükörleolvasással állapítjuk meg. Legyen F valamely jel, pl. megvilágított rés, vagy izzólámpának világító fonala és vetítsük ennek L



129. rajz.

lencsével előállított képét a galvanometer T tükörével S osztályzatra (129. rajz). Legyen továbbá a tükör eredeti T egyensúlyhelyzetének megfelelő kép helyzete S osztályzaton A . A tükörnek α szöggel T' helyzetbe való elforgatásakor a kép, mint egyszerű geometriai megfontolásokból következik, 2α szögnyílásnak megfelelő r osztályzatrészszel mozdul el. Ha az osztályzatot úgy helyezzük el, hogy annak iránya a tükör eredeti

egyensúlyhelyzetében arról visszavert sugár (AB) irányára merőleges legyen és az AB távolságot z -vel jelöljük, akkor az α kitérés a

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{r}{z}$$

egyenletből adódik. Kis kitérésnek esetén a szög tangense helyett magát a szöget vehetjük, mely esetben

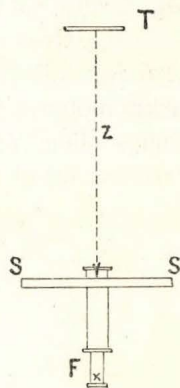
$$\alpha = \frac{r}{2z}$$

A hiba, melyet ily módon elkövetünk, csak 5° -nál ($r = \frac{1}{6}z$ -nél) nagyobb kitéréskor haladja meg az 1% -ot.

Az *objectiv* tükörleolvasáskor a kép elmozdulását S osztályzaton szabad szemmel észleljük. A *subjectiv* észleléskor L lencsét távcsővel helyettesítjük, mely esetben F a távcső fonálkeresztjét jelenti. A fonálkereszt a tükör T egyensúlyhelyzetében az osztályzat A osztályrészével,

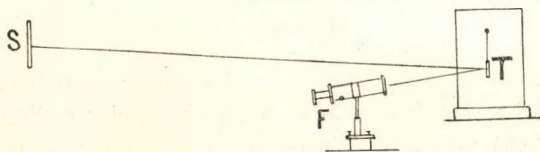
¹ Ann. d. Phys. [4] 12, 1059 (1903).

a tükör T' helyzetében pedig C osztályrészszel esik egybe. Az osztályzatot többnyire úgy helyezük el, hogy annak iránya a tükör eredeti egyensúlyhelyzetének síkjával párhuzamos legyen; a fényforrást, illetőleg a távcsövet ez esetben a tükör normalisának irányában állítjuk fel, vagyis FB és AB vonalak ilyenkor egybeesnek (130. rajz). Az osztályzatot a távcső állványára szokás szerelni. A távcsövet a tükörnél valamivel alacsonyabb helyzetben a tükör felé irányítjuk és úgy állítjuk be, hogy a fonálkereszt metszéspontja a tükör közepére essék, majd az osztályzatot olyan magasságba hozzuk, hogy a távcső irányában a tükröt nézve, abban az osztályzat képét szabad szemmel lássuk. Az osztályzat szabatos beállítására most az oculárt addig toljuk befelé, míg az éles kép megjelenik. A fonálkeresztet úgy igazítjuk, hogy egyik fonala az osztályzat vonásaival párhuzamos legyen. Az osztályzatnak a tükörtől mért távolságát annál nagyobbak választjuk, minél pontosabban kívánunk észlelni, úgy azonban, hogy az osztályzatrészek tizedeit még biztosan becsülhessük. Adott nagyítású távcsővel e távolságot a kép kisebbedése nélkül növelhetjük, ha



130. rajz.

a távcsövet a tükörhöz közelebb viszzük (131. rajz); ez esetben a távcsövet és az osztályzatot külön állványra, vagy esetleg az osztályzatot a galvanometerrel szemben levő falra szereljük. A szokásos mm -osztályzatokhoz 20—50-szörös nagyítású távcsövet használunk. A leolvasás pontosságának a növelése természetesen csak akkor indokolt, ha a galvanometer egyensúlyhelyzetének elkerülhetetlen ingadozásai a leolvasás hibahatárainál nem



131. rajz.

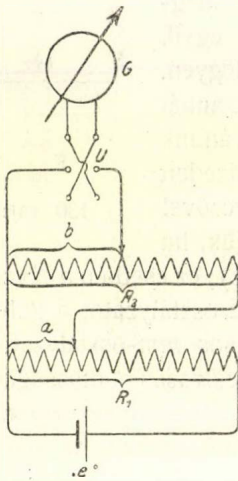
nagyobbak. Kevésbé éles képnek rendszerint rossz, vagy rosszul megerősített tükör az oka. Az osztályzatot a jó megvilágítás érdekében lehetőleg az ablak közelében helyezük

el; mesterségesen czélszerűen soffita módjára rúdra erősített izzólámpákkal, pl. 8 egymás után kapcsolt 14 voltos osramlámpával világítjuk meg.

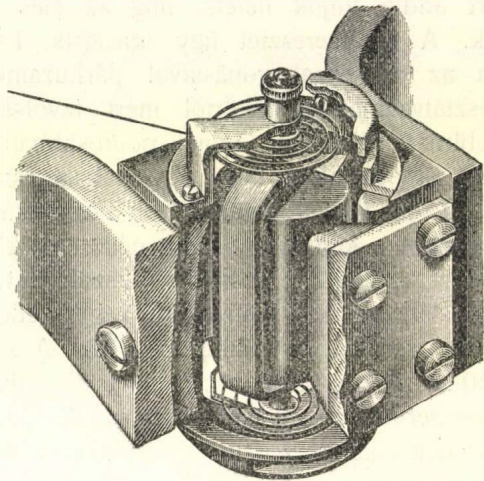
A subjectiv leolvasásnál kevésbé pontos, de kényelmesebb az objectiv leolvasás. Fényforrásul vagy világító jelet, pl. *Nernst*-lámpát, esetleg egyenes fonalú izzólámpát használunk, vagy a lámpát bádogból készült hengeralakú tokba helyezük, ebbe kerek nyilást vágunk és a nyílás függőleges átmérője irányában kifeszített vékony drótnak a képét vetítjük megfelelő gyújtótávolságú lencsével a 129. rajznak megfelelően

az osztályzatra. Az objectiv leolvasásra szánt galvanometert homorú tükörrel is elláthatjuk, amikor a lencse alkalmazása fölöslegessé válik; ez esetben azonban az osztályzatnak a galvanometertől való távolságát tetszés szerint nem változtathatjuk. Az objectiv leolvasásra többnyire áttetsző (tejüveg-, vagy celluloid-) osztályzatot használunk, melyet a galvanometertől elfordított oldal felől szemlélünk. A nappali világosság zavaró hatását megfelelően elhelyezett ernyőkkel csökkentjük.

A galvanometer érzékenységének kísérleti meghatározására a következő berendezést használhatjuk (132. rajz). Egy accumulator (e) voltmeterrel előzőleg meghatároztuk, legalább 1000 ohmos ellenállással (R_1) rövidre zárunk; ez ellenállásból a ohmot másik hasonló, R_2 ohmos ellenálláshoz ágaztatunk el és ebből végül b ohmot



132. rajz.



133. rajz.

U commutator közbeiktatásával a vizsgálandó, r ellenállású galvanometerrel zárunk egy áramkörbe. Ha b ellenállás a galvanometer r ellenállásához képest elhanyagolható, akkor a galvanometeren áthaladó áram intenzitása:

$$i = \frac{e a b}{R_1 R_2 r} \text{ ampère.}$$

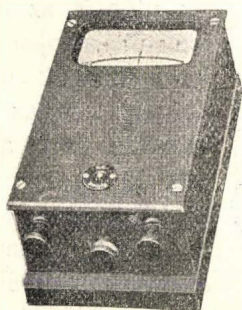
Az áram commutálásakor kapott két kitérés, α_1 és α_2 a galvanometer részeinek nem tökéletes symmetriája, vagy a galvanometer zárásakor fellépő egyéb hatások (thermoáramok stb.) folytán rendszerint kissé különböző; a kettőnek középértéke

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$$

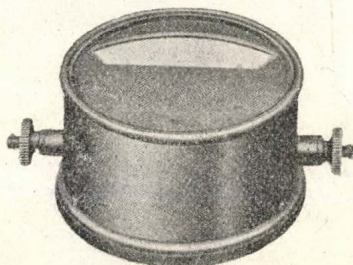
adja az i ampères áramnak megfelelő kitérést, amiből az 1 mikroampère okozta kitérés értékét kiszámíthatjuk.

A galvanometeren nagy érzékenységénél fogva csak igen gyenge áramot szabad átvezetnünk. Ha a mérőberendezés olyan, hogy a végleges észlelést próbálgatás előzi meg, melynek folyamán a galvanometeren esetleg kelleténél erősebb áram is haladhatna át, akkor a közeli beállításhoz a galvanometert érzéketlenné teszszük. Ezt vagy a galvanometerrel párhuzamosan kapcsolt ún. shunttel, vagy a galvanometer áramkörébe kapcsolt nagy ballasztellenállással (228. l.) érhetjük el. Ha a shunt ellenállása a galvanometer ellenállásának ismert törtrésze, akkor a galvanometert erősebb áramok szabatos mérésére is használhatjuk. A végleges észleléskor úgy a shuntöt, mint a ballasztellenállást kikapcsoljuk.

A tükörleolvasásnál jóval kényelmesebb módja az észlelésnek abban áll, hogy a lengő szerkezetet mutatóval látjuk el és ennek kitérését osztályzaton megfigyeljük. A mutató mérőeszközök érzékenysége rendszerint kisebb, mint a tükrös galvanometereké, de különleges szerke-



134. rajz.



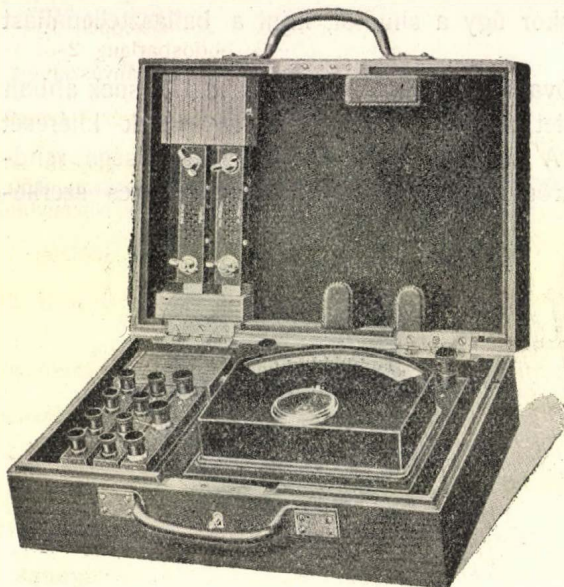
135. rajz.

zetüknél fogva kevésbé kényesek, mint azok. Legtöbbjük nem egyéb Deprez-d'Arsonval rendszerű galvanometernél, melynek tekercse azonban nincs felfüggesztve, hanem ágyakban forgó tűk körül leng; a tekercs egyensúlyhelyzetét két vékony, spirális alakú fémszalag szabja meg, mely egyúttal az áram vezetésére is szolgál (133. rajz). A legérzékenyebb ilyenmű eszközöket *galvanoskop*nak használhatjuk; így Siemens és Halske egyik mutatós galvanometerénél (134. rajz) 100, illetőleg 1,5 ohm belső ellenállás mellett 1 osztályrésnyi kitérés 1×10^{-6} , illetőleg 1×10^{-5} ampèrenek felel meg. Ha az osztályzat az áramerősséget közvetlenül ampèrekben, vagy milliampèrekben adja, akkor az eszközt ampèremeternek, illetőleg milliampèremeternek nevezzük. A 135. rajz Siemens és Halske-féle egyszerű laboratóriumi eszközt, a 136. rajz praecisiós eszközt mutat. Az utóbbi 10, esetleg 1 ohm ellenállású mutatós galvanometer, különböző ellenállású shuntökkel, melyeknek ellenállása úgy van megválasztva, hogy az osztályzaton leolvasott érték egyszerű egész számmal való szorzás útján közvetlenül az

ampèrekben kifejezett áramerősséget adja. Erős mágneses térük miatt két ilyen eszközt egymás közvetlen szomszédságában felállítani nem célszerű. A nagyobb kitérések mintegy 0.1%-nyi pontossággal észlelhetők.

A physikai-chemiai vizsgálatokhoz ritkábban használt elektrodynamometer, valamint az áram hőhatásán alapuló árammérő eszközök leírását illetőleg physikai szakmunkákra utalunk. Ez eszközök főképpen váltakozó áramok intenzitásának mérésére használatosak.

Az elektrolysisssel kapcsolatos jelenségek vizsgálatakor sok esetben



136. rajz.

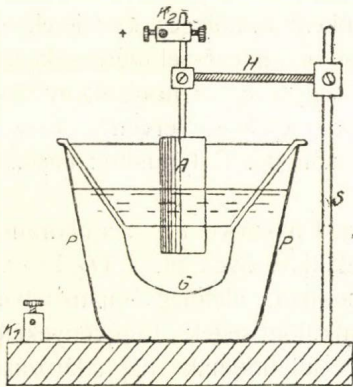
nem annyira az áram intenzitásának, mint inkább a vezetõn bizonyos idõ alatt áthaladt összes elektromosságmenyiségnek az ismerete fontos. Ez utóbbit az intenzitás ismerete alapján könnyen kiszámíthatjuk ugyan, a számítás és az észlelés azonban csak abban az esetben egyszerű és kényelmes, ha az intenzitás a kísérlet tartama alatt állandó marad. Ellenkező esetben előnyösebb az áthaladt elektromosságmenyiséget Faraday törvénye alapján *coulometerrel* meghatározni. A

legszabatosabb ilyenmû eszköz az *ezüstcoulometer*; elektrochemiai praeparatív munkálatokra többnyire a *réz-coulometert* használják.

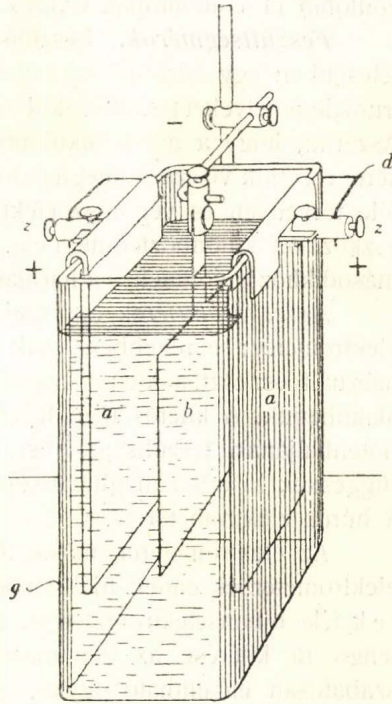
Az *ezüstcoulometer* kathodja (P, 137. rajz) nagyobb platinatégely, esetleg platinacsésze, anodja (A) ezüstdróthoz erősített tiszta ezüstrúd, az elektrolyt töményebb ezüstnitrát-oldat. Hogy szabatos értékeket adjon, a következő szabályokat kell betartani. Az elektrolyt 100 sr. chlortól mentes desztillált vízre 20—40 sr. ezüstnitrátot tartalmazzon; az oldat térfogata akkora legyen, hogy 100 cm^3 -éből a kísérlet tartama alatt 3 g-nál több ezüst ne választassék ki. A kathod 1 cm^2 -nyi felületére leválasztott ezüstmennyiség 0.1 g-ot ne haladjon meg, az áramsűrűség pedig a kathodon cm^2 -enként $\frac{1}{50}$ ampèrenél, az anodon $\frac{1}{5}$ ampèrenél ne legyen nagyobb. Minthogy az anod felülete elektrolysis közben fel-lazul és róla finom eloszlású ezüst hullhat le, az anod alá üvegcsészét

(G) helyezünk. A kísérlet befejezése után az anodot és az üvegcsészét kiemeljük, az oldatot óvatosan kiöntjük, a tégelyt chlortól mentes desztillált vízzel megtöltjük, majd ezt megint kiöntjük és ezt az eljárást addig folytatjuk, míg a folyadék a sósavnak egy cseppjétől már nem zavarosodik meg. Végül e műveleteket 70—90^o-os vízzel megismételjük. A kiválasztott ezüst nagyobb része erősen tapad a tégely falához, egyes apró kristálykák azonban gyakran a mosóvíz felszínén is úsznak, miért is a mosást igen óvatosan kell végeznünk. A kimosott tégelyt 200—250^o-on állandó súlyig szárítjuk, majd megmérjük. A mért ezüst 1 g-jának 894·46 coulomb felel meg (1 coulomb = 1·118 mg ezüst).

A rézcoulometer mindkét elektrodja vörösrézlemez, mely tömény rézsulfat-oldatba merül. Körülbelül 17 cm magas, 13 cm hosszú és 7 cm széles accumulator-üvegbe (g, 138. rajz) 2 mm vastag



137. rajz.



138. rajz.

rézlemezről a rajznak megfelelően görbített két rézanodot (a) akasztunk, melyeket vastagabb, nem szigetelt rézdróttal (d) összekötünk; az összekötő drótra erősítjük az áram elvezetésére való szorítócsavart is. A kathod (b) 0·3 mm vastagságú rézlemezről áll; e lemez keskeny, szalagalakú részének is, mint a rajz mutatja, részben a folyadékba kell merülnie. Az elektrolyt úgy készül, hogy 125 g rézgáliczot a szükséges mennyiségű vízben oldunk, az oldatot 50 g tömény kénsavval és 50 g borszeszszel elegyítjük és végül 1 literre hígítjuk. Az anodlemezeket a felületükön képződő iszap visszatartására pergamentpapirosba burkoljuk. A kathod méreteit úgy kell választani, hogy az áramsűrűség cm^2 -enként 0·01—0·02 ampère legyen; ennél nagyobb áramsűrűség alkalmazásakor a réz a kathod felü-

letén laza állapotban válik ki, az előírtnál kisebb áramsűrűség esetén pedig a cupriionok a kathodon jelentékenyebb mértékben cuproionokká reducálódnak, miáltal a kiválasztott fémréz mennyisége a számítottnál kisebbnek adódik. Az electrolysis közben beálló töménységváltozások kiegyenlítésére czélszerű az elektrolytet széndioxidárammal vagy mechanikai berendezéssel állandóan keverni.¹ A kísérlet befejeztekor a katódot kiemeljük, desztillált vízzel leöblítjük és vagy ruhával, vagy 160^o-os légfürdőben megszáritván, súlyát meghatározzuk. A réz 1 g-jának 3035·8 coulomb (1 coulombnak 0·3294 mg réz) felel meg.

Feszültségmérők. Feszültségkülönbségek meghatározásáról részletesebben egy későbbi fejezetben szólnunk, e helyen csak néhány eszközt írunk le, amelyeket feszültségkülönbségek közvetlen mérésére használhatunk. Aszerint, hogy a potentialkülönbséggel összefüggő melyik sajátság mérésére vezetjük vissza a meghatározást: elektrosztatikai hatáson, az Ohm-féle törvényen és végül az elektrocapillaritás jelenségén alapuló mérőeszközöket különböztetünk meg. Az első csoportba az elektrometer, a másodikba a voltmeter, a harmadikba a capillaris-elektrometer tartoznak.

Az *elektrometerek* egyik alaptypusa az arany- vagy aluminiumfüst-elektrometer; e régebben csak elektroszkópként minőleges kísérletekhez használt eszközt a kitérés mérésére alkalmas berendezéssel mérőeszközzé alakíthatjuk. A kitérés nem lévén egyszerű függvénye a mozgékony rész potentialjának, feszültségmérésre csak az illető eszközre érvényes összefüggésnek kísérleti meghatározása után használható. E typushoz tartozik a húros elektrometer is.

Az elektrometerek másik alaptypusa a Thomson-féle quadrans-elektrometer és ennek újabb tökéletesített alakjai; ilyen pl. a Dolezalek-féle binans-elektrometer is. A quadransokban, illetőleg binansokban lengő tű kitérése az alkalmazott potentialkülönbségek függvényeként szabatosan előállítható ugyan, e függvény állandóinak meghatározása azonban szintén csak ismert potentialkülönbségek alkalmazásával kísérleti úton lehetséges.

Az elektrometerek egy harmadik typosánál az elektrosztatikai hatást mechanikai, szabatosan mérhető erővel compenzáljuk. Ez ú. n. absolut elektrometerekkel a potential absolut, *cgs* egységekben adódik, gyakorlati czélokra azonban ez eszközöket nem használják.

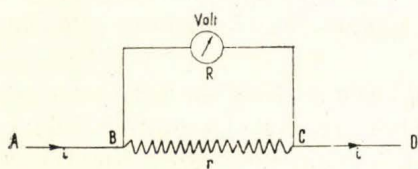
Az elektrosztatikai elektrometereket a legtöbb physikai-chemiai vizsgálatkor más kényelmesebb eszközökkel helyettesíthetjük, a radioaktivitás jelenségeinek tanulmányozásakor azonban jó szolgálatot tesznek, amennyiben közvetve a gázok vezetőképességének mérésére használhatók. E

¹ E czélra alkalmas egyszerű berendezés leírását I. E. Müller *Elektrochemisches Praktikum*, Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff, 1913, 37. l.

munkában a radioaktivitás jelenségeivel nem foglalkozunk, ezért az elektrométerek behatóbb ismertetésétől is eltekintünk.

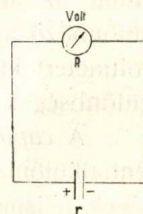
Az Ohm-féle törvény értelmében ahhoz, hogy r ohm ellenállású árammérő eszközön i ampère intenzitású áram haladjon át, az eszköz szorító csavarjai között $e = ir$ volt feszültségkülönbségnek kell fennállania. Az eszköz osztályzatán leolvasott áramintenzitás, szorozva az eszköz ellenállásával, a szorítócsavarok között fennálló potentialkülönbséggel lévén egyenlő, az eszközt közvetlenül voltokban kifejezett osztályzattal is láthatjuk el; ez esetben az árammérő eszközt *voltmeternek* nevezzük.

Míg az elektrométerek elektrostatikai potentialkülönbségek meghatározására is alkalmasak, addig a voltmeterrel, minthogy áramot fogyaszt, csak áramforrást (elektromotoros erőt) tartalmazó áramkör két pontjának potentialkülönbségét mérhetjük. Ha pl. azt a potentialkülönbséget kívánjuk meghatározni, mely $ABCD$ vezetőknek (139. rajz) B és C



139. rajz.

pontjai között fennáll akkor, mikor e vezetőkön i intenzitású áram halad át, akkor a voltmeter BC -hez párhuzamosan kapcsoljuk. A voltmeteren az



140. rajz.

esetben, ha a szo-

ritócsavarjait B -vel és C -vel összekötő drótok ellenállása a voltmeter ellenállásához képest elhanyagolható, közvetlenül a B és C között az adott kapcsoláskor fennálló potentialkülönbséget olvassuk le. Hogy azonban ez az érték a B és C között a voltmeter hozzákapcsolása előtt fennállott potentialkülönbséggel is az észlelés hibahatárán belül megegyezzek, szükséges, hogy a voltmeter ellenállása (R) a BC vezeték rész ellenállásához (r -hez) képest nagy, pl. ennek 1000-szerese legyen, mert ellenkező esetben a vezeték B és C között lévő részének az ellenállása a voltmeter melléje kapcsolása folytán csökken (t. i. a

216. lapon elmondottak szerint $\frac{Rr}{R+r}$ lesz) és ezzel együtt, feltéve, hogy

i áramintenzitás ugyanaz marad, a B és C közötti feszültségkülönbség is arányosan kisebbedik. Az észlelt potentialkülönbséget ebben az esetben az ellenállások viszonyával, azaz $r: \frac{Rr}{R+r} = \frac{R+r}{R}$ -rel meg kell szo-

rozni, hogy a B és C között — ugyanazon i áramintenzitás esetén — eredetileg fennállott potentialkülönbséget megkapjuk. A voltmeter galván

elem elektromotoros erejének mérésére is használhatjuk (140. rajz), ha a galvánelem belső ellenállása és az összekötő drótok ellenállása a

voltmeter ellenállásához képest elhanyagolható. Ha e feltétel nem teljesül, akkor a voltmeter csak a kapocsfeszültséget méri, mely az elem elektromotoros erejénél kisebb értékű, t. i. ennek csak $\frac{R}{R+r}$ törtrésze (217.1.).

Az elmondottakból kitűnik, hogy voltmeternek nagy ellenállású érzékeny árammérő a legalkalmasabb. Így pl. 10 ohm ellenállású milliampèremeter, amelynek osztályzata 3 milliampèreig terjed, mint millivoltmeter $e = ir = 30$ millivoltig használható. Ugyanezt az eszközt voltmeternek is használhatjuk, ha eléje megfelelő ellenállást kapcsolunk; pl. 990 ohmos ellenállást eléje kapcsolva, vagyis az eszköz ellenállását 1000 ohmig növelve, 3 milliampères áramnak $e = ir = 3000$ millivolt = 3 volt potentialkülönbség felel meg, az 1000 ohm ellenállású eszköz osztályzata tehát nem millivoltokat, hanem voltokat jelent. Éppen úgy, amint az ampèremetert különböző ellenállások melléje kapcsolásával különböző áramintenzitások mérésére alkalmassá tehetjük, lehet tehát a voltmeterrel különböző ellenállások eléje kapcsolásával különböző potentialkülönbségek mérésére használni.

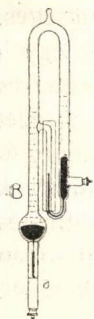
A *capilláris-elektrometert* physikai-chemiai vizsgálatoknál nem potentialkülönbségek mérésére, hanem többnyire csak kis potentialkülönbségek felismerésére, azaz nulla-eszköznek használják, ezért annak csak egyik, e célra alkalmas alakját ismertetjük.

Az eszköz azon alapszik, hogy a higany és egy vele érintkező oldat határfelületén működő felületi feszültség a higany és az oldat között fennálló potentialkülönbségnek a függvénye. N e r n s t elmélete értelmében ez a potentialkülönbség a fém elektrolytes oldástensiójának megfelelő ionconcentratio és a tényleges ionconcentratio viszonylagos értékétől függ; ha e kettő egyenlő, akkor a fém és az oldat között potentialkülönbség nem áll fenn, ellenkező esetben a fém és az oldat között potentialkülönbség jön létre, amely ú. n. elektromos kettős réteg kialakulásához vezet. Az elektromos kettős réteg positiv oldala az esetben, ha a fém-ionok concentratiója az oldatban az oldástensiónál nagyobb, a fémben, ellenkező esetben az oldatban van. Mindkét esetben a fém felületi rétegének elektromos töltése elektrosztatikai taszító hatásánál fogva a felületi feszültség értékét csökkenteni törekszik; a felületi feszültség maximuma a potentialkülönbség 0 értékének felel meg.

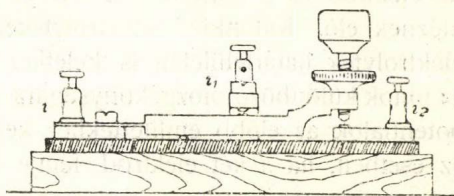
Ha fémhiganyt hígított kénsavval leöntünk, akkor az oldott levegő közvetítésével kis-mennyiségű higany mercurioso alakjában föloldódik; a higany oldástensiójának rendkívül kicsiny értékénél fogva ennek az oldatnak a mercurioion-concentratiója jóval nagyobb az oldástensiónak megfelelő értéknél, úgy, hogy a higany felülete positiv töltésűvé válik, közötte és az oldat között határozott, az oldat mercurioion-concentratiójától függő potentialkülönbség jön létre. A capilláris-elektrometerben (141.

rajz) mintegy 30%-os kénsavban egy nagy és egy ehhez képest igen kicsiny higanyfelület áll egymással szemben; a nagyobb higanyfelület az eszköz baloldali gömbalakú részében, a kisebb higanyfelület a lapos keresztmetszetű hajszálcsőben foglaltatik. Az edény ki van szivattyúzva és felül leforrasztva. A hajszálcsőben lévő higanymeniscus helyzetét a higany felületi feszültsége szabja meg, amely viszont a higany és az oldat között fennálló potentialkülönbségnek a függvénye. Ha a mercurioion-concentratio a nagy és a kicsiny higanyfelület közvetlen szomszédságában ugyanakkora, akkor a két higanyfelület potentialja is megegyezik. A higanymeniscus ennek megfelelően a hajszálcsőben nem mozdul el, ha a két higanyfelületet az eszközön alkalmazott szorítócsavarok közvetítésével fémdróttal vezetőleg összekötjük; elmozdulása azonban azonnal bekövetkezik, mihelyt a külső vezetékbe elektromotoros erőt kapcsolunk, azaz a két higanyfelület között potentialkülönbséget létesítünk. A kathodon ugyanis ez esetben a higanyfelülettel szomszédos oldatrétrétegből a mercurioionok egy része fémhigany alakjában kicsapódik, az anodon pedig a fémhigany egy része oldatba megy és ez a folyamat mindaddig tart, míg a velejáró concentratiováltozás akkora elektromotoros ellenerőt nem termelt, amekkora a változást előidéző potentialkülönbség compenzálására szükséges.

Minthogy azonban a Faraday törvénye értelmében egyenértékű mennyiségben eltűnő, illetőleg keletkező ionok nagyon különböző felü-



141. rajz.



142. rajz.

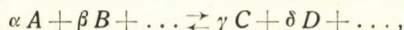
tekre oszlanak el, a nagy higanyfelületen beálló concentratiováltozás a hajszálcső kicsiny higanyfelületén bekövetkező concentratiováltozáshoz képest elhanyagolható, vagyis a bekapcsolt potentialkülönbség gyakorlati értelemben csakis a hajszálcsőben lévő higanyfelület potentialját változtatja meg, csak ezt a higanyfelületet polarizálja. Aszerint, amint a hajszálcsőben lévő higanyt kathodosan vagy anodosan polarizáljuk, a felületi feszültség értéke nő, vagy csökken; a meniscus ennek megfelelően lefelé, vagy felfelé mozdul el. Az elmozdulást oculárskálás mikroskoppal észleljük; kellő nagyítású mikroskopot és szűk hajszálcövet használva, 0,0001 voltnyi potentialkülönbséget ily módon könnyen felismerhetünk.

Használaton kívül a nagy és kicsiny higanyfelületnek, hogy potentialjuk egyenlő legyen, vezető összeköttetésben kell lenniök, ezért az elektrometerhez olyan kapcsolót használunk, mely ez összekötő vezetékét csak a mérést közvetlenül megelőző pillanatban szakítja meg és a mérendő elektromotoros erőt egyben bekapcsolja. Az elektrometer szorító-

csavarjait i és i_1 szorítókkal (142. rajz), a vizsgálandó áramkört i_1 és i_2 szorítókkal kötjük össze; a kapcsoló rendes helyzetében i és i_1 össze van kötve, z gomb lenyomásakor ez áramkör i_1 -nél megszakad és az elektrometer a vizsgálandó áramkörbe kapcsolódik. Az eszköz használatakor ügyelni kell továbbá arra is, hogy a hajszálcsőben levő higanymeniscust néhány század voltnál nagyobb mértékben anodosan ne polarizáljuk, mert különben a meniscus mozdulatlaná válik; a kathodos polarisatio csak 1 voltot felül ártalmas, mert hydrogenbuborék képződéséhez vezet, mely a meniscus mozgékonyosságát szintén csökkenti. Ha a meniscus mozgékonyága nem kielégítő, akkor az eszköz helyzetének megfelelő változtatásával a hajszálcsőből 1—2 csepp higanyt kifolyatunk és így új, tiszta higanyfelületről gondoskodunk.

Feszültségkülönbségek mérése. Általános tudnivalók. Galvánelemek elektromotoros ereje. A galvánelem termelte elektromos energia az elemben végbemenő folyamat szabad energiájából származik.¹ Hogy e folyamat elektromos energia termelésére alkalmas legyen, szükséges, hogy elektromos töltések kicserélődésével járó részletfolyamatokra legyen felbontható. E részletfolyamatok az elem elektrodjain mennek végbe és az elektrod és a környező elektrolyt határfelületén potentialkülönbséget idéznek elő. Különböző elektrolyteket tartalmazó elemekben e különböző elektrolytek határfelületén is keletkeznek potentialkülönbségek, amelyek az ionok különböző mozgékonyására vezethetők vissza; ez ú. n. diffúziós potentialok az előbb említettekhez képest kicsiny értékűek. Végül abban az esetben, ha a két elektrod fémje különböző, az elem áramkörének

¹ Egy folyamat szabad energiáját azzal a mechanikai munkával mérhetjük, melyet az illető folyamat megfordítható lefolyáskor termelhet. Ha az áramot termelő folyamat valamely megfordítható kémiai reactio, pl.



akkor az $[A]$, $[B]$ stb. koncentrációjú kezdeti anyagoknak $[C]$, $[D]$ stb. koncentrációjú végső termékeké alakulásakor T hőmérsékleten a szabad energia csökkenése:

$$L = RT \left(1 \frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}{[C]^\gamma [D]^\delta \dots} - 1 K \right),$$

hol l a természetes logaritmust, K pedig a reactio egyensúlyi állandóját, vagyis az egyensúlyi koncentrációknak az első logaritmus alattival analog függvényét jelenti. Minthogy minden folyamat a thermodynamika II. főtétele értelmében önként csak a szabad energia csökkenése irányában megy végbe, ennél fogva az, hogy az elem működése közben a reactio a felső vagy az alsó nyíl irányában folyik-e le, az L előjelétől függ; ha ez pozitív, akkor a reactio iránya a felső, ellenkező esetben az alsó nyílra felel meg. Ha az elemben áramtermelés közben nem kémiai változás, hanem, mint a koncentrációs elemekben, csupán koncentrációváltozás megy végbe, pl. egy anyag koncentrációja T hőmérsékleten C -ről c -re csökken, akkor e folyamat szabad energiája $L = RT \ln \frac{C}{c}$.

akár közvetlen, akár más fém közbeiktatásával való zárásakor — ami minden mérő eljárásnál elkerülhetetlen — e fémek között is jön létre potentialkülönbség; ennek az értékét szabatosan nem mérhetjük ugyan, azonban valószínű, hogy a diffúziós potentialokhoz képest is kicsiny értékű, miért is azt a felsorolt potentialkülönbségek mellett elhanyagolhatjuk. Az elem elektromotoros ereje e potentialkülönbségekből additív módon tevődik össze, úgy, hogy ha az elem skémáját $A | X_1 | X_2 | B$ -vel jelöljük, hol A és B az elektrodokat, X_1 , X_2 az elektrodok közé iktatott elektrolyteket jelentik, az elem elektromotoros ereje

$$\pi_{A, B} = A | X_1 + X_1 | X_2 + X_2 | B.$$

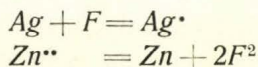
Az egyes potentialkülönbségek e jelölismódjánál a sorrend lényeges; az illető symbolum előjelével ugyanis az első helyen álló vezető elektromos töltését fejezzük ki. Ha ennél fogva pl. $A | X_1$ számértéke + előjelű, akkor ez azt jelenti, hogy A elektrod az X_1 elektrolyttal szemben pozitív töltésű, úgy, hogy a sorrend fölcserélésekor az előjelet is meg kell változtatnunk, azaz $A | X_1$ helyébe $-X_1 | A$ -t kell írunk. Ha az $X_1 | X_2$ potentialkülönbségtől eltekintünk, vagy ha azt az alább leírandó módon kísérletileg kiküszöböltük, akkor eszerint

$$\pi_{A, B} = A | X_1 + X_2 | B = A | X_1 - B | X_2;$$

az elem elektromotoros ereje tehát a két elektrod potentialjának különbségével egyenlő, értvén az elektrod potentialja alatt az elektrod és az elektrolyt (és nem az elektrolyt és az elektrod) között fennálló potentialkülönbséget. Az elem elektromotoros erejének előjele is az A, B sorrendtől függ; ha $\pi_{A, B}$ számértéke + előjelű, akkor A elektrod az elem pozitív, B elektrod annak negatív sarka, az áram tehát a működő elem külső vezetékében A -tól B felé halad.

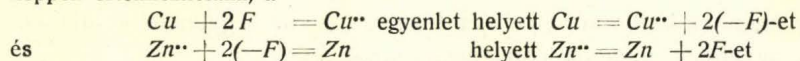
Az elektrodokon lehetséges és töltések kicserélődésével járó folyamatok fontosabbjai a következők:

a) Az elektrod fémjének átváltozása ionná,¹ vagy ionok átváltozása elektromosan semleges fémmé:



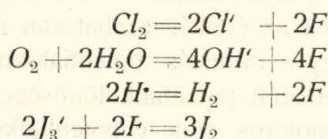
¹ A kationok elektromos töltését a képlet mellé irt pontokkal, az anionokét vonással szokás jelölni; $F = 96500$ coulomb.

² Az elektromos töltések megváltozásával járó minden folyamatot kétféleképpen értelmezhetünk, a

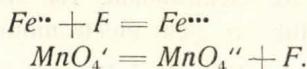


is írhatunk. Pozitív töltések fölvétele ennél fogva negatív töltések leadásával, negatív töltések felvétele pedig pozitív töltések leadásával egyértelmű. A fent közölt példákban a reakciókat mind pozitív töltések fölvételével, illetőleg leadásával értelmezzük.

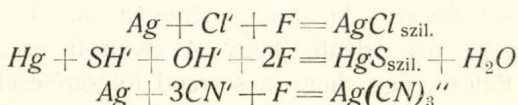
b) Nemfém elem átváltozása ionokká, vagy ionok átváltozása nemfém elemmé:



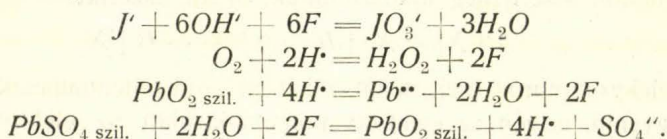
c) Változó vegyértékű ionok kölcsönös átváltozása:



d) Az elektrod fémjének és az elektrolyt anionjának nehezen oldható vagy complex vegyületté egyesülése, illetőleg ezeknek az előbbiekre való szétbomlása:



e) Ionok között, vagy ionok és nem dissociált vegyületek között végbemenő folyamatok:



Az a) és d) alatt felsorolt reakcióknál a töltések kicserélődését maga az illető reakcióban szereplő fém közvetíti; a b), c) és e) alatt felsoroltak esetében indifferens fémes vezetőt, pl. platinát, aranyat vagy szenet (retortaszén, grafit) kell az elektrod anyagául alkalmaznunk. A reakcióban szereplő töltést az elektrod szolgáltatja, illetőleg veszi át az elektrolyttól és továbbítja az elem működésekor annak külső vezetékében, miáltal a másik elektrodon is egyenértékű elektromosság kicserélődése válik lehetségessé. Az elem termelte elektromos energia értéke az elem elektromotoros erejének és a mozgásba hozott elektromosságmenységnek a szorzatával egyenlő, n egyenértéknek megfelelő töltés kicserélésekor tehát $nF \cdot \pi$. Ez az energiamennyiség, ha az elektrodokon végbemenő folyamatok megfordíthatók, az elemben lefolyó reakció szabad energiájával fejezhető ki, azaz

$$nF\pi = RT \left(1 \frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}{[C]^\gamma [D]^\delta \dots} - 1K \right);$$

az ilyen elem elektromotoros erejét tehát a reakció egyensúlyi állandójából és az egyes anyagok koncentrációjából a

$$\pi = \frac{RT}{nF} \left(1 \frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}{[C]^\gamma [D]^\delta \dots} - 1K \right)$$

egyenlettel kiszámíthatjuk és viszont az elem elektromotoros erejének mérése alapján az illető reactio egyensúlyi állandóját határozhatjuk meg,

Ha az elektromotoros erő értékét voltokban akarjuk megkapni, akkor az R állandót elektromos energia egységeiben, volt-coulombokban kell kifejeznünk. Az R értéke hőegységekben 1·985 cal. (77. l.), viszont 1 volt-coulomb = 0·2388 cal. (217. l.), ebből

$$R = \frac{1\cdot985}{0\cdot2388} = 8\cdot313 \text{ volt-coulomb.}$$

Mintthogy továbbá a természetes logaritmus a Brigg-félének 0·4343-adrésze és $F = 96500$ coulomb, ez értékek helyettesítésekor lesz

$$\pi = \frac{8\cdot313 T}{0\cdot4343 \cdot n \cdot 96500} \left(\log \frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}{[C]^\gamma [D]^\delta \dots} - \log K \right), \text{ vagy}$$

$$\pi = \frac{0\cdot0001983 T}{n} \left(\log \frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}{[C]^\gamma [D]^\delta \dots} - \log K \right).$$

Közelítő számításoknál 0·0001983 helyett 0·0002-t is írhatunk; ha továbbá e képletet közönséges, azaz $18^\circ C$, vagyis $T = 273\cdot09 + 18 = 291\cdot09^\circ$ abs. hőmérsékletre vonatkoztatjuk, akkor $0\cdot0001983 T = 0\cdot05773$, vagy kikerekítve 0·058, úgy, hogy ebben az esetben

$$\pi = \frac{0\cdot058}{n} \left(\log \frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}{[C]^\gamma [D]^\delta \dots} - \log K \right).$$

Megfordítható elem az olyan, miután benne áramtermeléskor bizonyos változások bekövetkeztek, az eközben mozgásba hozott elektromosságmennyiségnek ellenkező irányban való átvezetésekor ismét az eredeti állapotba tér vissza.¹ Az ilyen elem elektrodjait is megfordíthatóknak mondjuk, mert az említett kriteriumnak a megfordítható elem egyes elektrodjai is megfelelnek. Saját sójának oldatába mártott fém *a kationra nézve megfordítható* elektrodot alkot; az ilyen elektrodon az *a)* alatt felsorolt folyamatok mehetnek végbe; az áram irányától függően a fém vagy a fémionok koncentrációjának növekedése közben főloldódik, vagy a fémionok koncentrációjának csökkenése közben az oldatból kiválik. Nagyon pozitív vagy nagyon kevésbé pozitív fémek saját sóik oldatával nem alkotnak megfordítható elektrodot; a $Mg | MgSO_4$ elektrodon pl. a magnesium magnesium-ionok alakjában oldódhatik ugyan, ellentétes irányú áram hatására azonban nem a magnesium-ionok, hanem az oldatban lévő hydrogen-ionok vesztek el töltésüket és válnak szabaddá hydrogen-gáz alakjában. Platina- vagy aranyelektrodon viszont az oldatból a fém felé haladó áram a platina-, illetőleg arany-só oldatából

¹ A különböző elektrolytek határfelületén beálló és áramot nem termelő diffúziós folyamattól eltekintünk.

fémplatinát, illetőleg aranyat választ le, azonban az áram irányának megváltoztatásakor nem a fém oldódik föl, hanem felületén oxygen vagy chlor fejlődik.

Az *anionra nézve megfordítható* elektrod pl. a chlor-elektrod; az elektrolyt ebben az esetben valamely chloridnak, pl. natriumchloridnak vagy sósavnak chlor (Cl_2) is tartalmazó oldata, amelybe elektrodul platinalemezt helyezünk. Különleges módon viselkedik az olyan fém-elektrod, amelyet az elektrod fémjének egy nehezen oldható sójával borítunk és olyan elektrolyt oldatával öntünk le, amely a nehezen oldható sóval közös aniont tartalmaz. Ha pl. ezüstchloriddal borított ezüst-elektrodra natriumchloridoldatot öntünk, akkor ez oldatban az ezüst-ionconcentrációnak egészen határozott, az $[Ag^+][Cl^-] = \text{const.}$ ionszorzat és az oldat chlorionconcentrációja által megszabott érték felel meg és ez az érték addig, míg szilárd ezüstchlorid van jelen és az oldat chloriontartalma is ugyanaz, állandó. Ez elektrodon az ezüst, mint a kationra nézve megfordítható más elektrodon, ezüstion alakjában föloldódhatik ugyan, de a képződött ezüstionok a natriumchloridból származó chlorionokkal szilárd ezüstchlorid alakjában nyomban kicsapódnak és az ezüstionok koncentrációja csak abban az arányban növekedhetik, amely arányban a chlorionok koncentrációja az oldatba jutott ezüstionokkal való egyesülés folytán megcsökkent, a chlorionok nagy absolut koncentrációja esetén tehát esetleg csak elenyésző mértékben. Viszont, ha az ezüstionok az ellenkező irányú áram hatására fémezüstté változnak át, akkor azok koncentrációja a szilárd ezüstchlorid egyenértékű részének oldódása és dissociációja útján újra az eredeti értékre emelkedik, illetőleg az eredeti érték mögött csak annyiban marad el, amennyiben az oldódó ezüstchloridból származó chlorionok az oldat nagy absolut chlorionconcentrációját kis mértékben emelik. A szilárd ezüstchlorid jelenléte tehát (nagyobb chlorionconcentrációval egyetemben) az ezüstionok koncentrációjának nagyobb fokú változását és ezzel az ezüstelektrod jelentékenyebb polarizációját megakadályozza, miért is az ilyen nehezen oldható sókat *depolarisatoroknak* is nevezik. A leirt elektrodot azonban nemcsak a kationra, hanem az anionra nézve megfordítható elektrodnak is tekinthetjük, amennyiben a leirt folyamatok elseje, t. i. a fémezüstnek ezüstionokká változása az oldat chlorionconcentrációjának az áthaladt elektromosság mennyiséggel egyenértékű csökkenésével, az ellentétes folyamat, az ezüstionok átváltozása fémezüstté, a chlorionconcentratio egyenértékű növekedésével jár. Az ilyen, az anionra nézve is megfordítható elektrodot *Nernst másodfajú elektrod*nak nevezte el.¹ Ezekkel szemben

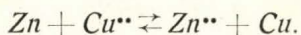
¹ Kétféle depolarisatorral borított, az elektrod fémjétől különböző kationokra nézve megfordítható ú. n. harmadfajú elektrodokra vonatkozólag I. Stähler, Arbeitsmethoden, III., II., 843. l.

az előzőekben ismertetett, csak egyfajta ionra nézve megfordítható elektrodokat *elsőfajú*aknak is szokás nevezni.

Az elektrodokon végbemenő folyamatokat általánosságban oxydatiós vagy reductiós folyamatoknak is tekinthetjük. Elektrochemiai szempontból minden folyamatot, mely positiv töltés felvételével jár, oxydatiónak, minden, positiv töltés leadásával járó folyamatot pedig reductiónak mondunk. A Daniell-féle elemben $Zn | ZnSO_4 | CuSO_4 | Cu$ pl. a cink positiv töltések fölvételével földoldódik (oxydálódik), a rézionok pedig positiv töltések leadásával fémes rézzé alakulnak (reducálódnak); e folyamatok következménye, hogy az áram iránya az elemben a nyílnek megfelelő, az elemen kívül pedig a réztől a cink felé halad, vagyis, hogy a cink az elem negativ, a réz annak positiv sarkát alkotja. Minden elemben a negativ elektrodon oxydatio, a positiv elektrodon reductio megy végbe; minthogy a rézionok reductióját a cink oldódása idézi elő, a cinkelektrodot, általánosságban az elem negativ elektrodját, reducáló elektrodnak, a positiv elektrodot pedig oxydáló elektrodnak nevezzük. A viszonylagos oxydáló vagy reducáló hatást tehát az illető anyagokból álló megfordítható elektrodok töltésének az előjeléből állapíthatjuk meg.

Főntebb (249. l.) láttuk, hogy chemiai reakciók egyensúlyi állapotját abban az esetben, ha az illető reactio megfordítható elemben megy végbe, ez elem elektromotoros erejéből kiszámíthatjuk. A következőekben néhány példán, a számítás részletezése nélkül bemutatjuk, hogyan lehet a vizsgálendő reactiót az előzőekben ismertetett megfordítható elektrodok felhasználásával elektromos energiának megfordítható termelésére értékesíteni.

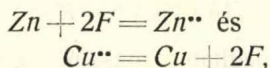
a) Ha rézsulfat oldatába fémczinket mártunk, akkor a következő reactio megy végbe:



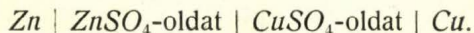
E reactio egyensúlyi állandója:¹

$$\frac{[Cu^{**}]}{[Zn^{**}]} = K;$$

meghatározására a reactiót részletfolyamatokra bontjuk fel, amelyek megfordítható elektrodok szerkesztésére alkalmasak. E részletfolyamatok a jelen esetben:



a nekik megfelelő elem pedig:



¹ Az egyensúlyi állandó kifejezésében előforduló *egyensúlyi* koncentrációkat e példákban *álló* betűkkel, az elem összeállítására használt oldatokét *dült* betűkkel jelöljük. Az elem elektromotoros erejét abban az esetben, ha a reactioegyenletet az elemben tényleg végbemenő folyamatnak megfelelően, tehát az elem működésekor keletkező termékeket az egyenlet jobb oldalára írjuk, + előjelűnek vesszük, mert a szabad energia csökkenése ($nF\pi$) ilyenkor positiv.

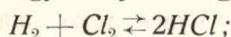
A részletfolyamatok egyenleteinek összege úgy ebben, mint a következő példákban az eredeti reactioegyenletet adja.

Az elem elektromotoros ereje:

$$\pi = \frac{RT}{2F} \left(1 \frac{[Cu^{**}]}{[Zn^{**}]} - 1 K \right),$$

hol $[Cu^{**}]$ és $[Zn^{**}]$ a rézsulfat-, illetőleg cinksulfatoldatban foglalt réz-, illetőleg cinkionok koncentrációját jelentik.

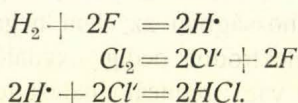
b) A sósav dissociatioegyensúlyának egyenlete:



a dissociatioállandó értéke:

$$\frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2} = K.$$

Ennek meghatározására a reakciót a következő szakaszokra bontjuk:



E folyamatok közül az első a hidrogenelektrodon $Pt | H_2, H^*$, a második a chlorelektrodon $Pt | Cl_2, Cl'$, a harmadik az oldatban, elektromos energia termelése nélkül megy végbe, ha a következő összetételű elemet használjuk:

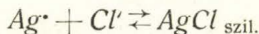
$Pt | H_2$ -gáz, H_2 -gázzal telített HCl -oldat $| Cl_2$ -gázzal telített HCl -oldat, Cl_2 -gáz $| Pt$.

A sósavoldat koncentrációját a két elektrodon egyenlően választjuk; a

$$\pi = \frac{RT}{2F} \left(1 \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2} - 1 K \right)$$

egyenletben $[H_2]$, $[Cl_2]$ és $[HCl]$ az oldatokkal egyensúlyban lévő hidrogen-, chlor- és sósavgáz koncentrációját jelentik.

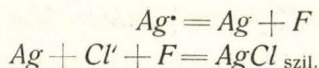
c) Az ezüstchlorid oldékonysági szorzata az



egyensúlynak megfelelő egyensúlyi állandó, azaz

$$[Ag^*][Cl'] = K.$$

Hogy ennek az értékét meghatározhassuk, a reactioegyenletet a következő részletfolyamatokból tesszük össze:



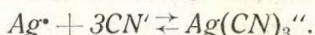
Az első részletfolyamat elsőfajú ezüstelektroddal $Ag | Ag^*$, a második másodfajú ezüstelektroddal $Ag | AgCl_{szil.}$, Cl' valósítható meg pl. a következő módon összeállított elemben:

$Ag \mid AgNO_3\text{-oldat} \mid KNO_3\text{-oldat}^1 \mid NaCl\text{-oldat, } AgCl_{szil.} \mid Ag.$
Az elem elektromotoros ereje:

$$\pi = \frac{RT}{F} \left(1 \frac{[Ag^+][Cl^-]}{K} - 1 \right),$$

hol $[Ag^+]$ az ezüstnitrátoldatban lévő ezüstionok, $[Cl^-]$ a natriumchlorid-oldatban lévő chlorionok koncentrációja.

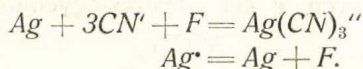
d) Az ezüstionok a cyanionokkal $Ag(CN)_3^{''}$ összetételű complex anionokká egyesülnek a következő megfordítható reactio értelmében:



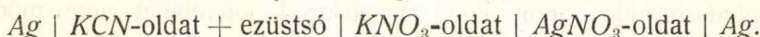
E complex ion képződésének az egyensúlyi állandója:

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^3}{[Ag(CN)_3^{''}]} = K.$$

A részletfolyamatok, amelyekre a reactiót ez állandó meghatározása céljából felbonthatjuk, a következők:



Az első részletfolyamatnak olyan ezüstelektrod felel meg, mely $Ag(CN)_3^{''}$ -ionokat és CN^- -ionokat tartalmazó oldattal érintkezik, a második ezüstnitrátoldattal érintkező ezüstelektrodon mehet végbe. Az $Ag(CN)_3^{''}$ - és CN^- -ionokat tartalmazó oldatot pl. oly módon állíthatjuk elő, hogy 0.1 n. kaliumcyanidoldathoz aránylag kevés, de ismert mennyiségű ezüstöt adunk. Minthogy a complex $Ag(CN)_3^{''}$ -ion, különösen kaliumcyanid fölöslegében, csak nagyon kevésbé disszociál, lényegesebb hiba elkövetése nélkül a hozzáadott ezüstös egész ezüsttartalmát a complex $Ag(CN)_3^{''}$ -ion alakjában tételezhetjük föl az oldatban, mely esetben a kaliumcyanid változatlan részéből származó CN^- -ionok koncentrációja is ismeretes. Az összeállítandó elem skémája ennél fogva a következő:



Az elem elektromotoros ereje

$$\pi = \frac{RT}{F} \left(1 \frac{[Ag^+][CN^-]^3}{[Ag(CN)_3^{''}]} - 1 \right),$$

hol $[Ag^+]$ az ezüstnitrátoldatban foglalt Ag^+ -ionok, $[CN^-]$ és $[Ag(CN)_3^{''}]$, a kaliumcyanidos oldatban levő CN^- -, illetőleg $Ag(CN)_3^{''}$ -ionok koncentrációja.

Az eddigiekben ismertetett elemek mindegyikében az elem működésekor chemiai folyamat megy végbe, ezért azokat *chemiai elemeknek*

¹ A kaliumnitrátoldatot azért kell közbeiktatni, hogy az ezüstnitrátoldat és a natriumchloridoldat közvetlen érintkezésekor beálló csapadékképződés megakadályoztassék. Ez oldat közbeiktatása csak jelentéktelen és számítás útján kiküszöbölhető diffúzióspotentialt hoz létre.

is nevezik. Vannak azonban olyanok is, amelyek nem kémiai, hanem fizikai folyamat szabad energiájából termelik az elektromos energiát. Ilyen elemek azok, amelyeknek elektrodjai kémiaiilag azonosak, de a potenciált meghatározó anyagok koncentrációi különbözők, mint pl. az $Ag | 0.1 n. AgNO_3$ -oldat $| 0.01 n. AgNO_3$ -oldat $| Ag$ összetételű elem. Ha ez elem áramkörét zárjuk, akkor az ezüst a hígabb oldatban ezüstion alakjában oldatba megy, a töményebb oldatból pedig egyenértékű mennyiségű ezüstion fém-ezüst alakjában kicsapódik és ez a folyamat mindaddig tart, míg a két oldat koncentrációja egyenlővé nem vált. Minthogy az ilyen elemekben végbemenő folyamat kizárólag bizonyos koncentrációkülönbségek kiegyenlítésében áll, *concentratioelemek*nek is nevezzük azokat. A maximális munka, melyet egy g -atom ezüstionnak a töményebb, c_1 koncentrációjú oldatból a hígabb, c_2 koncentrációjú oldatba jutása termelhet,¹ vagyis e folyamat szabad energiája $RT \ln \frac{c_1}{c_2}$, a termelt elektromos energia pedig $F\pi$ lévén, e két kifejezés egyenlőségéből következik:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

általánosságban pedig n vegyértékű ionok esetében:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2},^2$$

illetőleg $\frac{RT}{nF}$ értékének helyettesítésekor és közönséges logaritmust írva:

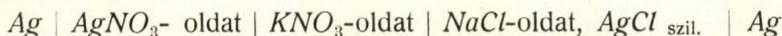
$$\pi = \frac{0.0002 T}{n} \log \frac{c_1}{c_2}.$$

A koncentrációs elemek gyakorlati jelentősége abban áll, hogy segítségükkel ismeretlen ionkoncentrációkat határozhatunk meg és pedig, ami a módszert különösen értékesé teszi, olyan oldatokban is, amelyek a meghatározandó ionon kívül az elektrod potentialját nem módosító tetszésszerűen más anyagokat tartalmaznak. Az eljárás, minthogy az elektromotoros erő a concentratio logaritmusával arányos, nem nagyon érzékeny ugyan, azonban igen kis ionkoncentrációk esetén nemcsak minden más módszernél pontosabb eredményeket ad, hanem idegen elektrolytek jelenlétében, amikor pl. a vezetőképesség mérésén alapuló concentratiomeghatározást nem alkalmazhatjuk, az egyetlen használható eljárás is. Ez okból pl. nehezen oldható csapadékok oldékonyságát,

¹ Egy g -atom ezüstion eltűnését a töményebb oldatból és ugyanannyi ezüstion keletkezését a hígabb oldatban úgy értelmezhetjük, mintha ennek az ezüstionmennyiségnek a koncentrációja c_1 -ről c_2 -re csökkent volna.

² E képlet és az összes előző képletek is csak abban az esetben érvényesek, ha a két oldat között fennálló diffúziós potentialt az alább ismertetendő módon számítással vagy kísérletileg kiküszöböltük.

vagy complex ionok dissociatioállandóját többnyire koncentrációs elemek segítségével határozzuk meg. A 252. és 253. lapon *c)* és *d)* alatt bemutatott példák olyan elemekre vonatkoznak, amelyeket koncentrációs elemeknek is tekinthetünk. Mindkét elektrodjuk ugyanis ezüstelektrod, amelynek potentialját tehát közvetlenül az elektroddal érintkező oldatok ezüstion-tartalma és csak közvetve más ionoknak ezzel összefüggő koncentrációja szabja meg. Így pl. az



elem elektromotoros ereje, ha az elemet koncentrációs elemnek tekintjük és az ezüstnitrátoldat ezüstionkoncentrációját, úgy, mint a 253. lapon, $[Ag^*]$ -vel, az ezüstchloriddal telített natriumchloridoldat ezüstionkoncentrációját pedig $[Ag^*]$ -vel jelöljük, a következő:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^*]}{[Ag^*]'}$$

míg a 253. lapon talált érték:

$$\pi = \frac{RT}{F} (1 [Ag^*] [Cl'] - 1 K)$$

vagy

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^*] [Cl']}{K}$$

Hogy az utóbbi kifejezés az előbbivel azonos, azonnal kitűnik, ha tekintetbe vesszük, hogy az ezüstchloriddal telített natriumchloridoldatban az

$$[Ag^*] [Cl'] = K$$

összefüggésnek kell fennállania, amiből $[Ag^*]$ értékét kiszámítva és az első egyenletbe helyettesítve, az utóbbi egyenlet adódik.

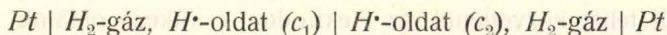
Az elem elektromotoros erejéből, az ezüstnitrátoldat ezüstionkoncentrációjából és a natriumchloridoldat chlorionkoncentrációjából¹ az oldékonysági szorzat (K) értékét kiszámíthatjuk; ez utóbbinak négyzetgyöke adja az ezüstchlorid oldékonyságát.²

Különösen fontos sok esetben, pl. physiologiai folyadékokban, a

¹ Éppen azért, mert a csapadékkal telített oldat chlorionkoncentrációját ismerünk kell, választjuk oldott elektrolytnak a natriumchloridot, nem pedig más, közös iont nem tartalmazó elektrolytet, pl. natriumnitrátot (tisztá vizet használva, az elem belső ellenállásának nagy értéke a mérést megnehezítené, vagy lehetetlenné tenné). Natriumnitrátoldat használatakor ugyanis a chlorionok koncentrációja, amely vizes oldatban rendes körülmények között \sqrt{K} (l. a következő jegyzetet), az elektrod közvetlen szomszédságában teljesen bizonytalan volna, mert rendkívül kicsiny absolut értékénél fogva az elektromotoros erő mérésekor elkerülhetetlen legkisebb fokú polarisatio is viszonylag nagy mértékben változtatná meg.

² Ezüstchloriddal telített tiszta vizes oldatban a teljesen dissociálnak tekinthető ezüstchlorid ionjainak koncentrációja egyenlő, a kettő szorzata pedig K , úgy, hogy az ezüstionok koncentrációja és így magának az ezüstchloridnak a koncentrációja is \sqrt{K} -val egyenlő.

hydrogenionok koncentrációjának az ismerete. A hydrogenionok koncentrációját és a vizes oldatokban fönálló $[H^+][OH^-] = \text{const.}$ összefüggésnél fogva a hydroxylionokét is hydrogenelektrodokból álló koncentrációs elemmel mérhetjük. A



elem elektromotoros ereje, ha a hydrogengáz nyomása mindkét elektrodon egyenlő és a diffúziós potentialt kiküszöböltük, csak a hydrogenionok koncentrációjának viszonyától függ és pedig

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{c_1}{c_2};$$

az elem elektromotoros erejéből és az egyik oldat ismert hydrogenionkoncentrációjából tehát a másik oldat ismeretlen hydrogenionkoncentrációját kiszámíthatjuk. Ha egyik elektrolytnek ismert koncentrációjú savat, másikkal ismert koncentrációjú lúgot használunk, akkor így a lúg oldatában foglalt hydrogenionok koncentrációját meghatározhatjuk és minthogy viszont a lúg oldatában a hydroxylionok koncentrációja is ismeretes, ezzel az eljárással a $[H^+][OH^-]$ ionszorzatnak, vagyis a víz dissociatio-állandójának az értékét is megállapíthatjuk.

A koncentrációs (és általában minden) elem elektromotoros ereje a potentialt meghatározó ion koncentrációjának logaritmikus függvénye lévén, a koncentrációnak mértani sor szerint való változásakor az elektromotoros erő számtani sor szerint változik, vagyis egyenlő *viszonylagos* koncentriováltozásnak a potential egyenlő *növekedése*, illetőleg *csökkenése* felel meg. Ebből érthető, hogy az egyik oldat koncentrációjának csökkentésekor kezdetben, mikor nagy koncentriováltozás is *viszonylag* még keveset tesz ki, az elektromotoros erő csak lassan, a koncentriofokozatos csökkentésekor azonban mindgyorsabban változik. A hydrogenelektrodokból álló koncentrációs elem elektromotoros erejének 18 C⁰-ra érvényes kifejezéséből

$$\pi = 0.058 \log \frac{c_1}{c_2}$$

pl. látjuk, hogy c_2 értékének 0.1 c_2 -re (vagyis 0.9 c_2 -vel) való csökkentésekor π értéke 0.058 voltal növekedik; ha e koncentriót újból tizedrészre, vagyis 0.01 c_2 -re csökkentjük, akkor π értéke ismét ugyanazzal az értékkel, t. i. 0.058 voltal emelkedik, noha ez a változás most csak 0.09 c_2 abszolút koncentriováltozásnak felel meg. A hydrogenionok koncentrációját pl. lúg hozzáadásával csökkenthetjük; a telítéshez szükséges lúgmenyiség 90%-ának hozzáadása az elmondottak szerint π értékét 0.058 voltal, 99%-o hozzáadása 2×0.058 voltal, 99.9%-o hozzáadása 3×0.058 voltal emeli. A még hátralevő 0.1%-o sav telítésekor az elem elektromotoros ereje oly gyorsan nő, hogy a grafikus

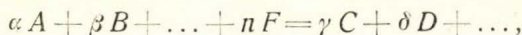
ábrázolásakor a telítés bekövetkezése a görbe (abscissa a hozzáadott lúgmennyiség, ordinata az elektromotoros erő) hirtelen emelkedésében nyilvánul. Hasonló módon nyilvánul pl. ezüstelektroddal érintkező ezüstnitrátoldat ezüstionconcentrációjának csökkentése nátriumchloridoldat hozzáadására. Az elektromotoros erőt ennél fogva titrálásakor indicatorul használhatjuk olyan esetekben, mikor más indicatort valamely okból, pl. az oldat színe miatt nem alkalmazhatunk.¹

A galvánelem termelte elektromos energia az áramtermelő folyamat összes energiaváltozásával (Q) a következő módon függ össze:

$$Q = 0.2388 n F (\pi - T \frac{d\pi}{dT});$$

ez egyenletben 0.2388 a watt-sec. hőegyenértéke, $\frac{d\pi}{dT}$ pedig az elem elektromotoros erejének hőmérsékleti együtthatója. Az elem elektromotoros erejének és hőmérsékleti együtthatójának az értékéből ennél fogva az elemben végbemenő folyamat reactionhőjét kiszámíthatjuk. Ez összefüggést egyrészt reactionhők közvetett meghatározására, másrészt annak ellenőrzésére használhatjuk, hogy az elem elektromotoros erejét csakugyan a föltételezett folyamat szabja-e meg.

Elektrodpotentialok. Mint az elem elektromotoros ereje és az áramtermelő folyamatban résztvevő anyagok koncentrációja között, úgy az elektrodpotential és az illető elektrodfolyamatban szereplő anyagok koncentrációja között is áll fönn összefüggés. Ha az elektrodfolyamat reactionegyenletének bal oldalára az oxydálódó, vagyis positiv töltések fölvételével átváltozó anyagokat, jobb oldalára az oxydatio termékeit írjuk:



akkor az elektrodpotentialját, vagyis az elektrodpotential és a vele érintkező elektrolyt között fennálló potentialkülönbséget (ϵ)

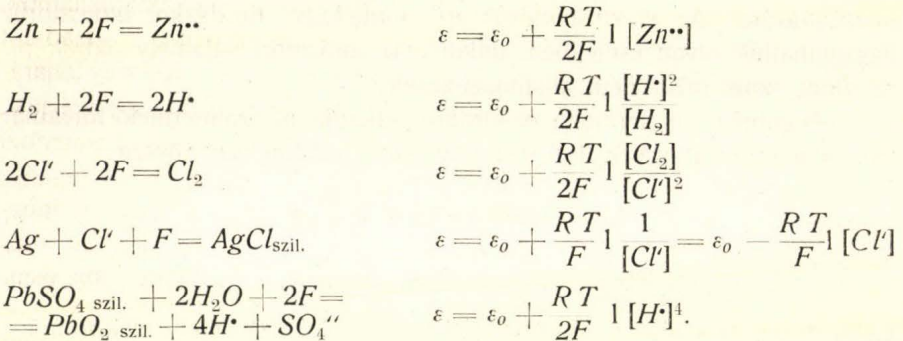
$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^\gamma [D]^\delta \dots}{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}$$

egyenlet fejezi ki, hol a zárójeles mennyiségek az illető anyagok koncentrációját jelentik, ϵ_0 pedig, úgy, mint az elektromotoros erő kifejezésében szereplő egyensúlyi állandó (K), az anyagok chemiai természetétől és a hőmérséklettől függő állandó. Az így értelmezett potential előjele az elektrodpotential (fém) töltésének felel meg.

Az ϵ_0 állandót az elektrodpotentialjának nevezzük; ez, mint az egyenletből közvetlenül kitűnik, az a potential, amely az elektrodfolyamatban szereplő anyagok egységnyi koncentrációjának megfelel. A

¹ Behrend, Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 482 (1893); Böttger, u. o. 24, 253 (1897); Crotono, Zeitschr. f. anorg. Chemie 24, 225 (1900).

logarithmus jele után következő kifejezésben, úgy, mint kémiai reakciók egyensúlyi állandójának kiszámításakor, csakis a változó koncentrációjú anyagok veendő figyelembe. Néhány elektrodolyomatra alkalmazva, az egyenlet alakja a következő:



Közönséges hőmérsékleten, amikor

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{[\text{C}]^\gamma [\text{D}]^\delta \dots}{[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots}$$

a potential a számlálóban előforduló valamely anyag, pl. C koncentrációjának a 10-szeres értékre emelésekor $\frac{0.058\gamma}{n}$ voltal növekedik (positívabb lesz), míg a nevezőben előforduló koncentrációnak, pl. A-nak ugyanolyan mértékű növelésekor a potential értéke $\frac{0.058\alpha}{n}$ voltal csökken (negatívabbá válik).

A felsorolt példák között vannak olyanok, mint pl. a hidrogén- és a chlorelektrod, amelyekben a potentialt meghatározó anyagok egyesei közönséges hőmérsékleten gázalakúak. Ezeknek az elektrodoknak a potentialját is közvetlenül az elektrolytban oldott hidrogengáz, illetőleg chlorgáz koncentrációja szabja meg, minthogy azonban az oldott gáz koncentrációja az oldat fölött lévő gázéval arányos, az oldott gáz koncentrációja helyébe magának a gáznak a koncentrációját is írhatjuk és a k arányossági tényezőnek megfelelő $\frac{RT}{nF}$ k tagot, mint állandót, ε_0 -val egyesíthetjük. Ugyanebből az okból, t. i. mert a gáz koncentrációja a gáz nyomásával arányos, a $[\text{H}_2]$ és $[\text{Cl}_2]$ kifejezésekkel az illető gázok nyomását is jelölhetjük. Mindezekben az esetekben azonban az ε_0 értéke is megfelelően értelmezendő; ha pl. $[\text{H}_2]$ a hidrogengáz nyomását jelenti, akkor a hidrogenelektrod normal potentialján azt a potentialt kell értenünk, amelyet 1 atm. nyomású hidrogengázzal és egységnyi koncentrációjú hydrogenionoldattal érintkező platinalamezen észlelünk. Az ε_0 értékében implicite bennfoglaltatik, éppen úgy, mint kémiai reakciók

egyensúlyi állandójának az értékében, az állandó koncentrációjú anyagok koncentrációja is; ilyenek a fenti példákban az elektrod fémje, a csapadékok alakjában jelenlévő anyagok és a víz.

Ha az elektrodpotentialt a potential kifejezésében szereplő koncentrációk valamely értékére vonatkozólag kísérletileg meghatározhatnók, akkor az illető elektrod normal potentialját is kiszámíthatnók. E feladatot azonban kielégítően megoldani ezideig nem sikerült. A szokásos eljárásokkal ugyanis mindig legalább két potentialkülönbség összegét mérjük; ha valamely különleges eljárással, pl. a felületi feszültség és a potential között fennálló összefüggés alapján, egyetlen elektrodra, pl. a higanyelektrodra vonatkozólag sikerülne a potential absolut értékét is meghatározni, akkor e feladat valamennyi elektrodra vonatkozólag is megvolna oldva. A higanyelektrod potentialját azonban ezzel az eljárással csak közelítőleg sikerült megállapítani; valószínű ugyanis, hogy a felületi feszültségre a potentialkülönbségen kívül adsorptiojelenségek is vannak befolyással, amelyeknek zavaró hatása ki nem küszöbölhető. Kalomellel telített n. kaliumchloridoldatban a higany potentialja (a fém és az oldat közötti potentialkülönbség) e módszerrel $+0.52$ és $+0.56$ volt között lévőknek adódott. Tekintettel ennek az értéknek a bizonytalanságára, Ostwald azt ajánlotta, hogy a kalomelektrod potentialja addig, míg azt szabatosan meghatározni nem sikerül, önkényesen 0.5600 voltnak fogadtassék el; Nernst ezzel szemben a hidrogenelektrod potentialját választja önkényesen és pedig az 1 atm. nyomású hidrogengáz potentialját hydrogenionokra nézve 1 n. oldattal szemben zérusnak tekinti. Ez utóbbi javaslatot a német Bunsen-társaság potentialbizottsága is elfogadta és a következőkben mi is ehhez a megállapodáshoz csatlakozunk. A hidrogenelektrodra, mint nulla-potentialra vonatkoztatott potential, amelyet a következőkben ε_h -val jelölünk, eszerint annak az elemnek az elektromotoros erejét jelenti, amelynek egyik elektrodja a kérdéses elektrod, másika pedig az említett hidrogenelektrod.¹ Az ε_h előjele ez elem elektromotoros erejének, tehát az első helyen említett elektrod töltésének az előjelével egyezik. A 10. táblázatban (l. a munka végén) néhány elektrod folyamat normal potentialját közöljük. A potential nullapontjának ez a választása, mint a táblázatból is kitünik, azzal az előnnyel jár, hogy a hidrogennél pozitívabb fémek a nálánál negatívabbaktól

¹ E megállapodással a hidrogenelektrod potentialját azon a hőmérsékleten tekintjük zérusnak, amelyen a mérést végeztük; minthogy a nullapotential emez értelmezése a hidrogenelektrod potentialjának a hőmérséklettel való változását nem veszi figyelembe, a különböző hőmérsékletekre vonatkozó adatok szigorúan véve össze nem hasonlíthatók. Ez eljárás indokolását l. Auerbach Die Potentiale der wichtigsten Bezugselektroden cz. értekezésében, Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 13 (1912). Ezzel szemben v. ö. Pfleiderer, Spannungsmessung, Stähler Arbeitsmethoden cz. munkájában, III., II., 857. l.

élesen elkülönülnek, amennyiben az előbbieket potentialja a hydrogenéhez képest negatív, az utóbbiaké pedig pozitív. Az elektrod annál reducálőbb hatású, minél negatívabb és viszont annál oxydálőbb, minél pozitívabb a potentialja.

Valamely elektrod potentialjának a meghatározására az elmondottak szerint úgy járunk el, hogy az illető elektrodból hydrogenelektroddal elemet alkotunk és ennek az elektromotoros erejét megmérjük. Ha a hydrogen-gáz nyomása (a mért gáznyomás, levonva ebből az oldat víz-tenszióját) éppen 1 atm. és az elektrolyt pl. 2 n. kénsav, amelyben a hydrogenionok koncentrációja igen közel 1 n., akkor a mért elektromotoros erő közvetlenül az ε_h értékét adja, más esetben a hydrogenelektrod potentialját az $\varepsilon = 0.0001983 T \log [H^+] - 0.0000991 T \log [H_2]$ képlettel (258. l.) ki kell számítani és a mért elektromotoros erőből levonni. Az oldatok határfelületén föllépő és főként a hydrogen-, illetőleg hydroxyliionoktól származó diffúziós potential csökkentésére a hydrogenelektrod elektrolytjének hydrogenionkoncentrációját czélszerűen a vizsgálandó elektrod oldatának hydrogenionkoncentrációjával egyezőnek választjuk. Semleges kémhatású oldatok esetén czélszerűbb a méréskor a hydrogenelektrodot kalomelektroddal helyettesíteni, amelynek a hydrogenelektrodra vonatkoztatott potentialja szabatosan ismeretes, nevezetesen 1 n. kaliumchloridoldat esetében

$$\begin{aligned} 25 \text{ C}^0\text{-on} &+ 0.285 \text{ volt} \\ 18 \text{ „} &+ 0.286 \text{ „} \\ 0 \text{ „} &+ 0.289 \text{ „} \end{aligned}$$

0.1 n. kaliumchloridoldatra pedig 0 és 30 C⁰ között a hőmérséklettől függetlenül +0.337 volt. Az elem elektromotoros ereje közvetlenül a kalomelektrodra vonatkoztatott potentialt adja, amelyet ε_c -vel jelölünk; ebből ε_h -t úgy kapjuk, hogy ε_c -hez a kalomelektroddal a hydrogenelektrodra vonatkoztatott potentialját hozzáadjuk. Ha tehát a kérdéses elektrodot pl. n. kaliumchloridoldatot tartalmazó kalomelektroddal kapcsoltuk elemmé, akkor a 25 C⁰-on mért elektromotoros erőből (ε_c) az elektrodnak hydrogenelektrodra vonatkoztatott potentialja (ε_h):

$$\varepsilon_h = \varepsilon_c + 0.285 \text{ volt.}$$

A normal potentialok ismerete alapján mindama folyamatoknak az egyensúlyi állandóját, amelyek az illető elektrodokból összeállított elemekben áramtermeléskor végbemennek, egyszerű számítással megkaphatjuk. A számításkor követendő eljárást a 251. és 252. lapon a) és c) alatt tárgyalt példákön mutatjuk be.

A $Zn + Cu^{**} \rightleftharpoons Zn^{**} + Cu$
folyamat egyensúlyi állandójának:

$$K = \frac{[Cu^{**}]}{[Zn^{**}]}$$

kiszámítására a zinkelektrod és a rézelektrod potentialjából indulunk ki. A zinkelektrod potentialja:

$$\varepsilon_{Zn | Zn^{2+}} = -0.76 + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}],$$

a rézelektrodé:

$$\varepsilon_{Cu | Cu^{2+}} = +0.34 + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}].$$

A Daniell-féle elem elektromotoros ereje:

$$\pi = \varepsilon_{Zn | Zn^{2+}} - \varepsilon_{Cu | Cu^{2+}} = -1.10 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]},$$

értéke a zinkionok és a rézionok koncentrációjától függ. Ha ez ionok koncentrációja az egyensúlynak megfelelő, akkor sem az elektrodokat alkotó anyagok közvetlen érintkezésekor, sem az elem rövidrezárásakor változás nem következhetik be, azaz az elem elektromotoros ereje ebben az esetben zérus. Az egyensúly föltétele ennél fogva, hogy

$$0 = -1.10 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

legyen. Közöséges hőmérsékleten (18 C⁰-on) eszerint

$$1.10 = 0.029 \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]},$$

amiből

$$\log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 37.9$$

és $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{37.9}$, illetőleg $\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = 10^{-37.9}$.

Az ezüstchlorid oldékonysági szorzatának, vagyis az

$$[Ag^+][Cl^-] = K$$

egyensúlyi állandónak a kiszámítására az

$Ag | AgNO_3$ -oldat $| KNO_3$ -oldat $| NaCl$ -oldat, $AgCl_{szil.} | Ag$ elemnek megfelelő elektrodpotentialok értékéből indulunk ki. Az $Ag | AgNO_3$ -oldat elektrod potentialja:

$$\varepsilon_{Ag | Ag^+} = +0.80 + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+],$$

az $Ag | Cl^-, AgCl_{szil.}$ elektrodé:

$$\varepsilon_{Ag | Cl^-, AgCl} = +0.22 - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-].$$

Az elem elektromotoros ereje:

$$\pi = \varepsilon_{Ag | Ag^+} - \varepsilon_{Ag | Cl^-, AgCl} = 0.58 + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+][Cl^-];$$

az egyensúly föltétele:

$$0 = 0.58 + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+][Cl^-],$$

amiből 18 C⁰-on

$$\log [Ag^+][Cl^-] = -\frac{0.58}{0.058} = -10$$

és

$$K = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}.$$

Folyadékpotentialok. Az előzőkben ismerttetett számításoknál mindenütt föltételeztük, hogy az elem elektromotoros ereje csupán az elektrodokon fennálló potentialkülönbségekből tevődik össze, vagyis hogy a különböző elektrolytek határfelületén észlelhető potentialkülönbségeket számítás útján vagy kísérletileg kiküszöböltük. A folyadékpotentialok kiszámítására azokat a képleteket használhatjuk, amelyeket Nernst¹ és Planck² a határfelületen végbemenő stationárius diffúziós folyamat, Henderson³ mechanikai elegyítés útján létesített átmeneti réteg esetére levezetett; az utóbbi képlet a mérés kísérleti föltételeinek jobban felel meg és a számításra is kényelmesebb. Henderson szerint tetszés szerinti elektrolyteket tartalmazó két oldat potentialkülönbsége:

$$\pi_{1,2} = \frac{\sum_2 \frac{l_k c}{m} - \sum_2 \frac{l_a c'}{m'} - \sum_1 \frac{l_k c}{m} + \sum_1 \frac{l_a c'}{m'}}{\sum_2 l_k c + \sum_2 l_a c' - \sum_1 l_k c - \sum_1 l_a c'} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_2 l_k c + \sum_2 l_a c'}{\sum_1 l_k c + \sum_1 l_a c'}$$

Az egyenletben l_k , c és m egy-egy kation, l_a , c' és m' egy-egy anion mozgékonyságát, koncentrációját (egyenértékben kifejezve) és vegyértékét jelenti, az összegezés valamennyi, az illető oldatban lévő kationra, illetőleg anionra kiterjesztendő és pedig a \sum_1 -gyel jelzett összegezés az első, a \sum_2 -vel jelzett a második oldatra vonatkozólag. A természetes logarithmust Brigg-félelvel helyettesíthetjük, ha $\frac{R}{F}$ értékét 0.0001983-nak, vagy kikerekítve 0.0002-nek választjuk. A két oldat átmeneti réteget Bjerrum⁴ szerint úgy állítjuk elő, hogy U-alakú cső alsó görbületébe a nagyobb fajsúlyú oldatnak egy részletét, majd a folyadék szintjéig tiszta tengeri homokot öntünk; azután az egyik szárba az egyik folyadékot, a másik szárba a másikat töltjük és pedig, hogy a folyadék eközben nagyobb mértékben el ne mozdulhasson, kisebb részletekben, azok beöntésekor a másik szár nyílását elzárva és mindig megfelelő mennyiségű homokot utána öntve, addig, míg végül az egyik szárban az egyik, a másik szárban a másik tiszta folyadék alkotja a felső réteget.

A számított folyadékpotentialt, helyes előjellel véve, az elem mért elektromotoros erejéből levonjuk.

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 129 (1889).

² Wied. Ann. 40, 561 (1890).

³ Zeitschr. f. phys. Chemie 59, 118 (1907); 63, 325 (1908) és Pflücker: Stähler, Arbeitsmethoden III, II, 863. l.

⁴ Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 58 és 389 (1911).

A diffúziós potentialt kísérleti úton is kiküszöbölhetjük. A legbiztosabb eljárás Bjerrum¹ szerint abban áll, hogy a két — hígnek föltételezett — oldat közé telített (3·5 n.), majd félig telített (1·75 n.) kaliumchloridoldatot iktatunk és az elem elektromotoros erejét mindkét esetben meghatározzuk. A kaliumchloridoldat közbeiktatása csökkenti a diffúziós potentialt és pedig annál jobban, minél töményebb az oldat; a két mérés különbsége, mint Bjerrum kimutatta, közelítőleg megfelel annak a diffúziós potentialnak, amely a telített kaliumchloridoldat alkalmazásakor még fennmarad és amelylyel a telített oldathoz tartozó elektromotoros erőt még javítani kell, hogy a diffúziós potentialtól közelítőleg mentes értéket megkapjuk. Ha pl. a félig telített kaliumchloridoldattal talált elektromotoros erő 0·4333, a telített oldatnak megfelelő 0·4305, akkor a diffúziós potentialtól mentes extrapolált érték 0·4277 volt. Ez eljárással 1 centivoltot lényegesebben meg nem haladó diffúziós potentialokat mintegy 0·5 millivoltnyi, nagyobbakat 1—2 millivoltnyi biztonsággal kiküszöbölhetünk. A potentialt csökkentő hatás a kalium- és chlorion közelítőleg egyenlő mozgékonyására vezethető vissza. Ha kémiai okból chloridot nem alkalmazhatunk, akkor Ostwald-Luther szerint a kaliumchloridoldatot 100 mol kaliumnitrátra 15 mol natriumnitrátot tartalmazó oldattal helyettesíthetjük.

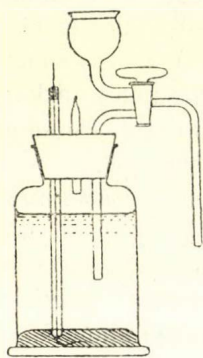
A diffúziós potential kiküszöbölésének másik, szintén csak híg elektrolytoldatok esetén alkalmazható módja abban áll, hogy a két oldatban valamely indifferens elektrolytet, pl. natriumnitrátot olyan mennyiségben oldunk, hogy annak mindkét oldatban egyenlő koncentrációja mellett az oldatokban lévő egyéb anyagok koncentrációi elhanyagolhatók legyenek, pl. annak csak századrészét tegyék ki.² Ez eljárásnak az előbb említettel szemben hátránya, hogy a hozzáadott elektrolyt esetleg az elektrodpotentialokat is megváltoztathatja, miért is amannál kevésbbé czélszerű.

Az elektrodok előállítása. A mérőelektrodul használatos *kalomel-elektrod* előállítására az alább leírandó elektrodedénybe tiszta, czélszerűen vacuumban desztillált higanyt öntünk, majd ezt a következő módon előállított péppel borítjuk. Árúbeli tiszta, poralakú kalomelt n., illetőleg 0·1 n. kaliumchloridoldattal és tiszta higanyval hevesen összerázunk mindaddig, míg a higany a kalomellel egynemű szürke péppé alakult. A pép leülepedése után az oldatot leöntjük és friss kaliumchloridoldattal az eljárást még 2—3-szor megismételjük. A pépből annyit viszünk az edénybe, hogy leülepedés után a higanyt kb. 1 cm magasságban borítsa

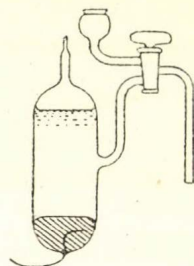
¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 53, 429 (1905); Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 58 és 389 (1911).

² Bugarszky, Math. és természettud. Értesítő 15, 38 (1897); Abegg u. Bose, Zeitschr. f. phys. Chemie 30, 545 (1899); Sackur, u. o. 39, 364 (1902).

és az edényt a pépről utolsónak leöntött oldattal, amelynek egy részét el is teszszük, csaknem teletöltjük. Elektrodedényül közönséges, 50—100 cm^3 -es porüveget használhatunk (143. rajz),¹ melyet kaucsukdugóval elzárunk; a higanyyal a contactust úgy létesítjük, hogy üvegcsövet, melybe platinadrótot forrasztottunk, annyira süllyesztünk az edénybe, hogy a kiálló drótvég teljesen a higany alá kerüljön. Az elvezető rézdrótot vagy előzőleg a platinadróthoz forrasztjuk,² vagy amalgamált végét (223. l.) az üvegcsőbe öntött néhány csepp higanyba mártjuk (l. a 145. rajz jobb oldalán) és felül pecsétviaszszal vagy piceinnel az üvegcsőbe ragasztjuk. Az oldatnak és a másik elektrod elektrolytjének az összekötésére való a dugóba erősített és kétfuratú csappal ellátott tölcseres hébercső; a tölcserbe ugyanabból az oldatból öntünk, amelyet az edény megtöltésére használtunk. E berendezés arra való, hogy a mérés után az összekötő csövet, melynek tartalma diffusio folytán esetleg szennyezetté vált,



143. rajz.



144. rajz.

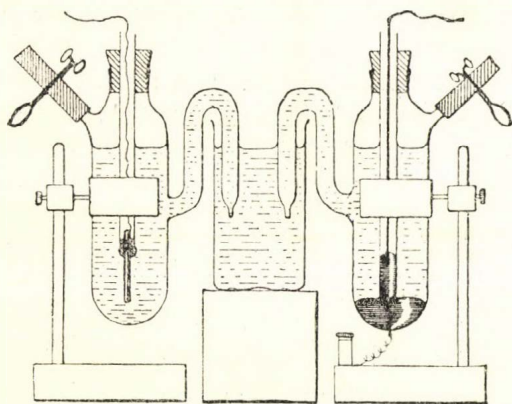
kényelmesen kiöblíthessük. Az elektrodedény ez alakjától nem különbözik lényegesen a 144. rajzon látható edény sem; ez utóbbinál a contactust közvetítő platinadrót közvetlenül az edénybe van forrasztva. A contactusnak ez az alakja csak abban az esetben czélszerű, ha az elektrodot nem a thermostatban használjuk, mert különben az elvezető drótot addig, ameddig a thermostat vizébe ér, üveg- vagy kaucsukcsővel, esetleg piceinnel gondosan szigetelni kell. A leirtaknál egyszerűbb, de kevésbé czélszerű alakot szemléltet a 145. rajz³ jobb oldala (a contactus két föl-

¹ Wilsmore, Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 685 (1904).

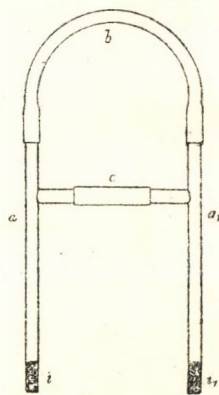
² Eczélből a rézdrót melegített végét boraxporba mártjuk, hogy abból valami reátapadjon, majd hegyes kis fujtatólángban éppen olvadásiig hevítjük, mely pillanatban a platinadróttal érintjük és a lángból gyorsan kivesszük. Némi gyakorlattal és vékonyabb rézdrótot használva, e művelet könnyen sikerül. A dróthoz tapadt borax-üveget lapos fogóval lecsipkedjük.

³ Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, 435. lap.

tüntetett alakja közül természetesen csak egyet használunk); a mérés befejezése után a hébercsőből az oldat szennyezett részét a kaucsukcsövön való befúvás útján távolítjuk el. Az utóbbi rajz egyúttal az elektrodok összekapcsolására használatos eljárást is mutatja; a középső edény vagy az egyik elektrod elektrolytjét, vagy a diffúziós potential kiküszöbölésére használt oldatot tartalmazza. Az oldatok nagyobbfokú elegyedésének elkerülésére a hébercső végét megsűkíthetjük, vagy aszbeszttel, esetleg gyapottal lazán elzárjuk. Különböző oldatok vezető összekötésére a következő módon készült hébercsövet is nagyon jól használhatjuk.¹ T-alakú üvegcsövet (a és a_1 , 146. rajz) hosszabb szárával lefelé az asztalra állítván, a hébercsőbe töltendő oldattal megnedvesített szűrőpapirosdarabkákból ujjaink között kis dugaszokat sodrunk és ezeket vastagabb kötőtűvel a csőbe tolva, i -nél és i_1 -nél mintegy $1/2$ cm magas-



145. rajz.



146. rajz.

ságig tömör dugaszszá nyomjuk össze. Azután a két cső vízszintes szárát c kaucsukcsővel összekötve, capilláris tölcseren a vízszintes szárnál valamivel nagyobb magasságig a folyadékot betöltjük és végül a száruk nyitott végére b kaucsukcsövet illesztjük.

A kalomelektrod potentialja mintegy 0.05 millivoltig reproducálható; a kaliumchloridoldat koncentrációjának 0.4%-kal való megváltozása 0.1 millivolt eltérést okoz.

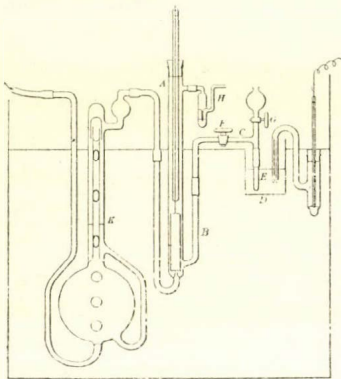
Szilárd fémből álló elektrodot czélszerű az oldatban úgy elhelyezni, hogy levegővel ne érintkezék; evégből azt kaucsukcsővel, vagy alkalmas ragasztószerrel üvegcsőbe illesztjük (l. a 145. rajz bal oldalát), az elvezető drótot pedig az elektrodnak az üvegcsőben levő végéhez erősítjük, vagy, ha lehet, forrasztjuk. Nagy szabotosságot igénylő mérések esetén az oldott levegőt is ki kell zárunk.² Fém-elektrodok potentialja kisebb-

¹ E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, 19. lap.

² Richards u. Forbes, Zeitschr. f. phys. Chemie 58, 683 (1907).

nagyobb mértékben a fém felületének mechanikai megmunkálásától is függ. Legjobban definiált felületet pozitívabb fémeknél úgy kapunk, ha azt amalgamáljuk; az illető fémmel telített amalgam potentialja, minthogy a telített amalgam a tiszta fémmel egyensúlyban van, az utóbbinak a potentialjával megegyező. Kevésbé pozitív fémeket legczélszerűbben elektrolysis útján választunk le, az ezüstöt pl. kaliumcyanidos oldatból és pedig vagy indifferens elektrodon, pl. platinán, grafiton stb., vagy magán az illető fémen. Több ilyen módon készült elektrodnak ugyanabban az elektrolytban való összehasonlítása útján meggyőződhetünk arról, hogy potentialjuk csakugyan megegyező-e.

A hidrogenelektrod egyik alakját¹ a 147. rajzon mutatjuk be. A tulajdonképpeni elektrod platinalemez, melyet úgy helyezünk A edénybe, hogy félig az elektrolytba merüljön. Hogy a hydrogen huzamosabb



147. rajz.

átvezetéskor az elektrolytban koncentrációváltozást ne idézzon elő, a gázt, melyet czélszerűen a 89. lapon leirt módon fejlesztünk, előbb ugyanazzal az elektrolyttal megtöltött mosóüvegben (K) vezetjük keresztül; az elektrodedényből (A) a hydrogen H mosóüvegben levő kevés vizen átbuborékolva távozik. Az elektrodedény B C E oldalcső révén közlekedik a közbeiktatott D edénnyel és az elem másik elektrodjával. Az oldalcsövön levő F csapot csak a mérés pillanatában nyitjuk. A rövid E cső végét az előző lapon leirt szűrőpapirosdugaszszal látjuk el; kísérlet után

E csövet eltávolítva, a tölcserben levő elektrolyttal a csőnek C-től jobbra eső részét kiöblítjük. Az egész berendezést szabatos méréskor thermostatban helyezük el. Az elektrodpotential és az elektrolyt hydrogenion-concentrációja között levő összefüggést már a 260. lapon ismertettük.

Hogy az elektrod az egyensúlynak megfelelő potentialértéket gyorsan elérje, kevés, csak néhány cm^3 -nyi folyadékot használunk, mert ez a gázzal hamarosan telítődik, az elektrodot pedig platinakorommal vonjuk be. Eczélből a már üvegcsőbe forrasztott kész elektrodot² gondos tiszt-

¹ Wils more, Zeitschr. f. phys. Chemie 35, 296 (1900).

² A platinalemezt az üvegcsőbe forrasztandó platinadróttal nem forrasztás, hanem hegesztés útján egyesítjük. Eczélből a lemezt közel a széléhez kétszer átlukasztjuk, a tühegyeni nyíláson a drótot átfűzzük, gyenge kalapácsütéssel a kellő helyzetben rögzítjük és azután a lemezt néhány mm magasságban vasülő fölé tartva, a fújtató lángját a hegesztendő helyre irányítjuk. A fehéren izzó lemezre azután a kalapácsal hirtelen ráütünk.

títás és kiizzítás után 3 g hydrogenchloroplatinatnak (árúbeli platina-chloridnak) és 0·02—0·03 g ólomacetatnak 100 g vízzel készült oldatában (L u m m e r-K u r l b a u m-féle platinázó oldat) kathodul, másik platina-elektrodot anodul használva, két accumulator áramát addig (10—15 perczig) vezetjük az oldaton át, míg a kathod felülete bársonyfekete platinakoromréteggel bevonódott. Egyenletes réteg elérése céljából az áramsűrűséget megfelelő ellenállás bekapcsolásával úgy szabályozzuk, hogy a kathodon gyenge gázfejlődés mutakozzék. Az elektrodot azután vízzel leöblítjük, majd a koromrétegben occludált platinachlorid teljes eltávolítása végett az elektrolysiszt, az elektrodot megint kathodul használva, még huzamosabb ideig hígított kénsavval folytatjuk. A kész elektrodot kiizzítani, vagy kézzel megfogni nem szabad. Minthogy a hydrogen-gáz a tömör platinába is lassacskán bediffundál, az egyensúly gyorsabb bekövetkezése céljából előnyös lehetőleg vékony platinalemez, esetleg üvegre égetett vékony platinaréteget¹ használni.

Míg a hydrogenelektrod potentialja a végleges értéket igen gyorsan, 10—15 percz alatt éri el, addig más gázok, különösen alacsonyabb (közönséges) hőmérsékleten csak lassan, vagy egyáltalában nem adnak jól definiált potentialt. Különösen áll ez az oxygenelektrod potentialjára, a mely magas hőmérsékleten a számítottnak megfelelő,² közönséges hőmérsékleten azonban annál kisebb és az időben változó. E jelenség oka többnyire az elektrod folyamat lassúságában és abban keresendő, hogy az elektrod folyamat ily esetben nem mindig az, amelyet föltételezünk. Az oxygenelektrod esetében pl. valószínű, hogy a potentialt a hydroxylionokon kívül nem az oxygengáz, hanem egy ebből szilárd oldatban keletkező platinaoxyd határozza meg, a melynek concentrációja az oxyd áramot nem termelő másodlagos bomlása folytán az egyensúlyi concentratiónál kisebb.³

Oldott oxydáló és reducáló anyagok potentialját a gázokéhoz hasonlóan vizsgáljuk, elektrodul azonban ebben az esetben többnyire sima és egészen a folyadékba merülő platinalemez használunk. Igen gyorsan állanak be a halogenek és halogenionok, továbbá a különböző vegyértékű fémionok kölcsönös átváltozásának és általában véve az áramtermelés nélkül is gyorsan és megfordíthatóan lefolyó reakcióknak megfelelő potentialok. Lassú elektrod folyamatnak rendszerint változó és rosszul definiált potential felel meg; ilyenkor a potential mérését néha az oldott oxygen gondos kizárásával, különösen pedig alkalmas katalysatorok hozzáadásával tehetjük lehetővé. Célzt érhetünk olyan anyagok kis mennyiségének hozzáadásával is, a melyeknek jól mérhető és gyorsan beálló potentialjuk van és amelyek az elektrodpotentialt meghatározó

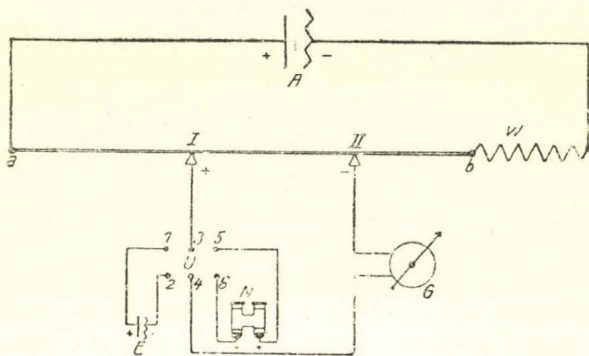
¹ O s t w a l d-L u t h e r, Phys.-chem. Messungen, 439. l.

² F. H a b e r, Zeitschr. f. anorg. Chemie 51, 245 és 289 (1906).

³ F. G r u b e, Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 621 (1910).

anyagokkal gyorsan és megfordíthatóan reagálnak, úgy, hogy a potential mérését mintegy közvetítik. Azt a kérdést, hogy a mért potential csakugyan a föltételezett folyamatnak felel-e meg, nem minden esetben könnyű eldönteni; legbiztosabb módja ennek, hogy a folyamat egyetlenletében szereplő minden egyes anyag concentrációjának megváltoztatásával meggyőződünk arról, hogy a potential értéke a 257. lapon adott képletnek megfelel.¹

Feszültségkülönbségek kísérleti meghatározása. Galvánelemek elektromotoros erejének mérése. Kis belső ellenállású elem elektromotoros erejét voltmeterrel mérhetjük (243. l.), ez eljárás azonban, mint-hogy a voltmeter áramot fogyaszt, csak közelítő eredményt ad és csak kevésbé polarizálódó elemnél használható. Kisebb áramfogyasztás céljából a voltmeter érzékeny galvanometerrel helyettesíthetjük, mely elé nagy, pl. 1 millió ohmos ellenállást (228. l.) kapcsoltunk; ha ezt a



148. rajz.

mérendő elemmel, valamint ismert elektromotoros erejű, pl. normal elemmel egy áramkörbe kapcsoljuk, akkor a kitérés aszerint, amint az elemeket egymás után (az egyiknek positiv sarkát a másiknak negativ sarkával), vagy egymással szembe kapcsoltuk, az elektromotoros erők összegével, vagy azok különbségével arányos, úgy, hogy a mért kitérésből és a normal elem elektromotoros erejéből a másik elemét kiszámíthatjuk. Igen könnyen polarizálódó elem elektromotoros erejét szabatosan áramot nem fogyasztó elektrosztatikai mérőeszközzel, pl. a Dolezalek-féle quadrans-, vagy binanselektrometerrel mérhetjük. Az elérhető pontosság szempontjából ezt az eljárást Poggenдорff és Du Bois-Reymond compensációs módszere felülmúlja, ezért a következőkben részletesebben csak ezt ismertetjük.

¹ V. ö. Luther, Zeitschr. f. Elektrochemie 13, 289 (1907) és Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, 432. és 433. lap.

Ha valamely áramforrást, pl. accumulator (A, 148 rajz)¹ nagyobb ellenállással, pl. $ab + w$ -vel rövidre zárunk, akkor a potential ez ellenállás mentén $a \rightarrow b$ irányban esik, úgy, hogy abból az accumulator elektromotoros erejénél kisebb tetszésszerű potentialkülönbséget ágaztathatunk el. Az elágaztatott potentialkülönbség az elágaztató pontok (I és II) közé eső ellenállással arányos. E potentialkülönbséget a mérendő E elem elektromotoros erejének compenzálására használjuk. Ha az I és II pontokból elágaztatott áramkörbe U átkapcsolóval (224. l.) egyszer a mérendő E elemet, másszor az ismert elektromotoros erejű N elemet iktatjuk s az I és II közé eső ellenállást a két esetben addig változtatjuk, míg ez elemek elektromotoros ereje éppen compenzálva van,² amit arról ismerünk fel, hogy G galvanometer az áramkör zárásakor már nem tér ki, akkor az összes $ab + w$ ellenállás állandósága esetén a két elem elektromotoros ereje úgy viszonylik egymáshoz, mint a compenzáló potentialkülönbségeknek megfelelő ellenállások. Egyik elemnek (N) normal cadmiumelemet (219. l.) használva, a másik elem (E) elektromotoros erejét ezen az alapon kiszámíthatjuk.

A compensatiós módszernek az elektrometeres eljáráshoz hasonlóan előnye, hogy méréskor az elemet tartalmazó ág áramtól mentes, ezért könnyen polarizálódó elemeknél is alkalmazható, ha arra ügyelünk, hogy addig, míg a compensatio be nem következett, tehát az azt megelőző próbálgatáskor az elemek káros intenzitású áram ne haladhasson át. Erősebb áramot már a galvanometer kimérése szempontjából is kerülni kell, ezért az előzetes beállításakor a galvanometerágra mintegy 100,000 ohmos védő ellenállást kapcsolunk és csak mikor ezzel a beállítás már megtörtént, kapcsoljuk ki, czélszerűen fokozatosan, ezt az ellenállást. A compensatiós módszer egyúttal a legpontosabbak egyike; a mérés pontossága attól függ, hogy az I—II ellenállást milyen pontosan ismerjük és a compensatio bekövetkezésének fölismerésére használt nullaeszköz mennyire érzékeny. Az elérendő pontosságtól függően az eljárást a következőkben ismertetett egyik vagy másik alakban használjuk.

A legegyszerűbb mérőberendezéshez úgy jutunk, ha a 148. rajz ab ellenállását kb. 1 m hosszúságú és 0.1 mm vastagságú, mm-osztályzat fölött kifeszített platinairidiumdróttal, vagy az elektrolytek vezetőképességének meghatározására használatos, hengerre tekercselt mérődróttal (l. a vezetőképesség méréséről szóló fejezetet) helyettesítjük, amelyen a II contactus elcsusztatható, míg I contactus szilárdan a drót a végéhez van kapcsolva. A II contactust addig csusztatjuk el a mérődróton, míg

¹ Graetz, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus, II. 204. lap.

² Az elemeket természetesen az accumulatorral szembe kell kapcsolni, azaz az elem positiv sarkát ahhoz az ellenállásvéghez, amely az accumulator positiv sarkához tartozik.

az elem elektromotoros ereje compenzálva van; ha a mérődrót egyenletes keresztmetszetű, akkor a mm -osztályzaton leolvasható a II távolság az a II drótdarab ellenállásával, ez pedig a compenzáló elektromotoros erővel arányos. Ha a mérendő elem E elektromotoros erejének a II, a normal elem N elektromotoros erejének a II' távolság felel meg, akkor eszerint

$$E = N \frac{a \text{ II}}{a \text{ II}'}$$

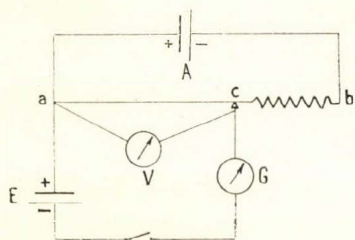
A leolvasás pontosságának fokozása érdekében w szabályozó ellenállást úgy állítjuk be,¹ hogy a compenzálandó legnagyobb potentialkülönbségnél a II contactus a mérődrót végéhez közel essék. Az accumulator elektromotoros ereje kb. 2 volt lévén, $w = 0$ és 1 m -es mérődrót esetében 1 mm -nek mintegy 2 millivolt potentialkülönbség felel meg, úgy, hogy a mm törtrészeinek becslése útján az elektromotoros erőt így néhány tizedmillivolt pontossággal határozhatjuk meg. Hogy azonban ezt a pontosságot tényleg elérhessük, a mérődrót keresztmetszetének egyenletességéről is meg kell győződnünk. A mérődrót calibrálásának módját a vezetőképesség fejezetében ismertetjük.

Minthogy az accumulator elektromotoros ereje a bekapcsolást követő első percekben észrevehetően csökken, célszerű azt legalább negyedórával a mérések megkezdése előtt bekapcsolni és a mérések befejezéséig bekapcsolva hagyni. A mérendő elem áramkörét legalább addig, míg a compenzálás nem tökéletes, csak annyi időre zárjuk, amennyi a galvanometer kitérésének megfigyelésére szükséges; a compensatiós áramkör megszakítását U kapcsolóval, vagy az áramkörbe iktatott külön megszakítóval végezzük. Hogy a compensatio kipróbálásakor az elem nem polarizálódott-e, arról úgy győződnünk meg, hogy a compensatio megtörténte után az elemet huzamosabb ideig bekapcsolva hagyjuk, ilyenkor a galvanometernek nem szabad újból kitérnie. Hosszabb méréssorozat esetén elegendő a normal elem elektromotoros erejét nagyobb időközökben, esetleg csak a méréssorozat elején és végén compenzálni és kisfokú eltérés esetén a közbeeső értékeket interpolálni. Ha az elektromotoros erőt csak néhány tizedmillivolt pontossággal kívánjuk meghatározni, akkor a compensatiós áramkörben nullaeszközül galvanometer helyett érzékenyebb, pl. 10^{-6} ampères áram kimutatására alkalmas galvanoskopot, vagy capillaris-elektrometert (244. l.) is használhatunk. Ez utóbbi, különösen nagy ellenállású elem esetén a galvanoskopnál, sőt a galvanometernél is előnyösebb lehet, mert a capillaris-elektrometer közvetlenül potentialkülönbségek hatására tér ki, míg a galvanoskop csak a nem compenzált potentialkülönbség termelte áramot mutatja ki, amely nagy ellenállású áramkörben esetleg a fölismerhetőnél kisebb intenzitású lehet.

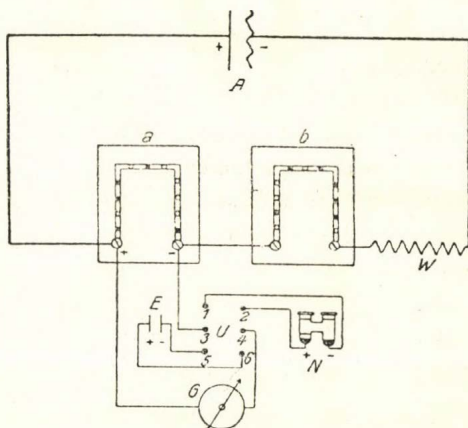
¹ E beállításon mérés közben többé nem szabad változtatni.

Capilláris-elektrometer alkalmazásakor pl. a 266. lapon ismertetett hydrogenelektrod csapját a méréskor is zárva tarthatjuk, ha azt meg nem zsirozzuk, mert ilyenkor már a csaptestet megnedvesítő oldat is a méréshez szükséges vezetőképességet biztosítja.

Ha a voltmeter osztályzatának leolvasásával elérhető pontosság czéljainknak megfelelő, akkor az elektromotoros erőt normal elem alkalmazása nélkül is meghatározhatjuk oly módon, hogy a compenzáló potentialkülönbséget közvetlenül voltmeterrel mérjük. A kapcsolás ilyenkor a 149. rajznak felel meg; c csúszó contactust addig mozdítva el, míg G galvanometer kitérése megszűnt, a V voltmeter közvetlenül adja a keresett potentialkülönbséget. Ez eljárásakor arra kell ügyelnünk, hogy



149. rajz.



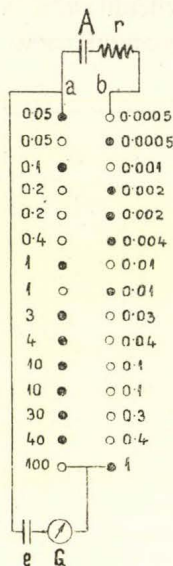
150. rajz.

c -nél biztos legyen a contactus, mert különben a vizsgálandó elem árama compensatio nélkül a galvanometeren halad át és abban kárt tehet.

Szabatosabb méréskor a mérődrótot ellenállászekrényvel helyettesítjük. Azt a föltételt, hogy az accumulator áramkörének összes ellenállása ($a b + w$, 148. rajz) állandó maradjon, legkönnyebben úgy teljesíthetjük, hogy $a b$ -t két egymásután kapcsolt egyenlő ellenállászekrényvel helyettesítjük (a és b , 150. rajz),¹ melyek egyikéből a dugaszokat eltávolítottuk; a mérendő, illetőleg a normal elemet az egyik ellenállászekrényhez (a) kapcsoljuk. A dugaszoknak az egyik ellenállászekrényből a másiknak megfelelő helyére való beillesztésekor az összes ellenállás ugyanaz marad, noha a két ellenállászekrény viszonylagos ellenállását így tetszés szerint változtathatjuk. Ha egy ellenállászekrény, vagyis — w -t o -nak véve — az accumulator egész áramkörének ellenállása 10,000 ohm, akkor 1 ohm ellenállás kb. 0.2 millivolt feszültségkülönb-

¹ Graetz, Handbuch d. Elektrizität u. d. Magnetismus, II., 205. lap.

ségnek felel meg; olyan ellenállászekrényeket alkalmazva, melyeknek legkisebb ellenállása 0·1 ohm, eszerint 0·02 millivolt pontossággal mérhetünk, föltéve, hogy megfelelő érzékenyséű galvanometer is áll rendelkezésünkre. Ha pl. a compensatiós áramkör összes ellenállása (*a* ellenállászekrény + elem + galvanometerellenállás) 2000 ohm, akkor ahhoz, hogy 0·02 millivolt még észrevehető kitérést okozzon, a galvanometerrel $i = \frac{0\cdot00002}{2000} = 1 \times 10^{-8}$ ampères áramot még ki kell tudni mutatni. A mérésre ebben az esetben olyan Deprez-d'Arsonval-



151. rajz.

rendszerű galvanometer a legalkalmasabb, amelynek határellenállása kb. 2000 ohm (235. lap).

Igen kényelmesen mérhetjük az elektromotoros erőt a Wils more-féle compensáló készülékkel,¹ amelyben a két egymásután kapcsolt egyenlő ellenállássorozat egy ellenállászekrényben van egyesítve (151. rajz). Mindegyik ellenállássorozat 200 ohm ellenállású, a legkisebb ellenállás 0·05 ohm. Úgy, mint az előbb leirt eljárásnál, az egyik sorozat dugaszait eltávolítjuk, az accumulator áramkörébe kapcsolt összes ellenállás tehát 200 ohm. Ha az ellenállássorozat két végpontja, *a* és *b* között pontosan 2 volt feszültségkülönbséget állítunk elő, akkor 200 ohm-nak 2 volt, a legkisebb ellenállásnak, 0·05 ohm-nak tehát 0·0005 volt feszültségkülönbség felel meg, azaz a compensatiós áramkörbe kapcsolt ellenállás századrésze a keresett elektromotoros erőt 0·0005 volt pontossággal adja meg. A százzal való osztás elkerülésére a jobb oldali ellenállássorozathoz írt számok mindjárt az egyes ellenállások századrészét

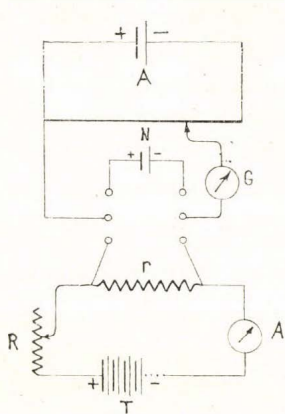
fejezik ki, úgy, hogy a jobb oldalon dugaszolt (fekete körökkel jelölt), tehát a bal oldalon bekapcsolt ellenállásoknak megfelelő számok összege közvetlenül a keresett potentialkülönbséget adja.

Hogy *a* és *b* között a potentialkülönbség pontosan 2 volt legyen, *r* szabályozó ellenállást (230. l.) addig változtatjuk, míg az *a* és *b*-hez kapcsolt (*a* rajzon fel nem tüntetett) voltmeter 2 voltot mutat. A beállítás helyességéről úgy győződünk meg, hogy a compensatiós áramkörbe normal cadmiumelemet (elektromotoros erő = 1·0183 volt) és 101·80, illetőleg 101·85 ohm ellenállást kapcsolunk; a használt nullaeszköznek a két esetben ellenkező irányú kitérést kell mutatnia, különben *r* ellenállást addig változtatjuk, míg ezt elértük.

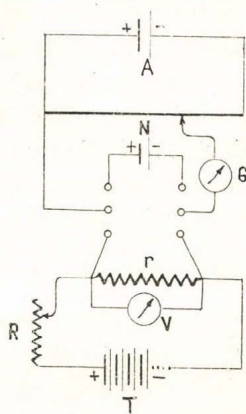
A Wils more-féle berendezés a legegyszerűbb típusa azoknak az eszközöknek, amelyeket *compensáló készülékeknek* vagy *compensa-*

¹ Beszerezhető Dr. M. Th. Edelmann u. Sohn müncheni cégénél.

toroknak nevezünk. Míg azonban a Wils more-féle készüléknél azt a czélt, hogy a compensatiós áramkört az ellenállás tetszésszerinti részéből elágaztathassuk anélkül, hogy az accumulator áramkörének összes ellenállása és így az egyes ellenállásokra eső potentialkülönbség ezáltal megváltozzék, csak az egyik áramkörbe kapcsolt ellenállásoknak a másiktól egyenként való kikapcsolásával érjük el, addig a compensáló készülékek az utóbbi műveletet önműködőleg végzik el. A mechanikai berendezést, amely ezt lehetővé teszi és az egyes készülékek különleges szerkezetét nem ismertetjük,¹ a mérés pontosságának jellemzésére csak azt említjük meg, hogy ellenállásuk, amely a Feussner-féle készüléknél összesen 15,000 ohm, a Diesselhorst-félénél kb. 1435 ohm, 5 dekadból tevődik össze (a Feussner-félénél a legnagyobb ellenállás egység 1000 ohm, a legkisebb 0.1 ohm, a Diesselhorst-félénél 1, illetőleg 0.0001



152. rajz.



153. rajz.

ohm), úgy, hogy a potentialkülönbséget a legkedvezőbb esetben, ha t. i. az egész ellenállást a potentialkülönbség compensálására értékesítjük és kellő érzékenységu galvanometert használunk, százezredrésnyi pontossággal mérhetjük. Nagyobb potentialkülönbségek mérésére a nagyobb ellenállású Feussner-féle, kis potentialkülönbségek, pl. thermoelektromotoros erők mérésére a kisebb ellenállású Diesselhorst-féle compensáló készülék alkalmasabb.

Ampèremeter és voltmeter osztályzatának hitelesítése. Az Ohm-féle törvény alapján az áramintenzitás meghatározását feszültségmérésre vezethetjük vissza; az áramkör ismert ellenállású részének végpontjai között fennálló potentialkülönbség ugyanis a keresett intenzitást szabja meg. Ez alapon valamely ampèremeter osztályzatának helyességét is ellenőrizhetjük; az ampèremetert (A, 152. rajz) szabályozó ellenállással

¹ A compensatorok részletesebb ismertetését, valamint az elérhető pontosságra vonatkozó adatokat l. pl. Graetz többször idézett kézikönyvében, II., 203. l.

(R) és pontosan ismert, pl. 1 vagy 0.1 ohmos ellenállással (r)¹ nagyobb kapacitású accumulatortelep (T) áramkörébe kapcsoljuk és a szabályozó ellenállással az áramintenzitást a kívánt értékre beállítván, a compenzáló eljárással, normal elemmel (N) való összehasonlítás útján a mérőellenállás (r) végpontjai között fennálló potentialkülönbséget (π) megmérjük és egyidejűleg az ampèremeteren az intenzitást is észleljük. Az intenzitás helyes értéke $i = \frac{\pi}{r}$.

Voltmeter osztályzatának ellenőrzésére hasonló módon járhatunk el, de a voltmertert (V , 153. rajz) nem közvetlenül a T accumulatortelep áramkörébe, hanem egy ebbe iktatott állandó ellenállással (r), amelyet nem kell szabatosan ismernünk, párhuzamosan kapcsoljuk és az R szabályozó ellenállással V voltmertert az ellenőrzendő feszültségre beállítván, a voltmeter észlelésével egyidejűleg az r ellenállás végpontjai között fennálló potentialkülönbséget N normal elemmel való összehasonlítás útján a compenzáló eljárással is meghatározzuk.

Polarisatio és annak meghatározása.² Ha megfordítható elektrodokból álló elemmel elektromotoros erejénél π -vel nagyobb potentialkülönbséget szembe kapcsolunk, akkor ennek hatására az elemen áram halad át, amelynek intenzitása azonban nem az Ohm-féle törvényből következő $i = \frac{\pi}{r}$ értékkel egyenlő (r az egész áramkör ellenállása), hanem ennél kisebb. E jelenség oka az, hogy az áram az elektrodokon az elektrod potentialját meghatározó anyagok koncentrációjában olyan változásokat idéz elő, amelyek az elem elektromotoros erejét ε értékkel növelik; az áram tényleges intenzitása ennél fogva csak $i = \frac{\pi - \varepsilon}{r}$. Ha viszont az elem elektromotoros erejénél π -vel kisebb potentialkülönbséget kapcsolunk az elemmel szembe, akkor az elem szolgáltatja áram intenzitása megint nem $i = \frac{\pi}{r}$, hanem ennél kisebb, azaz $i = \frac{\pi - \varepsilon}{r}$, mert ebben az esetben az elektrodokon beálló koncentrációváltozások az elem elektromotoros erejét ε értékkel csökkentik. Az elem elektromotoros erejének azt a változását (ε), amelyet a rajta áthaladó áram okoz, az elem polarisatiójának nevezzük; Le Chatelier elve értelmében ez a változás mindenkor olyan irányú, hogy a keletkező áram intenzitását csökkenti.

¹ Ez ellenállások legnagyobb megengedhető megterhelésére vonatkozólag l. a 228. lapon elmondottakat.

² A polarisatio jelenségeinek részletesebb ismertetése található Fr. Förster Elektrochemie wässriger Lösungen. 2. Aufl. Leipzig, J. A. Barth. 1915. cz. munkájában. V. ö. továbbá Stähler, Arbeitsmethoden III., II. 895. l. és Krüger: Über galvanische Polarisation, Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 522 (1910).

Az elem polarisatiója az elektrodok polarisatiójából tevődik össze, vagyis a polarizáló áram mindkét elektrod potentialját megváltoztatja; az egyiket negatívabbá, a másikat pozitívabbá teszi. Ha a concentratio-változások, amelyeket a polarizáló áram közvetlenül az elektrodfelületen ionok semlegesítése vagy azok létesítése, esetleg más folyamatok útján előidéz, változatlanul fennmaradhatnak és ha azok tetszésszerű értéket érhetnek el, akkor áram csak addig haladhatna át az elemen, míg az előidézett concentratio-változásnak megfelelő polarisatio (ϵ) a polarizáló elektromotoros erővel (π) egyenlővé nem vált. A valóságban e két feltétel egyike sem teljesül. Az elektrodfelületet közvetlenül borító és a szomszédos folyadékrétegek concentratiója között beállott különbség ugyanis diffusiofolyamatot indít meg, amely az elektrodon eltűnő anyagokat pótolni, illetőleg az ott felhalmozódókat elszállítani igyekszik és pedig annál nagyobb sebességgel, minél nagyobb a concentratio esése abban a rétegben, amelyben a diffusio végbemegy és minél nagyobb a tekintetbe jövő anyagok diffusioállandója. Másrészt a concentratio-változásnak is határt szab, ha nem is a csökkenés, de a növekedés irányában az anyagok oldékonysága. E körülmények oda hatnak, hogy a polarisatio feszültsége a polarizáló elektromotoros erő mögött elmarad és ennek megfelelően a polarizáló áram intenzitása sem csökken zérusra. A polarisatio jelenségeinek vizsgálatakor elsősorban a polarizáló áram intenzitása és a polarisatio feszültsége között fennálló összefüggésnek a megállapítására törekszünk.

Az elmondottakból következik, hogy szabatos és áttekinthető eredményeket csak akkor várhatunk, ha a kísérlet feltételei a diffusio szempontjából kellően definiált viszonyoknak felelnek meg. A 136. lapon kifejtettük, hogy abban az esetben, ha a diffusio két ismert és állandó töménységű határréteg között megy végbe, bizonyos idő multán stationárius állapot jön létre, amelyben a határrétegek között levő bármely keresztmetszeten ugyanazon idő alatt ugyanannyi anyag halad át. Minél közelebb esik egymáshoz a két állandó töménységű határréteg — a jelen esetben az elektrodot közvetlenül borító folyadékréteg, amelyben a concentratiót az elektrodpotential szabja meg és az elektrolyt belsejében levő olyan réteg, amelyben még az eredeti változatlan concentratio fennáll — vagyis minél nagyobb a töménység esése a diffusió rétegben, annál gyorsabban következik be ez a stationárius állapot. Kis vastagságú és jól definiált diffusió réteghez Nernst szerint forgó elektroddal, nyugvó elektrod esetén pedig az elektrolyt gyors mozgatásával juthatunk,¹ ilyenkor ugyanis az elektrodot borító, a forgás sebességétől függően

¹ Nernst u. Merriam, Zeitschr. f. phys. Chemie 53, 235 (1905); Bruner, u. o. 47, 56 (1904); Eucken, u. o. 59, 72 (1907); Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 377 (1906).

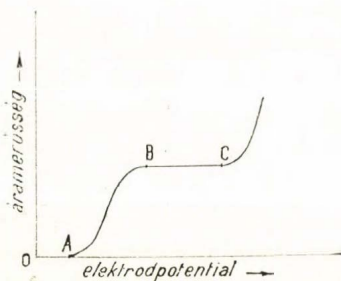
0.1—0.01 mm vastagságú folyadék réteg adhaesio folytán az elektrodhoz viszonyítva nyugalomban marad, a diffúziós rétegen kívül pedig a koncentrációt változatlanak tekinthetjük. Az ebben a diffúziós rétegben az elektrodhoz vándorló, vagy onnan eltávozó anyagmennyiség az, amely az áram intenzitását megszabja. Az így keletkező áramot *maradékáram*-nak nevezzük; intenzitása annál nagyobb, minél kisebb a diffúziós réteg vastagsága (azaz, minél gyorsabban forog az elektrod) és minél nagyobb az áramot fenntartó anyag diffúzióállandója, arányos továbbá az elektrod-felülettel is, amiért az áramintenzitást célszerűen egységnyi elektrod-felületre vonatkoztatjuk, vagyis áramsűrűség alakjában adjuk meg.

A polarisatio növekedésével az annak fenntartásához szükséges áramsűrűség is növekedik, mert gyorsabbá válik a diffúzió, mely az elektrod felületi rétegében a potentialnak megfelelő koncentrációt megváltoztatni igyekszik. A diffúzió sebessége azonban a diffúziós réteg határconcentrációinak különbségével lévén arányos, ezzel együtt legnagyobb értéket ér el akkor, mikor a fokozódó polarisatio folytán az elektrod közvetlen szomszédságában a diffundáló anyag koncentrációja a másik határrétegben uralkodó koncentrációhoz képest elhanyagolható kicsiny lett, vagy esetleg az oldékonyságnak megfelelő legnagyobb értéket érte el. Ettől kezdve a polarizáló elektromotoros erő növelésekor az áramsűrűség értéke tovább nem emelkedik. Az áramsűrűségnek ezt a legnagyobb értékét *határáram*nak nevezik. Az áramsűrűséget a potential függvényeként ábrázoló görbe (154. rajz) eszerint az elektrod egyensúlyi potentialjának (*A*) megfelelő $i = 0$ értéktől a határáram intenzitásának eléréséig (*B*) emelkedik és ettől kezdve mint határáram vízszintes irányban halad mindaddig, míg magasabb potentialnál bekövetkező új elektrod-folyamat *C*-nél ismét a most leírt szakasszal analog irányváltozást nem okoz. Az irányváltozásoknak ez a megismétlődése várható pl. a kathod polarizálásakor, ha az elektrolyt többféle kationt, vagy az anod polarizálásakor, ha többféle aniont tartalmaz. Kénsavval megsavanyított rézsulfatoldattal érintkező rézelektrodon pl. kathodos polarizálásakor¹ az áramsűrűség-potentialgörbének *A*-tól *C*-ig terjedő szakaszán a rézionok kiválása okozza a polarisatiót; amikor az elektrodpotential a hidrogenelektrod potentialjához közeledik, a rézionok kiválása mellett *C*-nél megkezdődik fokozódó áramsűrűséggel a hidrogenionok semlegesítése is és ettől kezdve a polarisatiót főképpen az elektrod felületi rétegének hidrogenionkoncentrációja, az áramsűrűséget pedig a hidrogenionok diffúziója szabja meg. Minthogy minden vizes oldatban az oldott elektrolyt ionjain kívül hydrogen- és hydroxylionok is vannak, az ezek

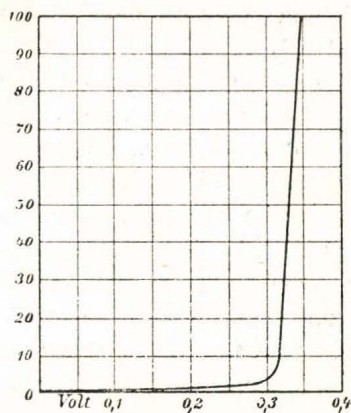
¹ Kathodosan polarizáljuk az elektrodot, ha azt a polarizáló áramforrás negatív sarkával kötjük össze, vagyis potentialját negatívabbá tesszük; a pozitív sarkhoz kapcsolt elektrod anodosan polarizálódik, azaz potentialja pozitívabbá válik.

leválasztásával kapcsolatos potentialnövekedés a polarizáló elektromotoros erő kellő növelésekor minden vizes oldatban észlelhető.

Az áramsűrűség-potentialgörbének az elektrod egyensúlyi potentialjánál bekövetkező hirtelen emelkedését az elektrolysisokor végbemenő elektrod folyamatok elemzésére értékesíthetjük. Le Blanc kimutatta,¹ hogy elektrolysis számottevő áramerősséggel csak akkor lehetséges, ha az áramforrás elektromotoros ereje az elektrolyt bomlásfeszültségének az értékét meghaladja; a bomlásfeszültség az oldatban levő legkönnyebben leválasztható kation és anion potentialja szabja meg. Az oxysavak és sóik vizes oldatának elektrolysisokor a legkönnyebben leválasztható anion rendszerint nem a savmaradékion, hanem a vízből származó hydroxylionok; ez az oka annak, hogy az oxysavak bomlásfeszültsége az anion



154. rajz.



155. rajz.

összetételétől független. A chlor-, brom- és jodhydrogensav bomlásfeszültsége az oxysavakétól különbözik, mert e savak elektrolysisokor az anodon nem oxygen, hanem a halogenek választatnak le.

Az áramsűrűség-potentialgörbe alakjából is következtethetünk a polarisatiót okozó folyamatra. Egyszerű fémkationok kathodos polarisatiókor hirtelen és meredeken emelkedő görbét adnak, melynek emelkedő ága csaknem egyenes; a 155. rajz² pl. 1 n. salétromsavval készült 0,5 n. ezüstnitratoldat bomlásfeszültségének a görbéje, melyhez úgy jutunk, hogy üvegcsőbe forrasztott platinadrót hegyét kathodul, platina-korommal bevont nagyobb platinalemez anodul használunk és a platinalemez mellett állandóan oxygengázt buborékoltatva át az elektrolyten, fokozatosan nagyobbodó potentialkülönbséget kapcsolunk a két elektrod közé. A két elektrod között fennálló potentialkülönbséget abscissának, az

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 12, 333 (1893); Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 355, 373, 397 (1898).

² Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 235. l.

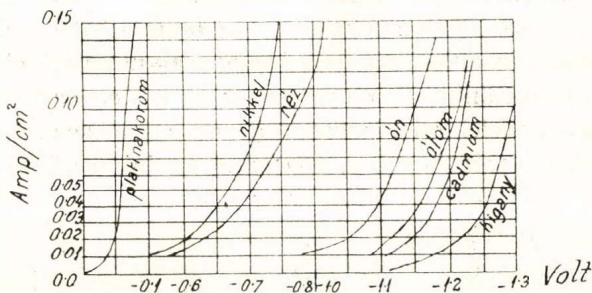
ehhez tartozó áramerősséget, jelen esetben a galvanometer osztályzatának részeiben kifejezve, ordinatának visszük fel. E kísérleti berendezésnek az a célja, hogy az egyik elektrodon beálló jelenségek vizsgálatától ezáltal eltekinthessünk; az anod felülete ugyanis sokszorta nagyobb lévén a kathodénál, az anodon mutatkozó concentratiováltozás, illetőleg polarisatio a kathodon bekövetkezőhöz képest teljesen elhanyagolható, úgy, hogy a görbe tulajdonképpen a kathod polarisatiójának az áramerősséggel való változását tünteti fel. Megfelelő módon, nagy kathoddal kis anodot állítva szembe, külön vizsgálhatjuk az anod polarisatiójakor mutatkozó jelenségeket is. A rajzból látjuk, hogy az ezüstnitrát bomlás-feszültsége az adott viszonyok között 0.31 volt, vagyis az ezüst leválása a kathodon lényegesebb áramerősséggel akkor indul meg, mikor a kathod potentialja az oxygenanodénál ($\varepsilon_h = +1.08$ volt) 0.31 voltal alacsonyabb lett, tehát $\varepsilon_h = +0.77$ volt értékre csökkent. Ez az érték az ezüst egyensúlyi potentialjával (0.5 n. ezüstionconcentratio esetén $\varepsilon_h = +0.78$ volt) igen közel megegyező.

A bemutatotthoz hasonló alakú áramsűrűség-potentialgörbét várhatunk mindazokban az esetekben, amelyekben csupán diffusio útján kiegyenlítődő concentratiókülönbségek okozzák a polarisatiót. Van azonban sok olyan eset is, amikor az elektrodpotentialt meghatározó anyagok valamelyikének lassú keletkezése vagy eltűnése késlelteti az egyensúlyi potential bekövetkezését és stationárius állapothoz vezet, amelyben az elektrodpotential az egyensúlyi potentialtól lényegesen eltérő értékű lehet. Ha pl. platinakorommal bevont platinaelektrodot 2 n. kénsavoldatban kathodosan polarizálunk, akkor az áramsűrűség-potentialgörbe alakja az ezüstsó oldatában találttal nagyjában megegyezik, más fémekből álló kathoddal azonban sokkal lassabban emelkedő áramsűrűség-potentialgörbéket kapunk (156. rajz),¹ vagyis az áramsűrűség növelésekor a potential lényegesen, a higanynál pl. 0.1 ampère/cm² áramsűrűség esetén 1.3 voltal negatívabb a hydrogen egyensúlyi potentialjánál. E nagy mértékben negatív potentialok óriási, a higanyelektrodon észlelt — 1.3 voltnyi potentialkülönbség pl. 10⁴⁵ atm. hydrogengáznyomásnak felelnek meg. Az észlelt potentialnak az egyensúlyi értéket meghaladó többletét *túlfeszültség*nek (Überspannung) nevezik. Hasonló jelenségekkel találkozunk oxysavak vagy lúgok elektrolysisekor az anodon, tehát az oxygen leválasztásakor is. A túlfeszültség oka valószínűleg abban keresendő,² hogy a hydrogen-, illetőleg a hydroxylionok az elektrolysisikor nem közvetlenül hydrogen-, illetőleg oxygengázzá, hanem az elektrodpotential felületi rétegében oldódó, elektromosan semleges egyatomos

¹ Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 266. l.

² A túlfeszültség jelenségeire vonatkozólag v. ö. Förster idézett munkáján kívül Bennett u. Thompson, Zeitschr. f. Elektrochemie 22, 233 (1916).

hydrogenné, illetőleg oxygenné változnak át, amelyek csak másodlagos reactio, t. i. associatio útján válnak hydrogen-, illetőleg oxygengázzá. Az elektrod potentialját közvetlenül az egyatomos hydrogen, illetőleg oxygen és csak közvetve, t. i. amennyiben ezekkel egyensúlyba jutnak, a hydrogen- és oxygengáz concentratiója szabja meg. Az egyatomos hydrogen és oxygen átváltozása a közönséges gázokká lassú folyamat lévén, azok az elektrodban sokkal nagyobb concentratióban halmozódhatnak fel, mint amilyen az 1 atm. nyomású gázokkal való egyensúlynak megfelelően. A túlfeszültség értéke attól függ, hogy az illető fém mennyire képes az egyatomos elektrolysis-termékek associatióját meggyorsítani; abból, hogy a platinakorommal bevont platinakathodon a hydrogen lényegesebb túlfeszültség nélkül választható le, azt kell következtetnünk, hogy a $2H \rightleftharpoons H_2$ egyensúly ebben a közegben igen gyorsan következik be. A $2O \rightleftharpoons O_2$ reactio a platinakoromban is lassú lefolyású, azonkívül az atomos oxygenből és a platinából tovább bomló platina-



156. rajz.

oxydok is keletkeznek, amelyek a $2O \rightleftharpoons O_2$ egyensúly beállítását megakadályozzák; e viszonyok közelebbi elemzése nemcsak a túlfeszültség jelenségeinek, hanem az oxygenelektrod talált (1.08—1.14 volt) és számított normal potentialja (1.23 volt) között levő eltérésnek a magyarázatához is vezet. A túlfeszültségnek megfelelő potentialértékek nemcsak az elektrod anyagától, hanem a felület minőségétől (sima-e vagy érdes), továbbá attól, hogy az elektrodot a mérést megelőzőleg már polarizáltuk-e és mennyi ideig, vagyis az elektrod előtörténetétől, különösen pedig a polarizálás időtartamától is függnék, úgy, hogy e jelenségek általánosságban igen bonyolódott természetűek.

Hasonló okokra, mint a túlfeszültség, vezethetők vissza a *passivitás* jelenségei¹ is, amelyek abban állanak, hogy egyes fémek, különösen a vascsoporthoz tartozók, anodosan sokkal pozitívabb potentialig polari-

¹ V. ö. Bennet u. Burnham, Der passive Zustand der Metalle, Zeitschr. f. Elektrochemie 22, 377 (1916).

zálhatók, mint amilyen közönséges chemiai viselkedésüknek megfelel; az anodos polarisatio folytán passivvá vált fém chemiailag a nemes fémek módjára viselkedik. E fémeknél, úgy látszik, az anodos polarizáláskor a fém felületi rétegében oldódó oxygen, vagy ennek hatására keletkező valamely oxyd az ezeknél a fémeknél amúgy is lassú ionosodási folyamatot annyira meglasztítja, hogy az sokkal magasabb potentialt kívánó egyéb folyamatok mellett teljesen háttérbe szorul. Kathodos polarizáláskor, valószínűleg az oldott oxygen, vagy oxyd eltávolítása folytán, a passiv állapot megszűnik, azonban néha már a fémnek levegővel való egyszerű érintkezésekor, legalább részben, ismét helyreáll. A passiv állapot könnyű bekövetkezése az oka annak, hogy a vas, nikkel, kobalt stb. egyensúlyi potentialját sóik oldatával szemben csak bizonyos föltételek betartásával és akkor is csak közelítőleg határozhatjuk meg.¹

A polarisatio kísérleti meghatározásakor követendő eljárásokat csak vázlatosan ismertetjük.² Minthogy a polarisatio feszültsége a polarizáló áram kikapcsolásakor igen gyorsan változik, azt — hacsak a változását nem kívánjuk éppen tanulmányozni — az áram áthaladása közben kell meghatározni. Az anodosan és a kathodosan polarizált elektrod között fennálló potentialkülönbség (π_{ak}) ilyenkor a két elektrod potentialjából (ε_a és ε_k) és az elektrolyt mentén annak ellenállása (r) folytán bekövetkező potentialesésből (ri) a következő módon tevődik össze:

$$\pi_{ak} = \varepsilon_a - ri - \varepsilon_k,$$

hol ε_a a polarizáló áramforrás positiv sarkával, ε_k a negativ sarkkal összekötött, azaz az anodosan, illetőleg kathodosan polarizált elektrod potentialját jelenti, π_{ak} számértéke pedig, minthogy az anod potentialja a kathodénál magasabb, positiv előjelű. Az alább leírandó eljárással mért π potentialkülönbségből eszerint az egyik elektrod potentialját meghatározhatjuk, ha a másik elektrod potentialját és az ri értékét is ismerjük. Az egyik elektrod polarisatióját elhanyagolhatjuk és potentialját ennél fogva a polarizálás közben állandónak tekinthetjük, ha azt a vizsgálandó elektrodhoz képest nagynak választjuk (277. l.), pl. ha platina-korommal bevont nagyobb platinalemezt, amelyet hydrogen-, vagy oxygen-gáz átbuborékolatásával — aszerint, amint azt kathodul, vagy anodul kívánjuk használni — nem polarizálódó és ismert potentialú hydrogen-, illetőleg oxygenelektroddá alakítottunk,³ üvegcsőbe forrasztott rövid dróttal, esetleg csak ennek az üvegcső lecsiszolása útján szabadabbá tett kereszt-

¹ L. pl. Förster, El. w. Lös. 186 l.

² Részletesebb útmutatást ad Stähler, Arbeitsmethoden III, II. 895. lap és az ott, valamint Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messmethoden 457. l.-on idézett irodalom.

³ Ha ez elektrodok potentialját nem ismernők, akkor azt az áram megszakítása után a rendes compenzáló eljárással meghatározhatjuk.

metszetével állítunk szembe. Az i áramerősségnek megfelelő π potentialkülönbséget és az r ellenállást a következő eljárással mérhetjük.¹

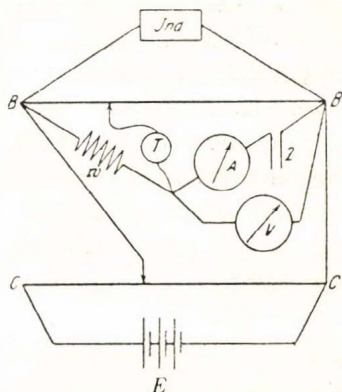
Egy, vagy több accumulatorból álló áramforrást (E , 157. rajz) CC' ellenállással rövidre zárunk és ebből csúszócontactussal olyan feszültségű áramot ágaztatunk el, hogy AZB' ágban az áram intenzitása a kívánt i értékű legyen. Ebben az ágban Z a polarizálendő elektrodot tartalmazó elem és A az i intenzitást mérő ampèremeter. V voltmeter méri az $Ri + \pi$ potentialkülönbséget, hol R az ampèremeter ellenállása. Az r ellenállást a következő fejezetben részletesebben leírandó W h e a t s t o n e-féle hiddal az elektrolysis megszakítása nélkül határozzuk meg; BB' a híd mérődrótja, w ismert, kicsiny ellenállás, Ind az inductorium és T a telefon. Az inductorium váltakozó árama a mérődrót és a melléje kapcsolt ágak között oszlik meg; a telefon elhallgatásakor a mérődrót két része úgy viszonylik egymáshoz, mint w ellenállás az AZ -ből és V -ből álló két ág együttes ellenállásához. A 216. lapon ismertetett szabály szerint ez az utóbbi ellenállás az A és Z ellenállásából (R és r) és a voltmeter R' ellenállásából

$$\frac{1}{\frac{1}{R+r} + \frac{1}{R'}} = \frac{(R+r)R'}{R+R'+r}$$

adódik. Ha tehát az ampèremeter és a voltmeter ellenállását ismerjük, vagy külön meghatároztuk, akkor az r értékét az említett arányból kiszámíthatjuk. Az a körülmény,

hogy az E áramforrás áramának is egy része a hídon megy át, az r ellenállás mérésekor nem zavar, mert a telefont csak az inductorium váltakozó árama szólaltatja meg. A váltakozó áram azonban a polarisatio értékére lehet befolyással, ezért az inductorium áramát csak éppen a méréshez szükséges időtartamra kapcsoljuk be. Ha a telefont tartalmazó ágba condensatort is iktatunk, akkor az E áramforrás áramának ez ágba jutását megakadályozhatjuk anélkül, hogy a telefon érzékenyséjét lényegesen megváltoztatnók; ebben az esetben w ellenállást az ampèremeterrel helyettesíthetjük és V voltmert B -vel és B' -vel kapcsolhatjuk össze. A voltmeter ilyenkor, úgy, mint előbb, az $Ri + \pi$ potentialkülönbséget méri, a mérődrót két része azonban ebben az esetben úgy viszonylik egymáshoz, mint az R az r -hez. A voltmeter ellenállását tehát ennél a kapcsolásmódnál nem kell ismernünk.

Ha az egyik elektrod polarisatióját a másikéhoz képest el nem hanyagolhatjuk, akkor az egyes elektrodok polarisatióját úgy vizsgálhat-



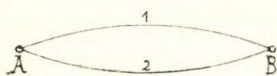
157. rajz.

¹ Stähler, Arbeitsmethoden III, II. 909. I.

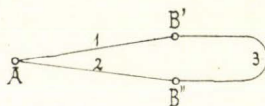
juk, hogy nem a kathod és az anod között fönnálló potentialkülönbséget mérjük, hanem harmadik segédelektrodot, pl. ismert potentialú normal kalomel- vagy hydrogenelektrodot alkalmazunk és azt a mérendő elektrodal elemmé combinálva, ennek elektromotoros erejét a compenzáló módszerrel meghatározzuk. Az így mért érték a vizsgálandó elektrod és a normal elektrod potentialján kívül még az elektrolyt mentén electrolysis közben fönnálló potentialesést is tartalmazza; ennek értékét vagy meg kell határoznunk,¹ vagy kísérletileg kiküszöböljük azáltal, hogy a normal elektrod összekötő csövét finom hajszálcsővé húzzuk ki és ennek végét közvetlenül az elektrodfelülethez illesztjük², vagy e csövet a vizsgálandó elektrodnak a másik elektrodtól elfordított és így nem az áramvonalak útjába eső oldalán helyezük el.

A polarisationak igen gyors változását, amilyen pl. a polarizáló áram bekapcsolását, vagy megszakítását közvetlenül követő időtartamban, vagy váltakozó áram használatakor észlelhető, igen gyors lengésű galvanometerrel, az ú. n. oscillograph-fal mérhetjük.³

A hőmérséklet mérése thermoelemmel. Két fémből álló zárt áramkörben (158. rajz) thermoelektromotoros erő keletkezik, ha a két érint-



158. rajz.



159. rajz.

kezési hely (A és B) hőmérséklete különböző. Ez elektromotoros erő értéke nem változik, ha a két fém közé pl. B -nél harmadik, esetleg negyedik stb. fémet iktatunk (159. rajz), föltéve, hogy az A érintkezési hely hőmérséklete ugyanaz maradt, a többié pedig egymással és B hőmérsékletével megegyező. Ebből következik, hogy a thermoelektromotoros erő szempontjából az is mellékes, hogy a különböző fémek egyszerűen érintkeznek-e, vagy — esetleg idegen fém közvetítésével — össze vannak-e forrasztva. Úgyszintén független a thermoelektromotoros erő abban az esetben, ha chemiai összetétel és mechanikai megmunkálás szempontjából egész hosszúságukban homogen drótokat alkalmazunk, attól is, hogy az állandó hőmérsékleten tartott forrasztási helyek közé eső drótrészeknek milyen a hőmérséklete és milyen a drót mentén ennek az esése. A thermoelektromotoros erő kizárólag az 1 és 2-vel jelölt fémek anyagi minőségének, továbbá B' , B'' stb. forrasztási helyek és A for-

¹ L. pl. Stähler, Arbeitsmethoden III, II. 912. l.

² Haber, Zeitschr. f. phys. Chemie 32, 208 (1900); Förster, El. w. Lös. 251. lap.

³ L. pl. Stähler, Arbeitsmethoden III, II. 916. lap.

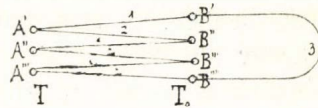
rasztási hely hőmérséklete különbségének függvénye és ezért e hőmérsékletkülönbség kísérleti meghatározására értékesíthető.

A thermoelektromotoros erő néhány fokra terjedő hőmérsékletközben a hőmérsékletkülönbséggel közelítőleg arányos; 0° és 100° között az 1° hőmérsékletkülönbségnek megfelelő átlagos értéke rézzel szemben mikrovoltokban (10^{-6} volt) a következő:

bismuth	---	---	---	---	—77	manganin	---	---	---	---	— 1·5
konstantan	---	---	---	---	—42	platinarhodium (10% Rh)	---	---	---	---	— 1·0
kobalt	---	---	---	---	—25	arany	---	---	---	---	— 0·3
nikkel	---	---	---	---	—23	czink	---	---	---	---	— 0·1
újezüst	---	---	---	---	—11	ezüst	---	---	---	---	— 0·1
higany	---	---	---	---	— 7·5	cadmium	---	---	---	---	+ 1·5
platina	---	---	---	---	— 7·4	sárgaréz	---	---	---	---	+ 4·4
ón	---	---	---	---	— 3·2	vas	---	---	---	---	+ 9·7
ólom	---	---	---	---	— 3·1	antimon	---	---	---	---	+ 29·6

Ez adatok csak a thermoelektromotoros erő nagyságrendjéről tájékoztatnak, értéke ugyanis az alkalmazott fém tisztaságának fokától lényegesen függ és ezért különböző szerzők adatai nagyobb mértékben eltérők. A sorozat bármely két tagjából álló thermoelem elektromotoros ereje a mellékül irt számok különbségével egyenlő (a réznek 0 érték felel meg). A zárt thermoelemben az áram a hidegebb forrasztási helyen a negatívabb értékhez tartozó fém felé halad.

Hőmérsékletmérésre való thermoelemet $0\cdot1$ — $0\cdot6$ mm vastagságú és a kísérleti berendezésnek megfelelő, rendszerint $0\cdot5$ — 1 m hosszúságú drótokból úgy állítunk elő, hogy azokat egyik végükön (A , 159. rajz) egymással, másik végükön (B' és B'') pedig rézdróttal összeforrasztjuk és az A forrasztási helyet a mérendő, B' és B'' forrasztási helyeket pedig ismert és állandó hőmérsékleten, legcélszerűbben 0°C -on tartva, a rézdrótokhoz kapcsolt, vagyis a 3-mal jelölt ágba iktatott mérőberendezéssel az elektromotoros erőt meghatározzuk. Több thermoelem sorozatos kapcsolásával az elektromotoros erőt az elemek számával arányosan növelhetjük¹ (160. rajz). Az elem drótjait gondosan szigetelni kell; a két szomszédos drót egyikére, még azok összeforrasztása előtt, 1 — 2 mm átmérőjű üveg-, magas hőmérséklet mérésekor porcellán-, quarcz- vagy magnesia-csővet húzunk (utóbbi kettő 1600 fokig használható) és a drótpárt

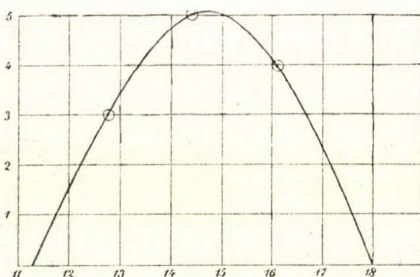


160. rajz.

¹ Ez eljárást igen kis hőmérsékletkülönbségek mérésekor alkalmazzuk. Ilyen thermoelemsorozatok készítésére vonatkozólag l. H a u s r a t h, Drudes Ann. d. Phys. 9, 522 (1902); M a g n u s, Ann. d. Phys. 31, 597 (1910); F l ü g e l, Zeitschr. f. phys. Chemie 79, 577 (1912).

3—4 mm átmérőjű, egyik végén zárt üvegcsőbe, vagy a durranógáz lángjában leforrasztott vékonyfalú, mázas porcellán-, quarcz-, vagy *Marquardt*-csőbe foglaljuk.¹ Az ismert hőmérsékleten tartandó forrasztási helyen a drótokat oly módon szigeteljük, hogy azokat mintegy 20 cm hosszúságú üvegcsőveken húzzuk át, majd ezeket a cső közepére eső forrasztási helyen **U**-alakúan meggörbítjük és jéggel megtöltött *Dewar*-edénybe, vagy más alkalmas fürdőbe egymás mellé helyezzük. Az üvegcsővekbe kevés paraffinolajat öntünk és nyílásukat pecsétviaszszal leragasztjuk.

Magas hőmérséklet mérésére a *Le Chatelier*-féle platina-platinarhodium-elem a legalkalmasabb, amely platinából és 10⁰/₀



161. rajz.

rhodiumot tartalmazó platina-rhodiumötvözetből áll; elektromotoros erejének hőmérsékleti együtthatója 250⁰ és 1600⁰ között mintegy 9—13 mikrovolt, közönséges és ennél alacsonyabb hőmérsékleten azonban jóval kisebb. Bizonyos vizsgálatokhoz jó szolgálatot tehet a 2—3-szor érzékenyebb ezüst-nikkel-elem is, amely mintegy 900⁰-ig használható.² Az oxidálódó fémek-

ből álló thermoelemek a kezdődő izzásnál magasabb hőmérsékleten kevésbé alkalmasak, ellenben ennél alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb thermoelektromotoros erejüknél fogva a *Le Chatelier*-féle elemnél előnyösebbek. A leghasználatosabbak a réz-konstantan-elem, fokonként mintegy 40 mikrovoltot és a vas-konstantan-elem, kb. 50 mikrovoltot kitevő hőmérsékleti együtthatóval. A réz-konstantan-elemben a rezet az elektromotoros erő lényegesebb változása nélkül ezüsttel is helyettesíthetjük, utóbbi elemmel mintegy 650⁰-ig mérhetünk. Az elektromotoros erő (π) és a hőmérséklet (t) között lévő összefüggést rendszerint

$$t = a + b\pi + c\pi^2 + \dots$$

alakú interpoláló képlettel fejezzük ki, melynek állandóit az illető elemre vonatkozólag úgy határozzuk meg, hogy az elektromotoros erőt legalább annyiféle ismert hőmérsékleten mérjük, mint ahány állandó meghatározandó és az egymáshoz tartozó értékeket az interpoláló képletbe behelyettesítve, az így kapott egyenletekből az állandókat kiszámítjuk (I. a 128. lapon a lábjegyzetet). Minthogy e képlettel, különösen, ha a

¹ Thermoelemekhez való vékonyfalú porcellán-, *Marquardt*-, vagy magnesia-csővek a berlini „Kön. Porzellan-Manufactur“-nál szerezhetők be.

² G. v. Hevesy u. E. Wolff, Phys. Zeitschr. 11, 473 (1910).

másodiknál magasabb hatványokat is tartalmaz, a számítás kényelmetlen, ebben és ehhez hasonló esetekben is a számítást a következő módon egyszerűsíthetjük.¹ A hőmérsékletet első megközelítéssel az elektromotoros erő lineáris függvényének tekintjük:

$$t = \alpha + \beta \pi;$$

az α és β állandókat úgy határozzuk meg, hogy a legalacsonyabb (t_1) és a legmagasabb hőmérsékleten (t_2) mért elektromotoros erő értéke, π_1 és π_2 , az egyenletnek eleget tegyen. A közbeeső hőmérsékleteken az egyenlet javításra szorul, úgy hogy általánosságban

$$t = \alpha + \beta \pi + \Delta.$$

Δ értékét az elektromotoros erőnek néhány, π_1 és π_2 közé eső értékére nézve megállapítjuk oly módon, hogy az ezeknek megfelelő hőmérsékletet úgy a

$$t = a + b\pi + c\pi^2 + \dots, \text{ mint a } t = \alpha + \beta\pi$$

egyenletből kiszámítjuk és az utóbbi értéket az előbbiből levonjuk. E Δ értékeket az elektromotoros erő függvényeként koordinatarendszerben grafikaiul ábrázoljuk; abszcissának az elektromotoros erőt, ordinatának a megfelelő Δ értéket véve, a 161. rajznak megfelelő görbét kapunk, amelyből most már bármely mért elektromotoros erőhöz tartozó Δ értéket közvetlenül kiolvashatunk és ennek felhasználásával azután a

$$t = \alpha + \beta \pi + \Delta$$

egyenletből a megfelelő hőmérsékletet kiszámíthatjuk. A leirt eljárás pontosabb, mintha ordinatának közvetlenül a mért elektromotoros erőhöz tartozó hőmérsékletet vinnők föl.

A thermoelem állandóinak meghatározásához szükséges ismert hőmérsékleteket tiszta folyadékok forralásával, vagy alkalmas anyagok olvasztásával állítjuk elő. A 35. lapon néhány szabatosabban ismert forráspontot és olvadáspontot már közöltünk; ilyenek a széndioxyd, a víz, a naphtalin, a benzophenon és a kén forráspontja, továbbá a higany és a glaubersó olvadáspontja. Ez adatokat még kiegészíthetjük a következőkkel:²

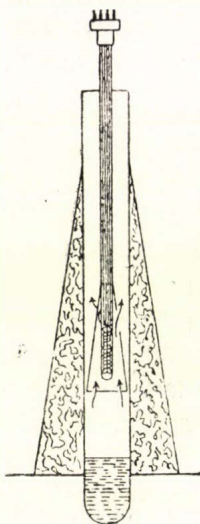
ón	olvadáspontja ...	231·84°	natriumchlorid olvadáspontja ...	800 °
cadmium	„ ...	320·9 °	ezüst	„ ... 960·5°
czink	„ ...	419·4 °	arany	„ ... 1063 °
antimon	„ ...	630 °	palladium	„ ... 1557 °

A víz forráspontjának hőmérsékletét a 34. lapon leirt készülékkel állíthatjuk elő. A ként, nemkülönben a naphtalint, vagy a benzophenont

¹ Ostwald-Luther, Phys. chem. Messungen 513. l.

² Verhandl. d. deutsch. phys. Ges. 18, 1. (1916).

is 4·5—5 cm átmérőjű és 45—50 cm hosszúságú csőalakú edényben¹ forraljuk (162. rajz); hogy a gőz túl ne hevülhessen, azt a láng közvetlen sugárzásával szemben bádoggal védjük, melyen csak a csőnek folyékonyként tartalmazó része halad át, a környezet hűtő hatását pedig oly módon csökkentjük, hogy a csövet bádogkúppal vesszük körül és a közbeeső tért aszbesztgyapottal töltjük ki. A thermoelem befogadására való néhány mm átmérőjű üveg-, vagy porcelláncsövet a forraló edény tengelyében helyezük el; hogy a hőszugárzást a forraló edény



162. rajz.

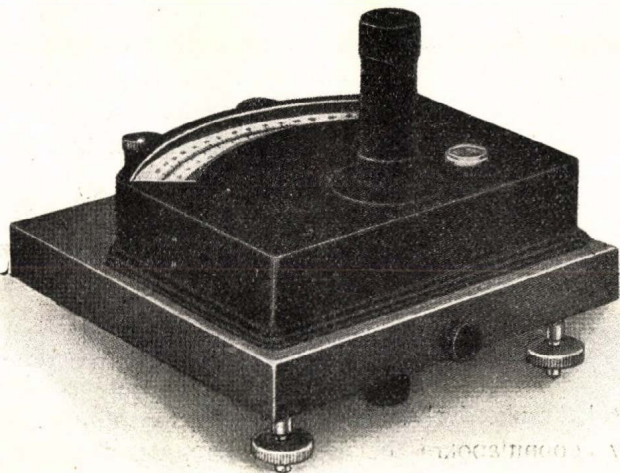
hidegebb fala felé megakadályozzuk, a cső alsó beforrasztott végére vaspléhből, vagy czélszerűbben keményített és kiizzított aszbesztből készült kúpalakú tokot erősítünk, mibe alul és felül több nagyobb nyílást vágunk. Az olvadáspont észlelésekor követendő eljárást már a 104. oldalon ismertettük. A Kahlbaum gyárától beszerzett, „Kahlbaum” jelzésű legtisztább készítmények a czélnak megfelelnek. Az arany olvadáspontjának megfelelő elektromotoros erőt a következő módszerrel is mérhetjük. A thermoelemet a forrasztási helyén kettévágjuk és két drótja közé Bunsen-lángban közel ugyanolyan vastagságú, mintegy 5 mm hosszú tiszta aranydrótot forrasztunk. A thermoelem drótjait elektromos úton hevíthetők, kis átmérőjű porcelláncsőben úgy helyezük el, hogy az aranydrót a cső középre essék, majd hevítés közben millivoltmérővel az elektromotoros erőt észleljük. A drót olvadásakor az áramkör megszakad; az elektromotoros erőnek ilyenkor észlelt legmagasabb értéke az arany olvadáspontjának felel meg.

A thermoelem elektromotoros erejét galvanométerrel, vagy a compensatiós módszerrel mérjük. Az előbbi eljárás kényelmesebb ugyan, de kevésbé pontos, egyrészt a kitérés észlelésének korlátozottabb szabotosságánál fogva, másrészt mert a kitérés, ha az elem ellenállása, illetőleg annak a hőmérséklettel és a hevített drótrész hosszúságával való változása a mérőeszköz ellenállása mellett el nem hanyagolható, az elem ellenállásától is függ. Ezért csak olyan esetben alkalmazzuk, mikor a hőmérsékletet néhány tized százaléknál pontosabban nem kell meghatározni.² A Le Chatelier-féle platina-platinarhodium-elemt

¹ A csövet czélszerűen jeni 53^{mm} jelzésű üvegből készítjük, mert ez a kevésbé lassú lehűlésekor, vagy fölmelegítésekor nem reped oly könnyen, mint a közönséges üveg; L. Henning, Die Grundlagen, Methoden u. Ergebnisse d. Temperaturmessung, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1915, 253. l.; Kohlrusch, Prakt. Physik 166. l.

² L. pl. e módszer alkalmazását kis hőmérsékletkülönbségek meghatározására: Magnus, Ann. d. Phys. 31, 597 (1910).

többnyire millivoltmeterrel kapcsolatosan használják; ilyen pl. a Siemens & Halske-féle pyrometer (163. rajz), melynek ellenállása 400—500 ohm s amelynek 18 millivoltig terjedő főosztályzaton kívül a hőmérséklet közvetlen leolvasására C⁰-okra beosztott osztályzata is van. Az eszközt a reá szerelt libella segítségével pontosan vízszintesre állítjuk, majd a homlokoldalán levő csavar meglazításával a tekercset deszarretáljuk és a felfüggesztő fonalat tartalmazó, a közepen emelkedő cső fedelét levéve, a torsiogomb forgatásával a mutatót az osztályzat 0 vonalára, vagy, ha a thermoelem hidegebb forrasztási helyét nem 0 C⁰-on, hanem más hőmérsékleten tartjuk, az ezen hőmérsékletnek megfelelő osztályzatrészre állítjuk be. A thermoelemet csak az eszköz



163. rajz.

beállítása után kapcsoljuk az áramkörbe. A platina-platinarhodium-elem elektromotoros ereje és a hőmérséklet között Day és Clement szerint¹ 400⁰ és 1100⁰ között (a hidegebb forrasztási helynek 0 C⁰-on tartása esetén és az elektromotoros erőt mikrovoltokban kifejezve) a következő összefüggés áll fenn:

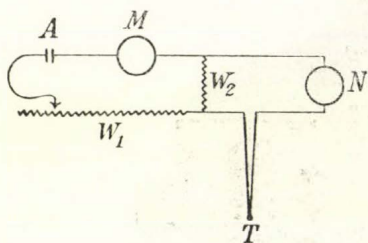
$$t = 47.2 + 0.11297 \pi - 1.3946 \cdot 10^{-6} \pi^2;$$

e képlet állandóinak értékét azonban a használt elemre és mérőeszközre vonatkozólag czélszerűen magunk, pl. a kén forráspontjához, az antimon és az arany olvadáspontjához tartozó elektromotoros erő észlelésével állapítjuk meg. 300⁰ és 1600⁰ között a thermoelektromotoros erőt a hőmérséklet harmadfokú függvényeként állíthatjuk elő; e függvény állandóit a cadmium, antimon, arany és palladium olvadáspontjának észlelésével

¹ Americ. Journ. Science 26, 405 (1908).

határozzuk meg. Az összefüggés grafikai ábrázolására vonatkozólag l. a 285. lapon elmondottakat.

A thermoelektromotoros ϵ erőt legrövidebben a compensációs módszerrel, kis ellenállású, pl. Diesselhorst-féle compensáló készüléket és nullaeszközü kis ellenállású galvanometert használva határozzuk meg. Kisebb, kb. $1/1000$ pontosságot a következő berendezéssel is érhetünk el.¹ Az accumulator (A , 164. rajz) áramkörébe W_1 szabályozó ellenállást, W_2 ismert ellenállást és M milliampèremetert kapcsoljuk, a W_2 -ből elágaztatott áramkörbe pedig T thermoelemet és nullaeszközü N galvanometert iktatjuk. W_1 szabályozó ellenállással az áramerősséget addig változtatjuk, míg a thermoelem elektromotoros ereje compensálva van, vagyis N galvanometer már nem tér ki, ilyenkor a milliampèremeteren leolvasott áramerősség, W_2 ellenállással szorozva, a thermoelem elektromotoros erejét millivoltokban adja meg. A számítás egyszerűsítése céljából W_2 ellenállást 0,1, vagy 0,01 stb. ohm-nak választjuk.



164. rajz.

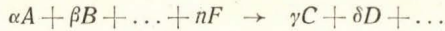
Thermoelektromotoros erők mérésekor a vezetékek gondos szigetelésére, valamint zavaró idegen thermoáramok kizárására nagy súlyt kell helyezni. A vezetékeket ezért szabadon vezetjük, vagy, ahol ez nem lehetséges,

üveg- vagy kaucsukcsővel szigeteljük, a mérőeszközöket is szigetelő üveg-, vagy ebonitlapokra helyezzük. A galvanometer áramkörében különböző fémek alkalmazását a lehetőségig kerüljük, ilyeneket tartalmazó készülékrészeket, vagy készüléket melegítő, vagy hűtő légáramlatokkal és a test hőszugárzásával szemben úgy védünk, hogy azokat gyapotba csomagoljuk és esetleg védő faszekrényvel is körülveszjük. Idegen thermoáramok hatását kiküszöbölhetjük, ha közvetlenül a thermoelemhez kapcsolt commutatorral a thermoelem áramát, illetőleg a compensációs módszer alkalmazásakor ezzel egyidejűleg az accumulatorhoz kapcsolt commutatorral ennek az áramát is commutáljuk; minthogy az idegen thermoáramok iránya eközben ugyanaz marad, a galvanometer jobb- és baloldali kitérésének különbsége, az ú. n. commutált kitérés a thermoelem okozta kitérés kétszeresének felel meg. Ez eljárás csak akkor vezet célhoz, ha a thermoelemhez kapcsolt commutator maga

¹ Lindeck u. Rothe, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 20, 293 (1900). Más mérőberendezéseket l. Hausrath és Flügel idézett dolgozatában (283. l.), valamint a 199. lapon idézett munkákban. V. ö., továbbá F. M. Jaeger, Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen. Wolfers, Groningen, 1913.

10. Néhány elektrodfolyamat normal potentialja. (259. 1.)¹

A táblázat első három rovata az elektrodfolyamatnak megfelelő,



alakban irt reactioegyenletet, a negyedik rovat a hidrogenelektrodra vonatkoztatott normal potentialt tartalmazza. A normal potential a csupán oldott állapotban jelenlévő anyagoknak egységnyi koncentrációjára, a gázállapotban is jelenlévőknek egységnyi (1 atm.) nyomására vonatkozik. Egységnyi koncentrációjú az az oldat, amely literenként az illető anyagnak *g*-molekulasúlynyi, vagyis az *A*, *B*, *C* stb. képlettel kifejezett mennyiségét tartalmazza. A normal potential előjele a normal hidrogenelektroddal galvánelemmé kombinált elektrod elektromos töltésének az előjelével egyezik.

Az adatok szobahőmérsékleten (18–25 C⁰) érvényesek. Az oxygenelektrodra vonatkozó értékek számítottak.

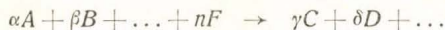
$\alpha A + \beta B + \dots + nF \rightarrow n \gamma C + \delta D + \dots$			Normal potential _{0[°]h}
<i>Li</i>	1	<i>Li</i> ·.....	−3.02
<i>K</i>	1	<i>K</i> ·.....	−2.92
<i>Na</i>	1	<i>Na</i> ·.....	−2.71
<i>Mg</i>	2	<i>Mg</i> ··.....	−1.55
<i>H</i> ₂ <i>gáz</i> + 2 <i>OH</i> '.....	2	2 <i>H</i> ₂ <i>O</i>	−0.82
<i>Hg</i> + <i>SH</i> ' + <i>OH</i> '.....	2	<i>HgS</i> _{szil.} + <i>H</i> ₂ <i>O</i>	−0.77
<i>Zn</i>	2	<i>Zn</i> ··.....	−0.76
<i>Tl</i> + <i>Cl</i> '.....	1	<i>TlCl</i> _{szil.}	−0.55
<i>S</i> ''.....	2	<i>S</i> _{szil.}	−0.55
<i>Ag</i> + 3 <i>CN</i> '.....	1	<i>Ag(CN)</i> ₃ ''.....	−0.51
<i>Fe</i>	2	<i>Fe</i> ··.....	−0.43
<i>Cd</i>	2	<i>Cd</i> ··.....	−0.40
<i>Hg</i> + 4 <i>CN</i> '.....	2	<i>Hg(CN)</i> ₄ ''.....	−0.37
<i>Pb</i> + <i>SO</i> ₄ ''.....	2	<i>PbSO</i> ₄ <i>szil.</i>	−0.34
<i>Tl</i>	1	<i>Tl</i> ·.....	−0.33
<i>Co</i>	2	<i>Co</i> ··.....	−0.29
<i>Pb</i> + 2 <i>Cl</i> '.....	2	<i>PbCl</i> ₂ <i>szil.</i>	−0.26
<i>Ni</i>	2	<i>Ni</i> ··.....	−0.22
<i>V</i> ··.....	1	<i>V</i> ····.....	−0.2
<i>Cu</i> + <i>J</i> '.....	1	<i>CuJ</i> _{szil.}	−0.17
<i>Ag</i> + <i>J</i> '.....	1	<i>AgJ</i> _{szil.}	−0.14
<i>Pb</i>	2	<i>Pb</i> ··.....	−0.12
<i>Sn</i>	2	<i>Sn</i> ··.....	−0.10
<i>Fe</i>	3	<i>Fe</i> ····.....	−0.04
<i>Ti</i> ····.....	1	<i>Ti</i> ····.....	−0.04
<i>H</i> ₂ <i>gáz</i>	2	2 <i>H</i> ·.....	0.00
<i>Ag</i> + <i>Br</i> '.....	1	<i>AgBr</i> _{szil.}	0.08
<i>Sb</i> ····.....	3	<i>Sb</i> ····.....	0.1
<i>Hg</i> + 2 <i>OH</i> '.....	2	<i>HgO</i> _{szil.} + <i>H</i> ₂ <i>O</i>	0.11
<i>Cu</i> + <i>Cl</i> '.....	1	<i>CuCl</i> _{szil.}	0.13
<i>Cu</i> ·.....	1	<i>Cu</i> ··.....	0.18
<i>Bi</i> ····.....	3	<i>Bi</i> ····.....	0.2
<i>Sn</i> ··.....	2	<i>Sn</i> ····.....	0.2
<i>Ag</i> + <i>Cl</i> '.....	1	<i>AgCl</i> _{szil.}	0.22
2 <i>Hg</i> + 2 <i>Cl</i> '.....	2	<i>Hg</i> ₂ <i>Cl</i> ₂ <i>szil.</i>	0.275

¹ Abhandlungen d. deutsch. Bunsengesellschaft. II. Bd. R. Abegg, Fr. Auerbach, R. Luther. Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. 1911. 1. Ergänzungsheft von Fr. Auerbach. 1915. W. Knapp. Halle a. S.

$\alpha A + \beta B + \dots + nF \rightarrow n = \gamma C + \delta D + \dots$		Normal potential 0 ^{5h}	
As	3	As' ..	+0.3
Cu	2	Cu ..	+0.34
2Ag + 2OH'	2	Ag ₂ O _{szil.} + H ₂ O	+0.35
Ag + 2NH ₃	1	Ag(NH ₃) ₂ '	+0.38
Fe(CN) ₆ '''	1	Fe(CN) ₆ '''	+0.40
4OH'	4	O ₂ gáz + 2H ₂ O	+0.41
U ^{'''} + 2H ₂ O	2	UO ₂ '' + 4H'	+0.41
2Ni(OH) ₂ szil. + 2OH'	2	Ni ₂ O ₃ (H ₂ O) _x + (3-x)H ₂ O	+0.49
Cu	1	Cu ..	+0.52
MnO ₂ szil. + 4OH'	3	MnO ₄ ' + 2H ₂ O	+0.54
2J'	2	J ₂ szil.	+0.54
H ₃ AsO ₂ + 2H ₂ O	2	H ₃ AsO ₄ + 2H'	+0.48
MnO ₄ '	1	MnO ₄ '	+0.61
2Hg + SO ₄ '	2	Hg ₂ SO ₄ szil.	+0.62
2Ag + SO ₄ '	2	Ag ₂ SO ₄ szil.	+0.65
H ₂ O ₂	2	O ₂ gáz + 2H'	+0.7
Fe ..	1	Fe ..	+0.75
Ag ..	1	Ag ..	+0.80
2Hg ..	2	Hg ₂ ..	+0.80
Cl' + 2OH'	2	ClO' + H ₂ O	+0.90
Hg ₂ ' ..	2	2Hg ..	+0.92
HNO ₂ + H ₂ O	2	NO ₃ ' + 3H'	+0.94
2OH'	2	H ₂ O ₂	+1.0
J' + 3H ₂ O	6	JO ₃ ' + 6H'	+1.08
2Br' ..	2	Br ₂ foly.	+1.08
2H ₂ O ..	4	O ₂ gáz + 4H'	+1.23
Tl' ..	2	Tl ^{'''} ..	+1.24
Mn .. + 2H ₂ O	2	MnO ₂ szil. + 4H'	+1.35
2Cl' ..	2	Cl ₂ gáz ..	+1.36
Pb .. + 2H ₂ O	2	PbO ₂ szil. + 4H'	+1.44
Mn .. + 4H ₂ O	5	MnO ₄ ' + 8H'	+1.52
Ce ..	1	Ce ..	+1.6
MnO ₂ szil. + 2H ₂ O	3	MnO ₄ ' + 4H'	+1.63
PbSO ₄ szil. + 2H ₂ O	2	PbO ₂ szil. + 4H' + SO ₄ '	+1.66
2H ₂ O ..	2	H ₂ O ₂ + 2H'	+1.8
Co ..	1	Co' ..	+1.8
O ₂ gáz + H ₂ O ..	2	O ₃ gáz + 2H' ..	+1.9

10. Néhány elektrodfolyamat normal potentialja. (259. l.)¹

A táblázat első három rovata az elektrodfolyamatnak megfelelő,



alakban irt reactioegyenletet, a negyedik rovat a hidrogenelektrodra vonatkoztatott normal potentialt tartalmazza. A normal potential a csupán oldott állapotban jelenlévő anyagoknak egységnyi koncentrációjára, a gázállapotban is jelenlévőknek egységnyi (1 atm.) nyomására vonatkozik. Egységnyi koncentrációjú az az oldat, amely literenként az illető anyagnak *g*-molekulasúlynyi, vagyis az *A*, *B*, *C* stb. képlettel kifejezett mennyiségét tartalmazza. A normal potential előjele a normal hidrogenelektroddal galvánelemmé kombinált elektroddal elektromos töltésének az előjelével egyezik.

Az adatok szobahőmérsékleten (18–25 C⁰) érvényesek. Az oxygenelektrodra vonatkozó értékek számítottak.

$\alpha A + \beta B + \dots + nF \rightarrow \gamma C + \delta D + \dots$	<i>n</i> =		Normal potential 0 [°] Eh
<i>Li</i> ...	1	<i>Li</i> •	−3.02
<i>K</i> ...	1	<i>K</i> •	−2.92
<i>Na</i> ...	1	<i>Na</i> •	−2.71
<i>Mg</i> ...	2	<i>Mg</i> ••	−1.55
<i>H</i> ₂ gáz + 2 <i>OH</i> '	2	2 <i>H</i> ₂ <i>O</i>	−0.82
<i>Hg</i> + <i>SH</i> ' + <i>OH</i> '	2	<i>HgS</i> _{sz.} + <i>H</i> ₂ <i>O</i>	−0.77
<i>Zn</i> ...	2	<i>Zn</i> ••	−0.76
<i>Tl</i> + <i>Cl</i> '	1	<i>TlCl</i> _{szil.}	−0.55
<i>S</i> ''	2	<i>S</i> _{szil.}	−0.55
<i>Ag</i> + 3 <i>CN</i> '	1	<i>Ag(CN)</i> ₃ ''	−0.51
<i>Fe</i> ...	2	<i>Fe</i> ••	−0.43
<i>Cd</i> ...	2	<i>Cd</i> ••	−0.40
<i>Hg</i> + 4 <i>CN</i> '	2	<i>Hg(CN)</i> ₄ ''	−0.37
<i>Pb</i> + <i>SO</i> ₄ ''	2	<i>PbSO</i> ₄ szil.	−0.34
<i>Tl</i> ...	1	<i>Tl</i> •	−0.33
<i>Co</i> ...	2	<i>Co</i> ••	−0.29
<i>Pb</i> + 2 <i>Cl</i> '	2	<i>PbCl</i> ₂ szil.	−0.26
<i>Ni</i> ...	2	<i>Ni</i> ••	−0.22
<i>V</i> ••	1	<i>V</i> •••	−0.2
<i>Cu</i> + <i>J</i> '	1	<i>CuJ</i> szil.	−0.17
<i>Ag</i> + <i>J</i> '	1	<i>AgJ</i> szil.	−0.14
<i>Pb</i> ...	2	<i>Pb</i> ••	−0.12
<i>Sn</i> ...	2	<i>Sn</i> ••	−0.10
<i>Fe</i> ...	3	<i>Fe</i> •••	−0.04
<i>Ti</i> •••	1	<i>Ti</i> ••••	−0.04
<i>H</i> ₂ gáz...	2	2 <i>H</i> •	+0.00
<i>Ag</i> + <i>Br</i> '	1	<i>AgBr</i> szil.	+0.08
<i>Sb</i> ...	3	<i>Sb</i> •••	+0.1
<i>Hg</i> + 2 <i>OH</i> '	2	<i>HgO</i> szil. + <i>H</i> ₂ <i>O</i>	+0.11
<i>Cu</i> + <i>Cl</i> '	1	<i>CuCl</i> szil.	+0.13
<i>Cu</i> •	1	<i>Cu</i> ••	+0.18
<i>Bi</i> ...	3	<i>Bi</i> •••	+0.2
<i>Sn</i> ••	2	<i>Sn</i> ••••	+0.2
<i>Ag</i> + <i>Cl</i> '	1	<i>AgCl</i> szil.	+0.22
2 <i>Hg</i> + 2 <i>Cl</i> '	2	<i>Hg</i> ₂ <i>Cl</i> ₂ szil.	+0.275

¹ Abhandlungen d. deutsch. Bunsengesellschaft. II. Bd. R. Aebegg, Fr. Auerbach, R. Luther. Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. 1911. 1. Ergänzungsheft von Fr. Auerbach. 1915. W. Knapp. Halle a. S.

$\alpha A + \beta B + \dots + nF \rightarrow \gamma C + \delta D + \dots$		Normal potential $_{0}E^h$	
	$n =$		
As	3	As ^{...}	+0.3
Cu	2	Cu ^{..}	+0.34
2Ag + 2OH'	2	Ag ₂ O _{szil.} + H ₂ O	+0.35
Ag + 2NH ₃	1	Ag(NH ₃) ₂ [·]	+0.38
Fe(CN) ₆ ^{''''}	1	Fe(CN) ₆ ^{''''}	+0.40
4OH'	4	O ₂ gáz + 2H ₂ O	+0.41
U ^{....} + 2H ₂ O	2	UO ₂ ^{..} + 4H [·]	+0.41
2Ni(OH) ₂ szil. + 2OH'	2	Ni ₂ O ₃ (H ₂ O) _x + (3-x)H ₂ O	+0.40
Cu	1	Cu [·]	+0.52
MnO ₂ szil. + 4OH'	3	MnO ₄ ' + 2H ₂ O	+0.54
2J'	2	J ₂ szil.	+0.54
HAsO ₂ + 2H ₂ O	2	H ₃ AsO ₄ + 2H [·]	+0.58
MnO ₄ '	1	MnO ₄ '	+0.61
2Hg + SO ₄ ^{''}	2	Hg ₂ SO ₄ szil.	+0.62
2Ag + SO ₄ ^{''}	2	Ag ₂ SO ₄ szil.	+0.65
H ₂ O ₂	2	O ₂ gáz + 2H [·]	+0.7
Fe ^{..}	1	Fe ^{...}	+0.75
Ag	1	Ag [·]	+0.80
2Hg	2	Hg ₂ ^{..}	+0.80
Cl' + 2OH'	2	ClO' + H ₂ O	+0.90
Hg ₂ ^{..}	2	2Hg ^{..}	+0.92
HNO ₂ + H ₂ O	2	NO ₃ ' + 3H [·]	+0.94
2OH'	2	H ₂ O ₂	+1.0
J' + 3H ₂ O	6	JO ₃ ' + 6H [·]	+1.08
2Br'	2	Br ₂ foly.	+1.08
2H ₂ O	4	O ₂ gáz + 4H [·]	+1.23
Tl [·]	2	Tl ^{...}	+1.24
Mn ^{..} + 2H ₂ O	2	MnO ₂ szil. + 4H [·]	+1.35
2Cl'	2	Cl ₂ gáz	+1.36
Pb ^{..} + 2H ₂ O	2	PbO ₂ szil. + 4H [·]	+1.44
Mn ^{..} + 4H ₂ O	5	MnO ₄ ' + 8H [·]	+1.52
Ce ^{...}	1	Ce ^{....}	+1.6
MnO ₂ szil. + 2H ₂ O	3	MnO ₄ ' + 4H [·]	+1.63
PbSO ₄ szil. + 2H ₂ O	2	PbO ₂ szil. + 4H [·] + SO ₄ ^{''}	+1.66
2H ₂ O	2	H ₂ O ₂ + 2H [·]	+1.8
Co ^{..}	1	Co ^{...}	+1.8
O ₂ gáz + H ₂ O	2	O ₃ gáz + 2H [·]	+1.9

thermoelektromotoros erőktől mentes, ezért ezt a contactusok egyenlő hőmérsékletének biztosítására petróleum- vagy paraffinolajfürdőben kell elhelyezni.¹ A felsorolt hibaforrások annál nagyobb jelentőségűek, minél kisebb a hőmérsékletkülönbség, amit a thermoelemmel mérni kívánunk.

Az ellenállás (vezetőképesség) mérése. Általános megjegyzések.

Az ellenállás, vagy annak reciprok értéke, a vezetőképesség, a vezető anyagi minőségén, hőmérsékletén és esetleg még más tényezőkön (nyomás, fény, mágneses hatás, radioactiv sugárzás stb.) kívül a vezető méreteitől, továbbá, minthogy az ellenállás az Ohm-féle törvény alapján definiált állandó, az áramvonalak lefutásától, azaz az áram be- és kilépésének helyétől és módjától is függ. Hengeralakú vezető és a henger alkotójával párhuzamosan haladó áramvonalak esetén az ellenállás (r) a henger hosszúságával (l) egyenesen és keresztmetszetével (q) fordítva arányos, azaz

$$r = \sigma \frac{l}{q};$$

az arányossági tényező, vagyis az 1 cm hosszúságú és 1 cm^2 keresztmetszetű vezetőnek az ellenállása az ú. n. *fajlagos* vagy *specificus ellenállás* (σ). Az ellenállás (r) egysége az ohm lévén, a fajlagos ellenállása a

$$\sigma = r \text{ ohm} \cdot \frac{q \text{ cm}^2}{l \text{ cm}}$$

összefüggés értelmében az *ohm.cm.* Szabálytalan alakú vezető ellenállása a vezető méreteinek bonyolódottabb függvénye; ha ezt általánosságban C -vel jelöljük, akkor

$$r = \sigma \cdot C,$$

hol C a vezető betöltötte tér *capacitása*. A fajlagos ellenállás reciprok értékét *fajlagos* vagy *specificus vezetőképességnek* nevezzük és α -val jelöljük, úgy hogy

$$\alpha = \frac{1}{\sigma}$$

és általánosságban

$$\alpha = \frac{1}{r} C.$$

A fajlagos vezetőképesség egysége a reciprok ohm.cm $\left(\frac{1}{\text{ohm.cm}}\right)$, a kapacitása pedig $\frac{1}{\text{cm}}$.

¹ L. pl. Otto Wolff berlini ellenállásgyár árjegyzékét és Hausrath, Magnus és Flügel idézett dolgozatait (283. l.), továbbá A. Thiel u. E. Caspar, Zeitschr. f. phys. Chemie 86, 262 (1914) és A. Magnus, Ann. d. Phys. [4], 48, 988 (1915).

Az anyagi minőség befolyása egyrészt a vezetőképesség számértékében, másrészt a vezetés mechanizmusában nyilvánul. A fémes vezetőkben a vezetést szabad elektronok, a nemfémes vezetőkben elektromos töltésű anyagi részek, az ionok közvetítik. Az utóbbi csoport-hoz tartoznak az elektrolytek, melyeknek ionjai elektrolytes disszociatio útján keletkeznek és a gázok, amelyek csak külső energiaforrás hatására és csak e hatás tartamára válnak vezetőkke s amelyekre az Ohm-féle törvényt is csak bizonyos megszorítással alkalmazhatjuk. A gázok vezetőképességének mérésén alapszik a radioaktivitás jelenségeinek egyik vizsgálati módszere; minthogy e jelenségekkel ebben a munkában nem foglalkozunk, a gázok vezetőképességének mérésére használatos módszereket sem ismertetjük.

Arra, hogy a vezető fémesen, vagy elektrolytesen vezet-e, legbiztosabban az elektrodokon, vagyis az áram be- és kivevése helyén észlelhető jelenségekből következtetünk. E helyeken bekövetkező kémiai változás esetén elektrolytes vezetéssel van dolgunk, e változást azonban néha csak körültekintő vizsgálat útján ismerhetjük föl,¹ vagy csak az elektrodok polarisatiójából következtethetünk kémiai változásra.² Hogy valamely vezető egyidejűleg fémesen és elektrolytesen vezethet-e, ez idő szerint még eldöntetlen.

A hőmérséklettel úgy a fémek, mint az elektrolytek vezetőképése változik; a tiszta fémeké a hőmérséklet emelésekor fokenkint a 0° -hoz tartozó értéknek mintegy 0.4% -ával, ötvözeteké rendszerint ennél kisebb mértékben csökken, a legtöbb elektrolyté pedig $2-3\%$ -kal növekedik. A hőmérsékletet ezért különösen elektrolytek ellenállásának mérésénél az elérendő pontosságnak megfelelő szabatosággal ismernünk kell; tekintettel kell lennünk továbbá arra is, hogy az áram termelte Joule-féle hő hatására a vezető hőmérséklete megváltozhatik, miért is a mérendő ellenállást csak annyira szabad a mérőárammal megterhelni, hogy a fölmelegedés okozta ellenállásváltozás elhanyagolható legyen. A fémek ellenállásának a hőmérséklettel való változását viszont a hőmérséklet mérésére értékesíthetjük (l. az ellenálláshőmérőről szóló fejezetet).

Az ellenállás mérésére használatos módszerek mind olyanok, hogy a mérésnél a vizsgálandó vezetőn kisebb-nagyobb erősségű áram halad át. Minthogy ez az elektrolytekben kémiai változást idéz elő, ami részben az ellenállás megváltozásában, részben polarisatióban nyilvánul, a fémes vezetők vizsgálatára használt módszereket elektrolytekre csak megfelelő módosítással alkalmazhatjuk. A következőkben ezért előbb a fémes

¹ V. ö. pl. Bose, Ann. d. Phys. 9, 164 (1902).

² Bädeker, Ann. d. Phys. 29, 566 (1909); Rudert, u. o. 31, 559 (1910); Koenigsberger u. Schilling, u. o. 32, 179 (1910); Doelter, Monatshefte f. Chemie 31, 493 (1910).

vezetők ellenállásának meghatározására alkalmas néhány eljárást ismer-tetünk, az elektrolytek vezetőképességéről pedig külön fejezetben emlé-kezünk meg.

Fémes vezetők ellenállásának kísérleti meghatározása. Wheat-stone híd-módszere. E leggyakrabban alkalmazott eljárás a következő tételen alapszik. Ha E áramforrás árama (165. rajz) két ág között megoszlik, akkor a két ágat áthidaló vezetőkön, az ú. n. hídon csak abban az esetben nem halad át áram, ha a híd által el-különített részek ellenállásai között a következő össze-függés áll fenn:

$$a : b = A : B.$$

Mint hogy ugyanis egy vezető mentén annak két pontja között fennálló potentialkülönbség a két pont közé eső ellen-állással arányos, azaz

$$\frac{V_1 - V_3}{V_3 - V_2} = \frac{a}{A} \quad \text{és}$$

$$\frac{V_1 - V_4}{V_4 - V_2} = \frac{b}{B},$$

a fenti föltételből, melyet $\frac{a}{A} = \frac{b}{B}$ alakban is írhatunk, következik

$$\frac{V_1 - V_3}{V_3 - V_2} = \frac{V_1 - V_4}{V_4 - V_2},$$

azaz

$$V_3 = V_4,$$

a híd végpontjai között tehát ebben az esetben potentialkülönbség nem áll fenn.

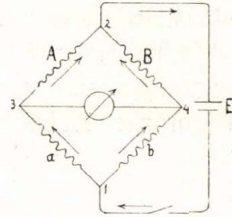
Az

$$a : b = A : B$$

összefüggés alapján az egyik ellenállás (pl. A) meghatározható, ha a három másik ellenállást (a , b és B), vagy ezek egyikét (B) és a másik kettőnek a viszonyát $\left(\frac{a}{b}\right)$ ismerjük. A három ismeretes ellenállást úgy kell meg-választanunk, vagy kettőnek a viszonylagos értékét addig változtatjuk, míg a hídbe iktatott galvanometer tűje az áramforrás bekapcsolásakor többé nem tér ki; ebben az esetben

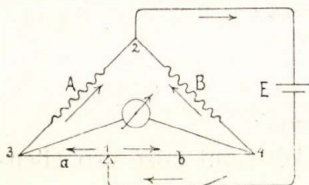
$$A = \frac{a}{b} \cdot B.$$

Ez az összefüggés érvényben marad akkor is, ha az áramforrást a gal-vanometerrel kölcsönösen kicseréljük.



165. rajz.

Annak a föltételnek, hogy a méréskor a híd áramtól mentes legyen, ha a három ismert ellenállás közül legalább az egyik ellenállássorozatból áll, azzal a megközelítéssel tehetünk eleget, amit a sorozat legkisebb ellenállás egysége megenged. Az így elérhető pontosság annál nagyobb, minél nagyobb a sorozat bekapcsolt összes ellenállása annak legkisebb ellenállás egységéhez képest; a másik két ellenállást ezért lehetőleg e föltételnek megfelelően választjuk. A mérés pontosságát azzal fokozhatjuk, hogy a galvanometer nulla-kitérésének megfelelő ellenállást két, egymástól a sorozat legkisebb egységével különböző érték között — melyek



166. rajz.

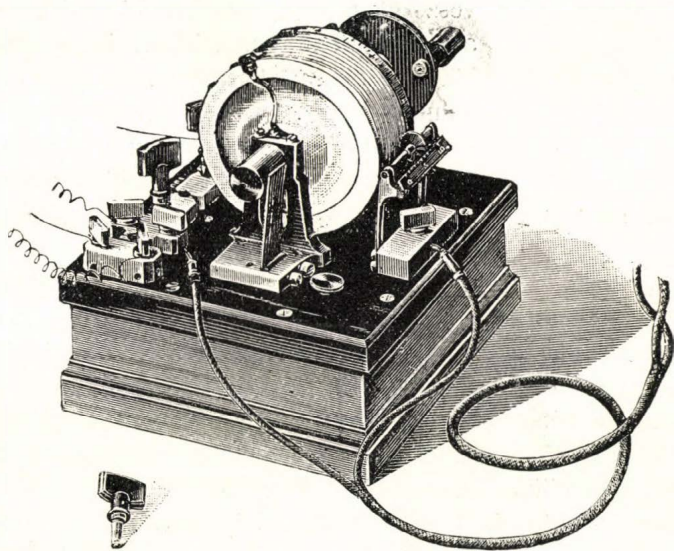
egyike a galvanometer tűjét jobbra, másik balra téríti ki — lineárisan interpoláljuk.

Egyszerűbb eszközökkel célunkat Kirchhoff szerint oly módon érhetjük el, hogy a és b ellenállások helyett mm -osztályzat fölött kifizetett, egyenes keresztmetszetű drótot használunk (166. rajz); a mérődróton a csúsztatható contactust (1) úgy állítjuk be, hogy a híd

áramtól mentes legyen. Az $\frac{a}{b}$ ellenállásviszonyt ebben az esetben a contactus két oldalára eső drótrészek hosszúságának viszonyával helyettesíthetjük, úgy hogy csupán B értékét kell ellenállás egységekben ismernünk. Mérődrótul 0.2 — 0.3 mm átmérőjű platinairidium-, manganin-, vagy constantandrótot használunk; az utóbbiak előnye, hogy ellenállásuk a hőmérséklettel alig változik, ezzel szemben hátrányuk, hogy a levegőn kissé oxydálódnak és hogy constantandrót alkalmazásakor a mérőberendezésben zavaró thermoáramok keletkezhetnek. Ilyenek jelenlétéről oly módon győződünk meg, hogy a csúszócontactus beállítása után az áramforrás áramát közvetlenül az áramforráshoz kapcsolt commutatorral commutáljuk. Ha a mérőberendezésben thermoáramok nem szerepeltek, akkor a galvanometer tűje a mérőáram irányának megfordításakor is nyugalomban marad, ellenkező esetben a galvanometer tűje kitér, mert a thermoáram iránya a mérőáram commutálásakor is ugyanaz marad, míg a mérőáramnak az a része, amely a thermoáramot az előbb compenzálta, a commutálás folytán a thermoárammal egyező irányúvá válik és a thermoáramhoz hozzáadódik. A commutálásakor észlelt kitérés ennélfogva a thermoáram kétszeresének felel meg. A thermoáramtól függetleníthetjük magunkat, ha a csúszócontactus beállításakor a galvanometer egyensúlyhelyzetének nem a nyitott galvanometerét, hanem a commutálásakor kapott kitérés közepének (azaz a thermoáram intenzitásának) megfelelő osztályzatrészt fogadjuk el, vagyis más szóval a csúszócontactust úgy állítjuk be, hogy a mérőáram commutálásakor a galvanometer tűje ne térjen ki.

A mérődrót részeinek hosszúságviszonyát annál szabatosabban

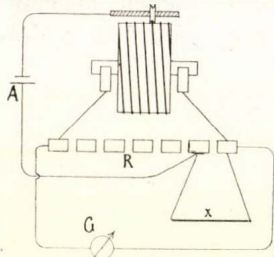
állapíthatjuk meg, minél hosszabb mérődrótot alkalmazunk. Minthogy hosszú egyenes mérődrót használata kényelmetlen, 1 *m*-nél hosszabb drótot Kohlrausch szerint czélszerűbben szigetelő anyagból, pl. márványból, szerpentinből, vagy ebonitból készült dobra tekercselünk (167. rajz). E dobot tengelye körül forgathatjuk, miközben a csúszó-contactust alkotó, fémrudon eltolódó kis fémcsiga a mérődróton végighalad. A mérődrót hosszúsága a dob kerületének tízszeresével egyenlő; a csiga helyzetének megfelelő teljes dróttekerületek számát a csiga tengelyére erősített léczen, azoknak törtrészeit pedig a dob kerületén lévő, 100 részre osztott és szilárd helyzetű index mellett elhaladó osztályzaton olvassuk le. A mérődrót végeitől vastag rézdrótok a dob



167. rajz.

bal és jobb oldalán lévő fémtengelyhez vezetnek, ezek pedig rugalmas rézdrótokból álló kefecontactusok révén a rajz bal oldalán látható két szélső contactussal vannak összekötve. Ezek közé egyrészt a megkülönböztetés czéljából tekercsalakúian rajzolt drótokhoz kapcsolandó ismeretlen ellenállást (x), másrészt az ezzel összehasonlítható, rendszerint a készülék szekrényében elhelyezett, vagy esetleg külön ellenállássorozattól vett ellenállást (R) iktatjuk. A rajz jobb oldalán látható két vezeték az áramforrással (A), a bal oldalon rajzolt egyenes drótokat a galvanometerrel (G) kötjük össze. E kapcsolásmód a 168. szkématis rajzénak felel meg. A galvanometert és az áramforrást egymással föl is cserélhetjük, ez azonban nem czélszerű, mert ha a galvanometert a csúszócontactushoz kapcsoljuk, akkor a csúszócontactus helyes beállításának megközelítésekor a csiga és a mérődrót között csak elenyésző

potentialkülönbség áll fenn, amely az ezek nem tökéletes érintkezéséből származó átmeneti ellenállás biztos legyőzésére nem elegendő; a galvanometer kitérése ilyenkor a helyes beállítás közelében ingadozó és bizonytalan. Nemcsak a beállítást nehezíti meg, hanem hibás eredményhez is vezethet, ha a dob tengelyének suroló contactusa nem kifogástalan.¹ A contactusok jó karban tartására a készüléket savgőzöktől és portól meg kell óvni, időnkint pedig úgy a mérődrótot, mint a csiga peremét és tengelyét, továbbá a dob tengelyén lévő contactusokat legfinomabb gépolajjal, vagy petrolummal megnedvesített puha szövettel gondosan



168. rajz.

megtisztítjuk. A meghatározandó ellenállásnak, úgyszintén, ha azt külön ellenálláscsoportból vesszük, a vele összehasonlítandó ellenállásnak a híd megfelelő szorítócsavarjaival való összekötésére olyan átmérőjű vezetékot kell használnunk, hogy annak ellenállása az összehasonlítandó ellenállásokhoz képest elhanyagolható legyen;² igen kis ellenállások összehasonlításakor a szorítók átmeneti ellenállása is hibát okozhat, miért is ilyenkor az ezek befolyását

kiküszöbölő, alább leírandó Thomson-féle eljárást, vagy a Kohlrausch-féle különbözeti módszert alkalmazzuk.

A csúszócontactus helyzetének leolvasásakor elkövetett hiba akkor a legkisebb, ha a csúszócontactus a mérődrót közepe táján van, mert ilyenkor mind a két drótrész ugyanazzal a viszonylagos pontossággal mérjük; a mérendő ellenállást ezért lehetőleg hasonló nagyságrendű ellenállással hasonlítjuk össze. Ha ezt valamely okból nem tehetjük, akkor a mérés pontosságát azzal fokozhatjuk, hogy a mérődróthoz saját ellenállásának ismert sokszorosát kapcsoljuk és a mérődrótot ily módon mintegy meghosszabbítjuk. A Hartmann- és Braun-féle mérőhíd pl. olyan berendezéssel is beszerezhető, amelylyel a drótellenállást egyszerű dugaszolással értékének 9-szeresével, esetleg mindkét oldalon annak 4·5-szeresével megtoldhatjuk.

A csúszócontactus két oldalára eső drótrészek viszonyát, vagyis — ha a mérődrót hosszúsága 1000 és az egyik drótrész a osztályzatrésznek felel meg — az $\frac{a}{1000 - a}$ viszony értékét az Obach szerkesztette

¹ E hibaforrást vagy a kefecontactusnak higanycontactussal való helyettesítése útján, vagy álló dob és forgatható csúszócontactus alkalmazásával kerülhetjük el. V. ö. Stähler, Arbeitsmethoden III., II., 752. l.

² 1 m hosszúságú és d mm átmérőjű rézdrót ellenállása 20 C^0 -on $\frac{0\cdot0220}{d^2}$ ohm, 1 m hosszúságú és p g súlyú rézdróte pedig $\frac{0\cdot153}{p}$ ohm. Az ellenállás fokonyint mintegy 0·4%-kal változik (a hőmérséklet emelésekor növekedik).

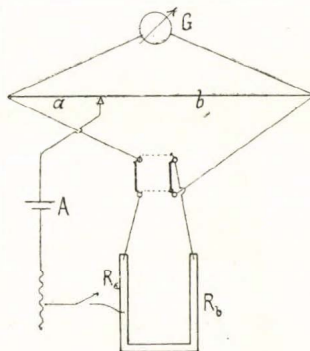
táblázatból (l. a 11. táblázatot a munka végén) közvetlenül kiolvashatjuk, illetőleg az egyes osztályzatrészek tizedeinek becslés útján való figyelembe vételekor két szomszédos értékből lineárisan interpolálhatjuk. Ha a mérődrótot ellenállásának 9-szeresével megtoldottuk, akkor a csúszócontactus két oldalára eső ellenállások viszonya $a : (1000 - a) \pm 9000$, vagyis $a : 10000 - a$, mely viszonyt $\frac{a}{10} : 1000 - \frac{a}{10}$ alakban írva, értékét az O b a c h-féle táblázatban szintén megtaláljuk.

A drótrészek ellenállásának viszonya csak akkor egyezik meg azok hosszúságának viszonyával, ha a mérődrót egyenletes keresztmetszetű. Minthogy e föltétel szigorúan nem teljesíthető, a mérődrótot calibrálnunk kell, azaz meg kell állapítanunk a leolvasott dróthosszúságon alkalmazandó javítás értékét. A calibrálást, ha pontos, illetőleg hitelesített ellenállássorozat rendelkezésünkre áll, ezzel végezzük, ennek hiányában az alább ismertetendő eljárást alkalmazhatjuk.

Mérődrót calibrálása ellenállássorozattal.

Az ellenállássorozat két végét elhanyagolható ellenállású (pl. 2 mm átmérőjű rövid) rézdrótokkal, commutator közbeiktatásával a mérődrót végpontjaihoz kapcsoljuk (169. rajz);

az áramforrást (A) az ellenállássorozat futódugaszával és a csúszócontactussal, a galvanoskopot (G) a mérődrót végpontjaival kötjük össze. Az accumulator áramkörébe árammegszakítót és a galvanoskop kimélete céljából szabályozó ellenállást is kapcsolunk. A futódugasz két oldalán bekapcsolandó ellenállásokat úgy választjuk, hogy a csúszócontactussal a mérődróton lehetőleg egyenlő, pl. 50—50 osztályzatrésznyi darabokat végigmérhessünk. E célnak megfelelő ellenállásviszonyok pl. 1, 2, 2, 5 stb. skémájú ellenállássorozat alkalmazásakor a következők:¹

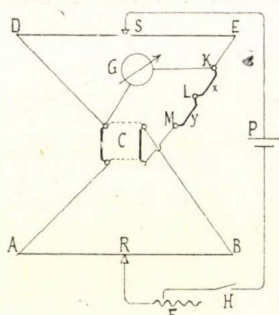


169. rajz.

R_a	R_b	vagy	R_a	R_b	a	a'
5	495		10	990	10	990
10	190		50	950	50	950
100	900		50	450	100	900
35	200		70	400	148·94	851·06
30	170	—	—	—	150	850
100	400		50	200	200	800
100	300		50	150	250	750
300	700	—	—	—	300	700
215	500	—	—	—	300·70	699·30
270	500		54	100	350·65	649·35
133	200	—	—	—	399·40	600·60
67	100		134	200	401·10	598·90
410	500		82	100	450·55	549·45
200	200		500	500	500	500

¹ Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 48. l.

Minden egyes ellenállásviszony bekapcsolásakor a csúszócontactus helyzetét commutált árammal is észleljük; az egyik leolvasott érték a -nak, a másik a' -nak felel meg. A kapott adatokat grafikonban ábrázoljuk; a mérődrót osztályzatán észlelt értékeket abscissának, a hozzájuk tartozó javítást, vagyis azt a számot, amelyet a mérődrót osztályzatán leolvasott számhoz hozzá kell adnunk, hogy az alkalmazott ellenállásviszonynak megfelelő helyes — a fenti táblázatban a , illetőleg a' alatt közölt — értéket megkapjuk, ordinátának vesszük és a kapott pontokat görbével összekötjük. Ha a calibráláshoz hitelesített ellenállássorozatot használtunk,



170. rajz.

akkor a , illetőleg a' helyes értékét természetesen a bekapcsolt ellenállások hibájának figyelembe vételével számítjuk ki.

*Mérődrót calibrálása Schuller módszere szerint.*¹ Hitelesített ellenállássorozat híján a mérődrótot a következő egyszerű és szabatos eljárással is calibrálhatjuk. A calibrálandó mérődrót végpontjait (A és B , 170. rajz) vastag, rövid rézdróttal C commutátorral, ezt pedig hasonló módon a pontosabban nem ismert, de $A B$ -től nem nagyon különböző DE ellenállással kötjük össze. Utóbbi ellenállás a calibrálandóhoz

hasonló másik mérődrót, vagy alkalmas méretű manganindrót lehet,² melyre eltolható szorítócsavart (S) erősítünk. Kényelmesen beállítható csúszócontactust platinadrót alkalmazásakor úgy is készíthetünk, hogy kis fa- vagy paraffinkoczkába mélyedést vágunk, majd arra a mélyedésbe érő rövid platinadróttal felszerelt szorítócsavart erősítünk és a koczka szemben levő két oldalfalát átfúrjuk; a furatokba olyan szűknyílású rövid hajszálcsoveket illesztünk, amikben a platinadrótot éppen hogy átfűzhetjük. A koczka mélyedésébe higanyt öntünk, a platinadrótot pedig deszkára erősített szorítócsavarok között kifeszítjük úgy, hogy a koczkát a drót mentén eltolhassuk. Az S és R csúszócontactusokat F szabályozó ellenállás és H árammegszakító közbeiktatásával P áramforrással (egy accumulatorral) kötjük össze. K , L és M paraffintömbbe vágjt higany-contactusok (223. l.), miket egyelőre vastag rézdrótból készült kenyelekkel áthidalunk; G galvanoskopot a rajzon kijelölt módon C

¹ Ezen eljárást Schuller Alajos tanár úr közölte velem, akinek szíves engedélyével ismertetem.

² $1 m$ hosszúságú és $d mm$ átmérőjű manganindrót ellenállása $\frac{0.458}{d^2}$ ohm. Ugyanilyen méretű platina-, illetőleg platinairidiumdrót ellenállása $\frac{0.148}{d^2}$, illetőleg $\frac{0.365}{d^2}$ ohm, rézdróté pedig $\frac{0.0220}{d^2}$ ohm.

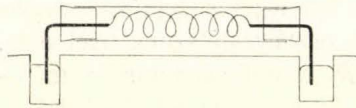
commutatorhoz és K higanycontactushoz kapcsoljuk. Úgy az AC , mint BC és $CMLK$, továbbá a commutator ellenállásának a mérődrót ellenállásához képest elhanyagolhatónak (0,0001-énél kisebbnek) kell lennie.

A calibrálást azzal kezdjük, hogy AB mérődrótnak a közepét állapítjuk meg. Evégből R csúszócontactust, 1000 részre osztott mérődrót esetén, az 500-zal jelölt osztályzatrészre állítjuk, majd S contactust addig mozditjuk el, míg a galvanoskop mutatója F szabályozó ellenállás kikapcsolásakor sem tér ki. Ennek megtörténte után C commutator átfektetésével AR és BR ellenállásokat felcseréljük; ha ez ellenállások különbözők voltak, akkor a galvanoskop mutatója most újból kitér és a kitérés megszüntetésére R csúszócontactust el kell tolnunk. A csúszócontactus mostani és eredeti (az 500 osztályzatrésznek megfelelő) helyzete között lévő távolság közepe a mérődrót tényleges közepének, vagyis a helyesbített osztályzaton 500-zal jelölendő osztályzatrésznek felel meg. Ez eredmény helyességének ellenőrzésére R csúszócontactust a mérődrótnak így megállapított közepére állítjuk és S contactust DE dróton addig toljuk el, míg a hidon többé áram nem halad át; ha a beállítás helyes volt, úgy a galvanoskop mutatója C commutator átfektetésekor sem tér ki, ellenkező esetben a leirt eljárást meg kell ismételnünk. Miután megtaláltuk R és S contactusok azon helyzetét, amelyben a galvanoskop mutatója a commutálásakor is nyugalomban marad, S contactus helyzetét a további műveletekben többé nem változtatjuk meg.

A mérődrót tényleges közepének megállapítása után K és L higanycontactusok közé, az azokat összekötő vastag rézdrót helyébe x ellenállást helyezünk, miáltal AB mérődrót ellenállását a B felé eső oldalon x -szel megtoldottuk. A híd megint áramtól mentes lesz, ha R csúszócontactust B felé $\frac{x}{2}$ ellenállásnak megfelelő hosszúsággal eltoljuk. A commutator átfektetésével az x ellenállás a mérődrót A végéhez kapcsolódik; a csúszócontactust ebben az esetben a középtől A felé kell $\frac{x}{2}$ -nek megfelelő hosszúsággal eltolnunk. Az x ellenállást akkorának választjuk, hogy a csúszócontactus eltolódása a mérődrót hosszúságának olyan törtrésze legyen, amelyen belül a drót keresztmetszetét egyenletesnek tekinthetjük; a legtöbb esetben elegendő, ha az eltolódás a mérődrót hosszúságának $\frac{1}{20}$ -át teszi ki. A calibrálás veleje, mint a leirandó műveletekből még ki fog tűnni, hogy a mérődróton, annak közepétől a végek felé haladva, egyenlő $\left(\frac{x}{2}\right)$ ellenállású drótrészeket állapítunk meg és ezeknek tényleges és számított hosszúságát összehasonlítjuk; hogy ilymódon a mérődrótnak lehetőleg hosszú darabját calibrálhassuk, vagyis hogy az

utolsó drótrész végpontja a mérődrót végpontjához lehetőleg közel essék, az $\frac{x}{2}$ ellenállású drótrész hosszúságát a mérődrót $\frac{1}{20}$ -ánál inkább valamivel kisebbnek, mint nagyobbak választjuk. A calibráláshoz szükséges x ellenállás megfelelő hosszúságú vékony rézdrótból, vagy két vastag rézdróthoz forrasztott vékonyabb manganindrótból állhat (171. rajz) amelyet a kényelmes be- és kikapcsolás kedvéért parafadugókkal üvegcsőbe foglaltunk. A második vastag rézdrótot előbb csak szorítócsavarral erősítjük a manganindróthoz és csak, miután R contactus eltolódásának mérése útján meggyőződünk arról, hogy az ellenállás értéke czéljainknak megfelel, egyesítjük forrasztás útján a drótokat.

Miután x ellenállás bekapcsolásakor a commutator mindkét helyzetében R csúszócontactus helyzetét a mérődrót osztályzatán leolvastuk,



171. rajz.

x ellenállást ismét a vastag rézdróttal helyettesítjük, L és M közé pedig, az azt áthidaló rézdrótkengyel helyébe folytonosan, vagyis ugrás nélkül változtatható ellenállást (y) teszünk.¹ Ez ellenállást addig változtatjuk, míg értéke az x ellenállásnak megfelel, azaz R csúszócontactus helyzete pontosan az előbb észlelttel megegyezik. Azután K és L közé a rézdrót helyébe újból x ellenállást iktatjuk. R csúszócontactust most a galvanoskop kitérésének megszüntetésére ismét $\frac{x}{2}$ ellenállásnak megfelelő dróthosszúsággal el kell tolnunk; az eltolódást a commutator mindkét helyzetében a mérődróton észleljük. A leirt eljárást mindaddig megismételjük, míg a mérődrót fennmaradó részlete $\frac{x}{2}$ -nél kisebb ellenállású.

Legyenek a mérődrót osztályzatán leolvasott értékek a következők:

494·0	447·1	400·9	351·5	301·7	251·0	200·7	150·0	99·8	50·5	1·6
(közép)										
494·0	543·2	592·9	643·0	693·6	744·1	794·9	845·4	896·0	946·5	998·1

Az ezen értékeken alkalmazandó javítások közül egyelőre csak a 494·0 osztályzatrésznek megfelelőt ismerjük, amely, minthogy ez az osztályzatrész a mérődrót közepének felel meg, $500 - 494·0 = 6·0$ -t tesz ki. Hogy a többi leolvasott értékeknek megfelelő javításokat is megállapíthassuk, a következő módon járunk el. Az utolsó észleléskor (az 1·6, illetőleg 998·1 osztályzatrészek megállapításakor) alkalmazott y ellenállást még az x -nek megfelelő értékkel megtoldjuk és az így kapott ellenállást, amely

¹ Ilyennek czélszerűen ellenállássorozatot használunk, amelyet a legkisebb ellenállásegységgel közel egyező ellenállású manganin- vagy platinadróttal megtoldtunk; az utóbbinak hosszúságát eltolható szorítócsavarral, vagy a 296. lapon leirt eltolható higanycontactussal változtatjuk.

a közölt példa esetében $10x$ -szel egyenlő, változatlanul hagyva, valamint K és L között is meghagyva az x ellenállást, DE ellenállást eltávolítjuk és a kapcsolást a 172. rajznak megfelelően módosítjuk¹. A csúszócontactust megint úgy állítjuk be, hogy a híd áramtól mentes legyen; a csúszócontactus megfelelő helyzete legyen R_1 , a commutator átfektetésekor pedig R_2 , akkor

$$AR_1 : R_1B = 1 : 10$$

és

$$AR_2 : R_2B = 10 : 1.$$

Ha a mérődrót egyenletes keresztmetszetű volna, akkor a csúszócontactusnak R_1 , illetőleg R_2 helyzete a $90\cdot9$, illetőleg a $909\cdot1$ osztályzatrészszel esnék egybe; ha ez értékek helyett pl.

$$R_1 = 86\cdot8 \quad \text{és} \quad R_2 = 909\cdot4$$

értékeket találtuk, akkor a nekik megfelelő javítás $90\cdot9 - 86\cdot8 = +4\cdot1$, illetőleg $909\cdot1 - 909\cdot4 = -0\cdot3$.

A legutóbb észlelt adatok felhasználásával a mérődrót végein calibrálatlanul maradt

drótrészek ellenállását az $\frac{x}{2}$ ellenállás törtrészeiben fejezhetjük ki. Jelöl-

jük ugyanis ezeknek (egyenlő) ellenállását $u \cdot \frac{x}{2}$ -vel és tételezzük fel, hogy

az $\frac{x}{2}$ ellenállású drótrészleten belül a drót keresztmetszete egyenletes, akkor

az előbb AR_1 -gyel jelölt drótrész, melynek R_1 végpontja az észlelések

	0	1·6	50·5	86·8	99·8	150·0	200·7	251·0	301·7	351·5	400·9	447·1	
	1000	998·1	946·5	909·4	896·0	845·4	794·9	744·1	693·6	643·0	592·9	543·2	494·0
$u \cdot$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$

sorozatában az $50\cdot5$ és $99\cdot8$ osztályzatrészekkel határolt drótrészletbe esik, a következő ellenállású:

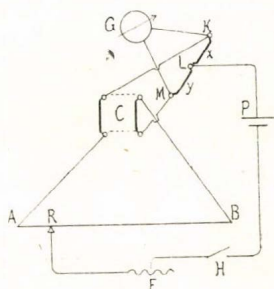
$$AR_1 = u \cdot \frac{x}{2} + \frac{x}{2} + \frac{86\cdot8 - 50\cdot5}{99\cdot8 - 50\cdot5} \cdot \frac{x}{2} = (u + 1\cdot736) \frac{x}{2},$$

R_1B ellenállás értéke pedig:

$$R_1B = (u + 18\cdot264) \frac{x}{2},$$

úgy, hogy az

¹ CK ellenállásának is elhanyagolhatónak kell lennie (l. a 297. lapon tett megjegyzést.)



172. rajz.

$$(u + 1.736) \frac{x}{2} : (u + 18.264) \frac{x}{2} = 1 : 10$$

arányból u értéke:

$$u = 0.100.$$

Ellenőrzésül u értékét hasonló módon az $R_2 = 909.4$ adatból is kiszámítjuk; a jelen esetben

$$AR_2 = u \cdot \frac{x}{2} + 18 \cdot \frac{x}{2} + \frac{909.4 - 896.0}{946.5 - 896.0} \cdot \frac{x}{2} = (u + 18.265) \frac{x}{2}$$

és

$$R_2 B = (u + 1.735) \frac{x}{2},$$

mely értékeket az

$$AR_2 : R_2 B = 10 : 1$$

arányba helyettesítve, u értékét az előbb találttal a kísérleti hibák határain belül megegyezőnek, t. i.

$$u = 0.102\text{-nek}$$

kapjuk. A további számításokra a talált két eredmény középértékét használjuk.

A mérődrót hosszúsága 1000 osztályzatrész, ellenállása pedig

$$(2u + 20) \frac{x}{2} = (0.202 + 20) \frac{x}{2} = 20.202 \cdot \frac{x}{2}$$

lévén, az $\frac{x}{2}$ ellenállásnak megfelelő helyes dróthosszúság:

$$\frac{x}{2} = \frac{1000}{20.202} = 49.50 \text{ osztályzatrész.}$$

Ez értéket a drót közepének megfelelő osztályzatrészből (494.0) tízszer levonva, illetőleg ahhoz tízszer hozzáadva, a calibráláskor talált osztályzatrészeknek a következő helyesbített (zárójelbe foglalt) értékét, illetőleg javítását kapjuk:

1.6	50.5	99.8	150.0	200.7	251.0	301.7	351.5	400.9	447.1	
(5.0)	(54.5)	(104.0)	(153.5)	(203.0)	(252.5)	(302.0)	(351.5)	(401.0)	(450.5)	
+3.4	+4.0	+4.2	+3.5	+2.3	+1.5	+0.3	±0.0	+0.1	+3.4	494.0
										(500.0)
										+6.0
998.1	946.5	896.0	845.4	794.9	744.1	693.6	643.0	592.9	543.2	
(995.0)	(945.5)	(896.0)	(846.5)	(797.0)	(747.5)	(698.0)	(648.5)	(599.0)	(549.5)	
-3.1	-1.0	±0.0	+1.1	+2.1	+3.4	+4.4	+5.5	+6.1	+6.3	

A calibrálás eredményét a 296. lapon leírt módon grafikonban állítjuk elő (173. rajz.) A grafikonból a mérődrót bármely pontjához tartozó javítást közvetlenül kiolvashatjuk.

A *Wheatstone-féle módszer pontossága*. A *Wheatstone-féle* módszerrel elérhető pontosság az egyes ellenállások kellő ismeretén kívül

azoknak nagyságától és kapcsolásmódjától, továbbá a galvanometer ellenállásától és érzékenységétől is függ. Minthogy némely esetben, pl. a hőmérsékletnek ellenálláshőmérővel való szabatos mérések az elérhető legnagyobb pontosságra törekszünk, az ilyenkor figyelembe veendő főbb szempontokat *Jaeger* nyomán¹ röviden ismeretjük.

Legyen *A* a mérendő, *B*, *a* és *b* az ismert ellenállások, *g* a galvanometer ellenállása, végül *J* a főáramkörön, *i_o* a hídon áthaladó áram intenzitása (174. rajz), akkor általánosságban

$$i_o = J \frac{A b - B a}{g(A + B + a + b) + (A + a)(B + b)},$$

abban az esetben pedig, ha

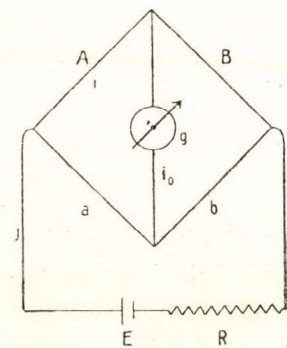
$$A : B = a : b,$$

vagyis

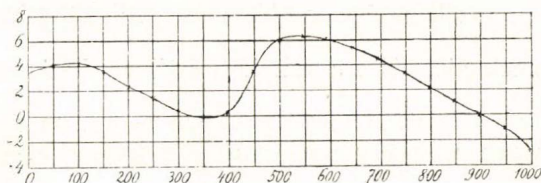
$$A b = B a,$$

$$i_o = 0.$$

Ha az $A b = B a$ feltétel csak közelítőleg teljesül, pl. ha *A* a nevezett feltételnek megfelelő értéktől δA -val eltér, akkor a hídon δi_o áram halad át, ami a galvanometerben α kitérést okoz. Hogy e kitérés lehetőleg nagy legyen, a galvanometer ellenállását a 233. és 235. lapon közölt szabálynak megfelelően választjuk; tűgalvanometer alkalmazásakor e szabály értelmében a galvanometer ellenállásának, lengő tekercsű galvanometer esetében a külső határ-ellenállásnak² kell a galvanometerhez kapcsolt mérőberendezés ellenállásával megegyeznie. A mérőberendezés ellenállása alatt a párhuzamosan kapcsolt $A + a$ és $B + b$ ágak ellenállását értjük, mivel a galvanometernek áramforrással való helyettesítésekor ez ágak alkotják az áramforrás külső áramkörét. A galvanometer legkedvezőbb ellenállása, illetőleg külső határ-ellenállása ennél fogva a következő (216. l.):



174. rajz.



173. rajz.

¹ V. ö. *Jaeger*, Vergleichende Betrachtungen über die Empfindlichkeit verschiedener Methoden der Widerstandsmessung. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 26, 69 (1906) és *Graetz*, Handbuch d. Elektrizität u. d. Magnetismus, II. kötet, 226. I.

² Lengő tekercsű galvanometerrel — egyenlő külső határ-ellenállást feltételezve — a legnagyobb érzékenységet akkor érjük el, ha a tekercs ellenállása a külső határ-ellenálláshoz képest elhanyagolható.

$$g = \frac{(A + a)(B + b)}{A + B + a + b}.$$

Ha a galvanometer ellenállása ettől az értéktől eltérő, akkor a módszer érzékenysége csökken és pedig tűgalvanometer használatakor, ha ennek ellenállása a számított értéknek l -szerese, $1 : \frac{2\sqrt{l}}{1+l}$ arányban, lengő

tekeresű galvanometer esetében pedig, ha a galvanometer ellenállása az előbbi képletből számított g értéknek k -szorososa és külső határellenállása annak l -szerese, $1 : \frac{\sqrt{l}}{1+k}$ arányban.¹ Az érzékenységnek a galvanometerellenállás helytelen megválasztásából származó csökkenése, mint e képletek alapján könnyen megítélhetjük, csak az említett szabálytól való nagyobb eltérés esetén számottevő.

Jelöljük a használt galvanometernek 1 ohm ellenállásra reducált érzékenységét² α_0 -val és vonatkoztassuk az ismert B , a és b ellenállásokat a mérendő A ellenállásra úgy, hogy $B = nA$, $a = mA$ és $b = n mA$ legyen, akkor a legkedvezőbb ellenállású galvanometert használva, bármelyik ellenállásnak, pl. A -nak ε törtrészszel ($\varepsilon = \frac{\delta A}{A}$) való megváltoztatásakor a galvanometer kitérése tűkörgalvanometer használatakor:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{i\sqrt{A}}{2\sqrt{(1+m)\left(1+\frac{1}{n}\right)}} \cdot \varepsilon,$$

lengő tekeresű galvanometer alkalmazásakor pedig:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{(1+m)\left(1+\frac{1}{n}\right)}} \cdot \varepsilon.$$

E kifejezésekben α_0 a galvanometer normális (1 ohm ellenállásra reducált) érzékenysége, i a mérendő A ellenálláson áthaladó áram intenzitása, $i\sqrt{A}$ ennél fogva az ebben az ellenállásban átalakuló elektromos energia (Ai^2) négyzetgyöke; $m = a : A$, $n = B : A$; ε az a törtrész, amivel a híd valamelyik ellenállása megváltoztatandó, hogy az α kitérés adódjék. Az ε ellenállásváltozásnak eszerint annál nagyobb kitérés felel meg,

¹ A legnagyobb érzékenységnek $k=0$ és $l=1$ értékek felelnek meg.

² Ha az r ohm ellenállású galvanometer érzékenysége, vagyis az 1 mikroampère okozta kitérés α , akkor az 1 ohm ellenállásra reducált érzékenység (α_0) a következő egyenletből adódik:

$$\alpha = \alpha_0 \sqrt{r},$$

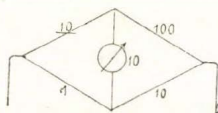
hol r a tűgalvanometer esetében a galvanometer ellenállása, lengő tekeresű galvanometer esetében annak (összes) határellenállása.

vagyis a módszer annál érzékenyebb: *a*) minél érzékenyebb galvanometert használunk, *b*) minél erősebb árammal terheljük meg a mérendő *A* ellenállást (aminek ez ellenállás áramokozta felmelegedése határt szab), *c*) minél kisebb az *m* értéke, azaz a mérendő ellenállást tartalmazó *A + B* ággal párhuzamosan kapcsolt *a + b* ág ellenállása és *d*) minél nagyobb az *n* értéke, azaz minél nagyobb a mérendő *A* ellenálláshoz képest a vele összehasonlítandó *B* ellenállás.

Az elmondottak felvilágosítására a következő számpéldát mutatjuk be. Legyen pl. a mérendő ellenállás *A* = 10 ohm (a következő rajzokon ez az ellenállás 10-zel van jelölve) és vizsgáljuk meg, hogy a legnagyobb érzékenység melyik kapcsolásnak felel meg. Ha a mérendő ellenállást minden esetben ugyanazzal az áramerősséggel, pl. 0·01 ampère-rel terheljük meg és minden esetben ugyanolyan normális érzékenységgű és legkedvezőbb ellenállású galvanometert használunk, akkor az érzékenység a

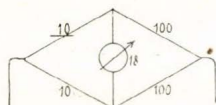
$$c = \frac{1}{\sqrt{(1+m)\left(1+\frac{1}{n}\right)}}$$

kifejezés értékével arányos. A 175—180. rajzok alatt az illető kapcsolás-



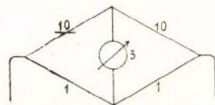
175. rajz.

$$g = 10 \quad m = 0\cdot1 \\ n = 10 \quad c = 0\cdot9$$



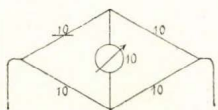
176. rajz.

$$g = 18 \quad m = 1 \\ n = 10 \quad c = 0\cdot7$$



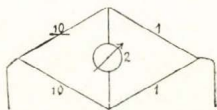
177. rajz.

$$g = 5 \quad m = 0\cdot1 \\ n = 1 \quad c = 0\cdot7$$



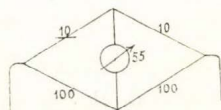
178. rajz.

$$g = 10 \quad m = 1 \\ n = 1 \quad c = 0\cdot5$$



179. rajz.

$$g = 2 \quad m = 1 \\ n = 0\cdot1 \quad c = 0\cdot1$$



180. rajz.

$$g = 55 \quad m = 10 \\ n = 1 \quad c = 0\cdot1$$

nak megfelelő legkedvezőbb galvanometerellenállás¹ (*g*), továbbá *n*, *m* és *c* értéke van feltüntetve.

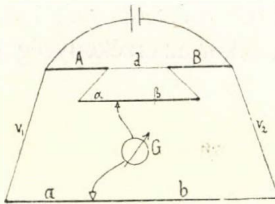
Ez adatokból kitűnik, hogy érzékenység szempontjából a 175. rajznak megfelelő kapcsolás a legelőnyösebb; hátránya azonban, hogy a

¹ Kiszámítva a

$$g = \frac{(A+a)(B+b)}{A+B+a+b} = \frac{1+m}{1+\frac{1}{n}} \cdot A \text{ képletből.}$$

10 + 100 ohm ellenállású ággal párhuzamosan kapcsolt 1 + 10 ohmos ágon 10-szer erősebb áram haladván át, az utóbbi ágon lévő 10 ohmos ellenállás 10-szer nagyobb mértékben van megterhelve, mint a mérendő 10 ohmos ellenállás. Ha ezt el kívánjuk kerülni, akkor ehelyett a kapcsolásmód helyett a 176., vagy czélszerűbben a 177. rajznak megfelelőt használhatjuk, melynek csak kevéssel kisebb érzékenység felel meg. Az a kapcsolásmód, melynél a hídnak mind a négy ellenállása egyenlő (178. rajz), érzékenység szempontjából az előzőknél kevésbé kedvező.

A felsorolt adatok egyúttal tájékoztatnak arról is, hogy adott érzékenységű galvanometerrel a mérendő ellenállást milyen pontossággal határozhatjuk meg. Így pl. Siemens és Halske-gyártmányú lengő tekercsű galvanometert használva, melynek 15 ohm külső határ-ellenállás mellett normális érzékenysége mikroampèrenként 13·5 osztályzatrész (az osztályzatot a tükörtől 1000 o. r.-nyi távolságban elhelyezve) és a mérendő ellenállást 0·01 ampère-rel = 10000 mikroampère-rel megterhelve, a 175. rajznak megfelelő kapcsoláskor



181. rajz.

$$\alpha = 13 \cdot 5 \cdot 10000 \cdot \sqrt{10} \cdot 0 \cdot 9 \cdot \varepsilon = 38000 \varepsilon \text{ osztályzatrész.}$$

A mérendő ellenállásnak $\varepsilon = 1/100000$ -részszel való megváltozásakor ennél fogva a galvanometer 0·4 osztályzatrészszel tér ki.

Thomson híd-módszere. A Wheatstone-féle módszer helyett kicsiny, pl. 0·1 ohmos, vagy ennél kisebb ellenállások összehasonlításakor, mikor az azokat összekötő vezeték ellenállása az összehasonlítandó ellenállásokhoz képest többé el nem hanyagolható, vagy nagyobb ellenállások összehasonlításakor is, ha azokat alakjuknál fogva, vagy más okból csak el nem hanyagolható ellenállású vezeték közbeiktatásával kapcsolhatjuk össze, czélszerűbben a Thomson-féle módszert alkalmazzuk. Legyen pl. A és B az összehasonlítandó két ellenállás (181. rajz), d pedig olyan összekötő vezeték, melynek ellenállása az A, illetőleg B ellenálláshoz képest el nem hanyagolható. Az összehasonlítandó két ellenállás végpontjait a rajznak megfelelően α és β , illetőleg a és b ellenállásokhoz kapcsoljuk, amelyek vagy csúszócontactussal ellátott mérődrótok, vagy ellenállássorozatok. A két csúszócontactus eltolásával, illetőleg az ellenállássorozatok megfelelő dugaszolásával elérhetjük, hogy a hídon (a két csúszócontactust összekötő vezetéken) áram nem halad át. Ennek feltétele azon megfontolásból adódik, hogy a Thomson-féle hídát olyan Wheatstone-féle hídnak is tekinthetjük, melynek d ellenállását $\alpha + \beta$ ellenállás melléje kapcsolásával a 216. lapon közölt szabály értelmében

11. *Obach* táblázata a *Wheatstone*-féle híd használatához $\left(\frac{a}{1000-a} \text{ értéke}\right)$. (294. l.)¹

<i>a</i>	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
0	0·0000	0·1111	0·2500	0·4286	0·6667	1·0000	1·500	2·333	4·000	9·00
1	0010	1123	2516	4306	6694	1·0040	1·506	2·344	4·025	9·10
2	0020	1136	2531	4327	6722	1·0080	1·513	2·356	4·051	9·20
3	0030	1148	2547	4347	6750	1·0121	1·519	2·367	4·076	9·31
4	0040	1161	2563	4368	6779	1·0161	1·525	2·378	4·102	9·42
5	0050	1173	2579	4388	6807	1·0202	1·532	2·390	4·128	9·53
6	0060	1186	2594	4409	6835	1·0243	1·538	2·401	4·155	9·64
7	0070	1198	2610	4430	6863	1·0284	1·545	2·413	4·181	9·75
8	0081	1211	2626	4451	6892	1·0325	1·551	2·425	4·208	9·87
9	0091	1223	2642	4472	6921	1·0367	1·558	2·436	4·236	9·99
10	0101	1236	2658	4493	6949	1·0408	1·564	2·448	4·263	10·11
11	0111	1249	2674	4514	6978	1·0450	1·571	2·460	4·291	10·24
12	0121	1261	2690	4535	7007	1·0492	1·577	2·472	4·319	10·36
13	0132	1274	2706	4556	7036	1·0534	1·584	2·484	4·348	10·49
14	0142	1287	2723	4577	7065	1·0576	1·591	2·497	4·376	10·63
15	0152	1299	2739	4599	7094	1·0619	1·597	2·509	4·405	10·76
16	0163	1312	2755	4620	7123	1·0661	1·604	2·521	4·435	10·90
17	0173	1325	2771	4641	7153	1·0704	1·611	2·534	4·464	11·05
18	0183	1338	2788	4663	7182	1·0747	1·618	2·546	4·495	11·20
19	0194	1351	2804	4684	7212	1·0790	1·625	2·559	4·525	11·35
20	0204	1364	2820	4706	7241	1·0833	1·632	2·571	4·556	11·50
21	0215	1377	2837	4728	7271	1·0877	1·639	2·584	4·587	11·66
22	0225	1390	2853	4749	7301	1·0921	1·646	2·597	4·618	11·82
23	0235	1403	2870	4771	7331	1·0964	1·653	2·610	4·650	11·99
24	0246	1416	2887	4793	7361	1·1008	1·660	2·623	4·682	12·16
25	0256	1429	2903	4815	7391	1·1053	1·667	2·636	4·714	12·33
26	0267	1442	2920	4837	7422	1·1097	1·674	2·650	4·747	12·51
27	0277	1455	2937	4859	7452	1·1142	1·681	2·663	4·780	12·70
28	0288	1468	2953	4881	7483	1·1186	1·688	2·676	4·814	12·89
29	0299	1481	2970	4903	7513	1·1231	1·695	2·690	4·848	13·08
30	0309	1494	2987	4925	7544	1·1277	1·703	2·704	4·882	13·29
31	0320	1507	3004	4948	7575	1·1322	1·710	2·717	4·917	13·49
32	0331	1521	3021	4970	7606	1·1368	1·717	2·731	4·952	13·71
33	0341	1534	3038	4993	7637	1·1413	1·725	2·745	4·988	13·93
34	0352	1547	3055	5015	7668	1·1459	1·732	2·759	5·024	14·15
35	0363	1561	3072	5038	7699	1·1505	1·740	2·774	5·061	14·38
36	0373	1574	3089	5060	7731	1·1552	1·747	2·788	5·098	14·63
37	0384	1587	3106	5083	7762	1·1598	1·755	2·802	5·135	14·87
38	0395	1601	3123	5106	7794	1·1645	1·762	2·817	5·173	15·13
39	0406	1614	3141	5129	7825	1·1692	1·770	2·831	5·211	15·39
40	0417	1628	3158	5152	7857	1·1739	1·778	2·846	5·250	15·67
41	0428	1641	3175	5175	7889	1·1786	1·786	2·861	5·289	15·95
42	0438	1655	3193	5198	7921	1·1834	1·793	2·876	5·329	16·24
43	0449	1669	3210	5221	7953	1·1882	1·801	2·891	5·369	16·54
44	0460	1682	3228	5244	7986	1·1930	1·809	2·906	5·410	16·86
45	0471	1696	3245	5267	8018	1·1978	1·817	2·922	5·452	17·18
46	0482	1710	3263	5291	8051	1·2026	1·825	2·937	5·494	17·52
47	0493	1723	3280	5314	8083	1·2075	1·833	2·953	5·536	17·87
48	0504	1737	3298	5337	8116	1·2124	1·841	2·968	5·579	18·23
49	0515	1751	3316	5361	8149	1·2173	1·849	2·984	5·623	18·61
50	0·0526	0·1765	0·3333	0·5385	0·8182	1·2222	1·857	3·000	5·667	19·00

¹ Az ellenállásviszony logaritmusát is tartalmazó táblázat található Kohlrausch és Holborn *Das Leitvermögen der Elektrolyte* cz. munkájában, 210. l.

<i>a</i>	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
50	0·0526	0·1765	0·3333	0·5385	0·8182	1·2222	1·857	3·000	5·667	19·00
51	0537	1779	3351	5408	8215	1·2272	1·865	3·016	5·711	19·41
52	0549	1792	3369	5432	8248	1·2321	1·874	3·032	5·757	19·83
53	0560	1806	3387	5456	8282	1·2371	1·882	3·049	5·803	20·28
54	0571	1820	3405	5480	8315	1·2422	1·890	3·065	5·849	20·74
55	0582	1834	3423	5504	8349	1·2472	1·899	3·082	5·897	21·22
56	0593	1848	3441	5528	8382	1·2523	1·907	3·098	5·944	21·73
57	0604	1862	3459	5552	8416	1·2573	1·915	3·115	5·993	22·26
58	0616	1876	3477	5576	8450	1·2624	1·924	3·132	6·042	22·81
59	0627	1891	3495	5601	8484	1·2676	1·933	3·149	6·092	23·39
60	0638	1905	3514	5625	8519	1·2727	1·941	3·167	6·143	24·00
61	0650	1919	3532	5649	8553	1·2779	1·950	3·184	6·194	24·64
62	0661	1933	3550	5674	8587	1·2831	1·959	3·202	6·246	25·32
63	0672	1947	3569	5699	8622	1·2883	1·967	3·219	6·299	26·03
64	0684	1962	3587	5723	8657	1·2936	1·976	3·237	6·353	26·78
65	0695	1976	3605	5748	8692	1·2989	1·985	3·255	6·407	27·57
66	0707	1990	3624	5773	8727	1·3041	1·994	3·274	6·463	28·41
67	0718	2005	3643	5798	8762	1·3095	2·003	3·292	6·519	29·30
68	0730	2019	3661	5823	8797	1·3148	2·012	3·310	6·576	30·25
69	0741	2034	3680	5848	8832	1·3202	2·021	3·329	6·634	31·26
70	0753	2048	3699	5873	8868	1·3256	2·030	3·348	6·692	32·33
71	0764	2063	3717	5898	8904	1·3310	2·040	3·367	6·752	33·48
72	0776	2077	3736	5924	8939	1·3364	2·049	3·386	6·813	34·71
73	0787	2092	3755	5949	8975	1·3419	2·058	3·405	6·874	36·04
74	0799	2107	3774	5974	9011	1·3474	2·067	3·425	6·937	37·46
75	0811	2121	3793	6000	9048	1·3529	2·077	3·444	7·000	39·00
76	0823	2136	3812	6026	9084	1·3585	2·086	3·464	7·065	40·67
77	0834	2151	3831	6051	9120	1·3641	2·096	3·484	7·130	42·48
78	0846	2165	3850	6077	9157	1·3697	2·106	3·5 5	7·197	44·45
79	0858	2180	3870	6103	9194	1·3753	2·115	3·525	7·264	46·62
80	0870	2195	3889	6129	9231	1·3810	2·125	3·545	7·333	49·00
81	0881	2210	3908	6155	9268	1·3866	2·135	3·566	7·403	51·63
82	0893	2225	3928	6181	9305	1·39 3	2·145	3·587	7·475	54·56
83	0905	2240	3947	6207	9342	1·3981	2·155	3·608	7·547	57·82
84	0917	2255	3966	6234	9380	1·4038	2·165	3·630	7·621	61·50
85	0929	2270	3986	6260	9417	1·4096	2·175	3·651	7·696	65·67
86	0941	2285	4006	6287	9455	1·4155	2·185	3·673	7·772	70·43
87	0953	2300	4025	6313	9493	1·4213	2·195	3·695	7·850	75·92
88	0965	2315	4045	6340	9531	1·4272	2·205	3·717	7·929	82·33
89	0977	2330	4065	6367	9569	1·4331	2·215	3·739	8·009	89·91
90	0989	2346	4085	6393	9608	1·4390	2·226	3·762	8·091	99·00
91	1001	2361	4104	6420	9646	1·4450	2·236	3·785	8·174	110·1
92	1013	2376	4124	6447	9685	1·4510	2·247	3·808	8·259	124·0
93	1025	2392	4144	6474	9724	1·4570	2·257	3·831	8·346	141·9
94	1038	2407	4164	6502	9763	1·4631	2·268	3·854	8·434	165·7
95	1050	2422	4184	6529	9802	1·4691	2·279	3·878	8·524	199·0
96	1062	2438	4205	6556	9841	1·4752	2·289	3·902	8·615	249·0
97	1074	2453	4225	6584	9881	1·4814	2·300	3·926	8·709	332·3
98	1086	2469	4245	6611	9920	1·4876	2·311	3·950	8·804	499·0
99	1099	2484	4265	6639	0·9960	1·4938	2·322	3·975	8·901	999·0
100	0·1111	0·2500	0·4286	0·6667	1·0000	1·5000	2·333	4·000	9·000	∞

AK

0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.20
0.20	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.28	0.29	0.30
0.30	0.31	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.37	0.38	0.39	0.40
0.40	0.41	0.42	0.43	0.44	0.45	0.46	0.47	0.48	0.49	0.50
0.50	0.51	0.52	0.53	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60
0.60	0.61	0.62	0.63	0.64	0.65	0.66	0.67	0.68	0.69	0.70
0.70	0.71	0.72	0.73	0.74	0.75	0.76	0.77	0.78	0.79	0.80
0.80	0.81	0.82	0.83	0.84	0.85	0.86	0.87	0.88	0.89	0.90
0.90	0.91	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96	0.97	0.98	0.99	1.00

12. Néhány ion mozgékonyága (aequ. vezetőképessége l_{18} végtelen hígítású oldatban, 18 C^0 -on és hőmérsékleti együtthatója c 18 C^0 -on. (335. lap).¹

A hőmérsékleti együttható értéke $c = \frac{1}{l_{18}} \frac{l_t - l_{18}}{t - 18}$, a t^0 -ra vonatkozó ion-mozgékonyaságot ennél fogva a 18^0 -ra vonatkozó értékből a következő képlettel számítjuk ki: $l_t = l_{18} [1 + (t - 18)c]$. A kation és az anion mozgékonyágának az összege az illető elektrolyt végtelen hígítású oldatának aequ. vezetőképességét adja.

	l_{18}	$c \cdot 10^4$		l_{18}	$c \cdot 10^4$		l_{18}	$c \cdot 10^4$
<i>Li</i> ...	33.4	265	<i>Cd</i> ...	46	245	<i>SCN</i> ...	56.6	221
<i>Na</i> ...	43.5	244	<i>Pb</i> ...	61	240	<i>C₃H₉O₂</i> ...	25.7	244
<i>K</i> ...	64.6	217	<i>Cu</i> ...	46	—	<i>CHO₂</i> ...	47	—
<i>Rb</i> ...	67.5	214	<i>Mn</i> ...	44	—	<i>C₂H₃O₂</i> ...	35	238
<i>Cs</i> ...	68	212	<i>Co</i> ...	43	—	<i>C₃H₅O₂</i> ...	31	—
<i>NH₄</i> ...	64	222	<i>Ni</i> ...	44	—	<i>ClO₃</i> ...	55.0	215
<i>Tl</i> ...	66.0	215	<i>Fe^{II}</i> ...	45	—	<i>BrO₃</i> ...	46	—
<i>Ag</i> ...	54.3	229	<i>Fe^{III}</i> ...	61	—	<i>JO₃</i> ...	33.9	234
<i>H</i> ...	315	154	<i>Cr^{III}</i> ...	45	—	<i>ClO₄</i> ...	64	—
<i>Be</i> ...	28	—	<i>Al</i> ...	40	—	<i>JO₄</i> ...	48	—
<i>Mg</i> ...	45	256	<i>La^{III}</i> ...	50	—	<i>NO₃</i> ...	61.7	205
<i>Ca</i> ...	51	247	<i>Th^{IV}</i> ...	23.5	—	<i>OH</i> ...	174	180
<i>Sr</i> ...	51	247	<i>F</i> ...	46.6	238	<i>C₂O₄</i> ...	63	231
<i>Ba</i> ...	55	239	<i>Cl</i> ...	65.5	216	<i>SO₄</i> ...	68	227
<i>Ra</i> ...	58	239	<i>Br</i> ...	67.6	215	<i>CrO₄</i> ...	72	—
<i>Zn</i> ...	46	254	<i>J</i> ...	66.5	213	<i>CO₃</i> ...	60	270

¹ Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. kiadás (1916), 214. lap.

11. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 12. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

13. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 14. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

15. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 16. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

17. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 18. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

19. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 20. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

21. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 22. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

23. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 24. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

25. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 26. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

27. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 28. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

29. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 30. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

31. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 32. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

33. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 34. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

35. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 36. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

37. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 38. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

39. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 40. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

41. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 42. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

43. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 44. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

45. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 46. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

47. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 48. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

49. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...
 50. *Staphylococcus aureus* (Morgan) ...

$\frac{1}{d + \frac{1}{\alpha + \beta}} = \frac{(\alpha + \beta)d}{\alpha + \beta + d}$ értékre csökkentettük. Ez ellenállást a csúszó-

contactus $\frac{\alpha d}{\alpha + \beta + d} : \frac{\beta d}{\alpha + \beta + d}$ viszonyban osztja, úgy hogy a keresett feltétel:

$$A + \frac{\alpha d}{\alpha + \beta + d} : B + \frac{\beta d}{\alpha + \beta + d} = a : b.$$

E feltételnek egyszerűbb alakot adhatunk, ha a két csúszócontactus helyzetét úgy választjuk, hogy a híd ne csak a rajznak megfelelő kapcsoláskor, hanem d ellenállás eltávolításakor, vagy megszakításakor is áramtól mentes legyen. Ebben az esetben ugyanis a következő arány is érvényes:

$$A + \alpha : B + \beta = a : b,$$

melynek az előbbivel való egybevetésekor egyszerű matematikai megfontolások útján következik:

$$A : B = \alpha : \beta = a : b.$$

A és B ellenállás összehasonlítására az elmondottak alapján következő módon járunk el. Az α és β ellenállások viszonyát az — előzetes tájékoztató kísérlet alapján közelítőleg ismert — $A : B$ viszonynak megfelelően választjuk, majd a és b viszonylagos értékét addig változtatjuk, míg a hídon áram már nem halad át. Miután ezt elértük, a d ellenállást eltávolítjuk; ha a galvanometer ilyenkor kitér, akkor a kitérést az $\alpha : \beta$ viszony helyesbítésével megszüntetjük és d -t ismét bekapcsoljuk. Az esetleges kitérést most újból a és b viszonylagos értékének megváltoztatásával szüntetjük meg, majd d ellenállást ismét kikapcsolva, az imént leírt eljárást folytatjuk mindaddig, míg a galvanometer tűje úgy d bekapcsolásakor, mint annak eltávolításakor nyugalomban marad. Az $A : B$ viszony ebben az esetben az $a : b$ viszony értékével (és egyúttal $\alpha : \beta$ -val is) megegyező.

A módszernek ebben az alakban való alkalmazásakor, mint látjuk, a B ellenálláson kívül csak az $a : b$ viszony értékét kell szabatosan ismernünk.¹ Az a , illetőleg b ellenálláshoz azonban hozzászámítandó azon vezetékek (v_1 és v_2) ellenállása is, amelyek a -t, illetőleg b -t A -val, illetőleg B -vel összekötik. E vezetéseket czélszerűen a -hoz és b -hez képest

¹ Ha az $\alpha : \beta$ viszony értékét is ugyanazzal a szabatossággal észlelhetjük, mint $a : b$ -t, akkor d ellenállás be- és kikapcsolását elkerülhetjük; ebben az esetben t. i. az α és β , valamint az a és b ellenállásokat úgy változtatjuk meg, — ami a kereskedelemben kapható hidaknál egy közös csúszócontactus eltolásával történik —, hogy $\alpha : \beta$ értéke $a : b$ értékével állandóan megegyezék. Ennek a viszonynak azon értéke, amelynél a híd áramtól mentes, megadja az $A : B$ viszonynak a keresett értékét.

elhanyagolható ellenállásúaknak választjuk; ha ez nem lehetséges, akkor arra törekszünk, hogy ellenállásuk viszonya az $a:b$ viszonytalal megegyezzen. E célból a fentebb leírt műveletek elvégzése után $a+b$ ellenállást eltávolítjuk és v_1 -et közvetlenül v_2 -vel, valamint a galvanometer vezetékével összekapcsolva, a galvanometer kitérése esetén v_1 -et, vagy v_2 -t addig változtatjuk, míg a kitérés megszűnt. Az így helyesbített vezetékkel a méréseket megismételjük.

A *Thomson-féle módszer pontossága* általánosságban kisebb, mint a *Wheatstone-féle eljárása*. Ha az összes ellenállásokat megint a mérendő ellenállásra vonatkoztatjuk, azaz

$$\begin{aligned} A &= A & B &= nA \\ a &= mA & b &= nmA \\ \alpha &= \mu A & \beta &= n\mu A, \end{aligned}$$

akkor a legkedvezőbb galvanometerellenállás, illetőleg külső határ-ellenállás:

$$g = \frac{1+m+\mu}{1+\frac{1}{n}} A;$$

ilyen ellenállású galvanometert használva és a mérendő A ellenállást i intenzitású árammal megterhelve, a mérendő ellenállásnak ε törtrészszel való megváltoztatásakor a kitérés tég galvanometer esetében:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{i\sqrt{A}}{2 \sqrt{(1+m+\mu)\left(1+\frac{1}{n}\right)}} \cdot \varepsilon;$$

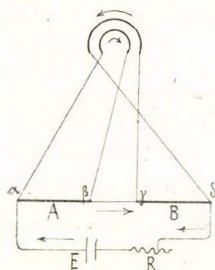
lengő tekercsű galvanometer alkalmazásakor a nevezőben a 2 tényező elmarad. E képlet a *Wheatstone-féle módszerre* vonatkozótól (302. l.) csak abban különbözik, hogy a nevezőben μ értéke is szerepel.

Kohlrausch különbözőzeti módszere. Legyen A a mérendő, B a vele összehasonlítandó ellenállás (182. rajz), miket R szabályozó ellenállással együtt E áramforrás áramkörébe kapcsolunk. Az A és B ellenállások végpontjain elágaztatott mellékáramkörbe mérőeszközüül ú. n. különbözőzeti galvanometert iktatunk. Ezen eszköz a közönséges galvanometertől abban különbözik, hogy tekercse nem egyszerű, hanem együttesen tekercselt kettős drót; a két drót ellenállása, úgyszintén a tühöz viszonyított helyzete, vagyis multiplicatorfüggvénye (231. l.) igen közelítőleg egyenlő. Ha a tekercs két drótján — ellentétes irányban — ugyanaz az áram halad át, akkor a galvanometer tühje nyugalomban marad, viszont különböző intenzitású áramok áthaladásakor a tüh kitérése a két áramintenzitás különbségével arányos. A különbözőzeti galvanometer tekercsének egyik drótját A , a másikat úgy, hogy abban az áram

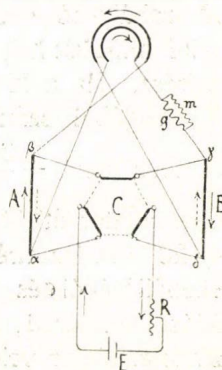
iránya ellentétes legyen, B ellenállás végpontjaihoz kapcsolva, $A = B$ esetén a két galvanometerdróton egyenlő intenzitású áram halad át, a kitérés megszűnéséből ennél fogva a két összehasonlítandó ellenállás egyenlőségére következtethetünk.

Ez eljárásnak a leirt egyszerű alakjában hátránya, hogy a galvanometerdrótok és az összehasonlítandó ellenállások találkozása helyén elkerülhetetlen átmeneti ellenállások (α , β , γ és δ) — hacsak $\alpha + \beta$ értéke kivételesen $\gamma + \delta$ -ével nem egyenlő — kis ellenállások összehasonlításakor hibát okoznak, továbbá, hogy a módszer a galvanometerdrótok ellenállásának és multiplicatorfüggvényének teljes egyenlőségét tételezi fel. Mindakét hibaforrást elkerülhetjük, ha az eljárást a következő módosítással alkalmazzuk.

Az összehasonlítandó két ellenállást (A és B), valamint E áramforrást és R szabályozó ellenállást a 183. rajznak megfelelő módon C commutatorhoz kapcsoljuk. A commutator hat higanycontactusból áll, melyeket közös tartóra szerelt három rézdrótkengyellel páronként összekötünk és pedig e tartó kiemelése és 60° -kal való elforgatása útján vagy a kihúzott, vagy a pontozott vonalaknak megfelelően. A kihúzott vonalaknak megfelelő helyzetben az áramforrás az A és B alsó végpontjait összekötő vezetékbe van iktatva, a commutator átfektetésekor az áramforrás az A és B felső végpontjait összekötő vezetékbe helye-



182. rajz.



183. rajz.

ződik át. Az áramforrás áthelyezésekor az összehasonlítandó ellenállásokban az áram megfordul és pedig a galvanometerdrótok megfelelő kapcsolásokor anélkül, hogy az áram iránya a galvanometerdrótokban is megváltoznék. A 183. rajzon feltüntetett kapcsolás e feltételnek megfelel, amit a 182. rajzban β -hoz vezető galvanometerdrótnak γ -hoz, a γ -hoz vezetőnek β -hoz való átkapcsolásával értünk el.

Ha a galvanometer két drótjának ellenállása és multiplicatorfüggvénye pontosan egyenlő és azonkívül $A = B$, továbbá az átmeneti ellenállások is mindkét galvanometerdróra ugyanazok, azaz $\alpha + \gamma = \beta + \delta$, akkor a galvanometer tűje a commutator egyik helyzetében sem tér ki. Ha a két galvanometerdrót átmeneti ellenállása nem egyenlő, vagy — aminek ugyanaz a hatása — ha az egyik galvanometervezetékbe ellenállást (gm) iktatunk, akkor a galvanometer tűje kitér és pedig, minthogy a commutator átfektetésekor az áram iránya a galvanometerdrótokban változatlan marad, a commutator mindkét helyzetében ugyan-

arra az oldalra és ugyanakkora mértékben. Viszont gm értékét megfelelően változtatva, az eredetileg esetleg fönnállott kitérését megszüntethetjük, vagyis az átmeneti ellenállásokból, valamint a galvanometerdrótok ellenállásának és multiplicatorfüggvényének különbözőségéből származó hibát kiküszöbölhetjük. Az A és B ellenállás különbözősége is abban nyilvánul, hogy a galvanometer tűje kitér, ez a kitérés azonban a commutator átfektetésekor, minthogy ilyenkor az összehasonlítandó ellenállásokból elágaztatott áramok a megcserélt galvanometerdrótokon haladnak át, irányát változtatja. Az elmondottak alapján a kísérleti eljárás a következő:

A mérendővel összehasonlítandó B ellenállást A -nál valamivel nagyobbknak választjuk és melléje nagyobb ellenállássorozatot kapcsolunk, melyben annyi ellenállást dugaszolunk, hogy a párhuzamosan kapcsolt két ellenállás értéke A -ével megegyezzek. Erről úgy győződünk meg, hogy — a kipróbáláskor E áramforrás áramkörébe nagyobb R szabályozó ellenállást iktatva — a galvanometer kitérését a commutator mindkét helyzetében észleljük. Legyen ez pl. $+10$ és $+30$ osztályzatrész. Ha a kitérés kizárólag az összehasonlított két ellenállás különbözőségéből származnék, akkor az $+$ és $-$ irányban egyenlő, a jelen esetben tehát $\pm \frac{30-10}{2} = \pm 10$ osztályzatrész volna. A fönnmaradó, a commutator átfektetésével nem változó kitérés, amely az adott példában $+20$ osztályzatrésznek felel meg, a galvanometerdrótok különböző ellenállásából és multiplicatorfüggvényéből, valamint az átmeneti ellenállásokból ered; ha ez a kitérés nem oly nagy, hogy az észlelést zavarja, akkor vele nem törődünk, hanem B ellenállás értékét a melléje kapcsolt ellenállás csökkentésével vagy növelésével addig változtatjuk, míg a kitérés a commutator mindkét helyzetében ugyanazon értékű, a jelen esetben $+20$ osztályzatrésznek megfelelő. Ha ezt C ellenállásnak B mellé kapcsolásával érjük el, akkor

$$A = \frac{1}{\frac{1}{B} + \frac{1}{C}} \text{ vagy } \frac{1}{A} = \frac{1}{B} + \frac{1}{C}.$$

Ha a commutator átfektetésével meg nem szüntethető kitérés az észlelést megnehezíti, akkor azt oly módon csökkentjük, vagy teljesen megszüntetjük, hogy az egyik (a kisebb ellenállású) galvanometervezetékbe szabályozható, pl. kisebb ellenállás mellé kapcsolt nagyobb ellenállássorozatból álló ellenállást iktatunk és azt addig változtatjuk, míg a kívánt célt elértük.

A különbözőzeti módszer pontossága — ugyanolyan normális érzékenyséű galvanometer használatakor — a Wheatstone-féle módszerével közel megegyező. A legnagyobb érzékenységet úgy érjük el,

ha a galvanometer egyik drótjából álló tekercs ellenállását a mérendő ellenállással egyenlőnek választjuk.¹ A mérendő A ellenállást i intenzitású árammal megterhelve és α_0 normális érzékenységgű² tūgalvanometert használva, az A értékének ε törtrészszel való megváltoztatásakor a kitérés

$$\alpha = \alpha_0 \frac{i \sqrt{A}}{2\sqrt{2}} \varepsilon;$$

ha a galvanometer ellenállása a mérendő ellenállás l -szerese, e kifejezés még $\frac{2\sqrt{l}}{1+l}$ -lel szorzandó.

A compensatiós módszer. Két ellenállás összehasonlítását feszültségkülönbségek összehasonlítására vezethetjük vissza, ha a mérendő és a vele összehasonlítandó ellenállást egy áramforrás áramkörébe kapcsoljuk és az ellenállások végpontjai között fennálló potentialkülönbségeket a compenzáló módszerrel mérjük. E potentialkülönbségek viszonya az ellenállások viszonyával megegyező. Elvi hátránya e módszernek az előzőekben ismertetett eljárásokkal szemben, hogy a két potentialkülönbség mérése közben az áram intenzitásának nem szabad megváltoznia; ennek a hibaforrásnak azonban gyakorlati jelentősége rendszerint csak nagy intenzitású mérőáram használatánál van. A módszer érzékenysége kedvező ellenállású compenzáló készülék és galvanometer használatakor a különbözeti módszeréhez közel áll. Ha m a compensatiós ellenállásnak a mérendő A ellenálláshoz való viszonya, akkor a legkedvezőbb galvanometerellenállás, illetőleg külső határellenállás

$$g = (1 + m) A$$

és az $\varepsilon = \frac{\delta A}{A}$ ellenállásváltozásnak megfelelő kitérés tūgalvanometer alkalmazásakor

$$\alpha = \alpha_0 \frac{i \sqrt{A}}{2\sqrt{1+m}} \varepsilon,$$

lengő tekercsű galvanometer esetében pedig

$$\alpha = \alpha_0 \frac{i \sqrt{A}}{\sqrt{1+m}} \varepsilon.$$

A kedvezőtől eltérő galvanometerellenállás esetében ezek a kifejezések a 302. lapon közölt módon javítandók.

¹ A gyakorlatban a galvanometer ellenállását rendszerint ennél nagyobbak választjuk, nehogy rajta ugyanolyan erősségű áram haladjon át, mint a mérendő ellenálláson.

² Normális érzékenységen ebben az esetben azt a kitérést értjük, melyet 1 mikroampères áram a két féltekercs egymásután kapcsolásakor okoz.

A hőmérséklet mérése az ellenálláshőmérővel. A hőmérséklet mérésének igen szabatos módja a fémek ellenállásának a hőmérséklettel való változásán alapszik. Úgy előnyös physikai és chemiai sajátosságainál, mint behatóan tanulmányozott ellenállásviszonyainál fogva hőmérőanyagul a platina leghasználatosabb; ellenállása fokonként mintegy 0·4%-kal változik. Közepes és alacsonyabb hőmérsékleten a tiszta nikkell is alkalmas, amelynek előnye, hogy hőmérsékleti együtthatója a platináénál nagyobb, t. i. mintegy 0·6%. Igen alacsony hőmérsékleten az ólom ellenállása változik a hőmérséklettel legegyszerűsebben.¹ Az ellenállás hőmérsékleti együtthatója és annak a hőmérséklettel való változása lényegesen függ az alkalmazott fém tisztaságától. A tiszta platina ellenállása a higany olvadáspontja ($-38\cdot89^\circ$) és a kén forráspontja ($444\cdot55^\circ$) által határolt hőmérsékletközben nagyon szabatosan a hőmérséklet négyzetes függvénye:

$$R = R_0 (1 + at - bt^2).$$

E kifejezésben R_0 a platina ellenállása a jég olvadása hőmérsékletén; a és b állandókat a víz és a kén forráspontjának hőmérsékletén észlelt ellenállásértékekből számíthatjuk ki. A víz forráspontja

$$100\cdot00^\circ + 0\cdot0375 (b - 760),$$

a kéné pedig²

$$444\cdot55^\circ + 0\cdot0908 (b - 760) - 0\cdot000047 (b - 760)^2.$$

A hőmérséklet kiszámítására a fönti kifejezés kevéssé alkalmas, ezért a 285. lapon közölt eljáráshoz hasonlóan czélszerűbben a következő módon járunk el. A hőmérsékletet első megközelítéssel az ellenállás lineáris függvényének tekintjük; az így értelmezett ú. n. platinahőmérsékálán az észlelt R ellenállásnak t_p hőmérséklet felel meg, melyet röviden platinahőmérsékletnek nevezünk s a két ismert hőmérséklethez, pl. 0 C° -hoz és 100 C° -hoz tartozó ellenállásértékekből (R_0 és R_{100}) lineáris interpolációval következőnek kapunk:

$$t_p = 100 \frac{R - R_0}{R_{100} - R_0}.$$

A platinahőmérséklet a tényleges (a gázhőmérővel értelmezett) hőmérséklettől Δ értékkel különbözik, úgy hogy

$$t = t_p + \Delta;$$

a Δ correctiotag értékét, amivel a platinahőmérsékletet javítanunk kell, hogy az R ellenállásnak megfelelő tényleges hőmérsékletet megkapjuk, grafikai úton állapítjuk meg. Eczélből az

¹ Nernst, Ann. d. Phys. 36, 395 (1911).

² Verh. d. d. phys. Ges. 18, 1 (1916). E hőmérsékletek előállítását l. a 34. és a 286. lapon.

$$R = R_0 (1 + at - bt^2)$$

egyenletből a néhány t értékhez tartozó R értéket, ezekből pedig

$$t_p = 100 \frac{R - R_0}{R_{100} - R_0}$$

egyenlet segítségével a hozzátartozó t_p értékét kiszámítjuk; a t értékekből a megfelelő t_p értékeket levonva és az így kapott Δ javításokat ordinátának, a megfelelő t_p értékeket pedig abszcissának mérve, a kívánt görbét megrajzolhatjuk, amiből a bármelyik t_p értékhez tartozó javítást közvetlenül kiolvashatjuk.

Kisebb hőmérsékletkülönbségek mérésekor az ellenállásváltozás ($R_2 - R_1$) a hőmérsékletváltozással ($t_2 - t_1$) közelítőleg arányos, azaz a

$$t_2 - t_1 = A (R_2 - R_1)$$

kifejezésben az arányossági tényező (A) a hőmérséklettel csak kis mértékben, fokonként mintegy 3⁰/₁₀₀-kel változik; értéke

$$A = \frac{1}{R_0 (a - 2bt_k)}$$

hol R_0 , a és b az

$$R = R_0 (1 + at - bt^2)$$

kifejezésben előforduló állandók, t_k pedig a mérendő hőmérsékletváltozásnak megfelelő közepes hőmérséklet, azaz

$$t_k = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

A különböző közepes hőmérsékleteknek megfelelő A értékeket táblázatban összeállítva, ennek segítségével a

$$t_2 - t_1 = A (R_2 - R_1)$$

egyenletből a keresett hőmérsékletkülönbséget kiszámíthatjuk.

A hőmérőanyagul használt platina tisztasága megfelelő, ha $\frac{R_{100}}{R_0}$ értéke 1·388-nál nem kisebb, $\frac{b}{a - 100b}$ értéke pedig 0·000152-nél nem nagyobb.

A higany olvadáspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten mintegy $1/4^0$ pontossággal olyan másodfokú függvényt használhatunk, melynek állandóit a jég olvadáspontja, a szilárd széndioxyd forráspontja:

$$- 78 \cdot 5^0 + 0 \cdot 01595 (b - 760) - 0 \cdot 000011 (b - 760)^2$$

és a folyós oxygen forráspontja:

$$- 183 \cdot 0^0 + 0 \cdot 01258 (b - 760) - 0 \cdot 0000079 (b - 760)^2$$

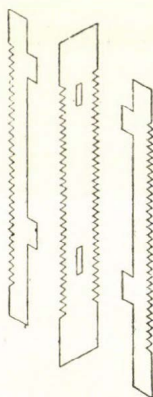
hőmérsékletén mért ellenállásból állapítottuk meg.¹

¹ E hőmérsékletek előállítására, valamint alacsony hőmérséklet szabatos mérésére vonatkozólag v. ö. Henning, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1915.

A kén forráspontjánál magasabb hőmérsékleten az ellenálláshőmérő a thermoemlénnél kevésbé megbízható, ezért különösen a vörös izzást meghaladó hőmérséklet mérésére inkább az utóbbit használjuk.

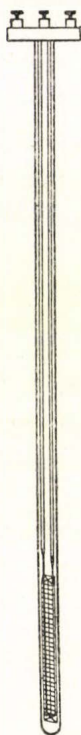
Az ellenálláshőmérő alakját és méreteit alkalmazásának körülményei szabják meg, ezért e helyen csak az általános szempontok felsorolására szorítkozunk. A hőmérő megbízhatósága szempontjából szükséges, hogy ellenállása utólagos lassú változásoknak ne legyen alávetve, minek elkerülésére a platinadrótot tekerceselés előtt, valamint, ha a

hőmérő szerkezete megengedi, a kész hőmérő drótját is elektromos árammal vörös izzásig, ha pedig ez nem lehetséges, ismételten és huzamosabb ideig a mérendőnél mintegy 100° -kal magasabb hőmérsékletre hevítjük. A drótot úgy helyezük el, hogy a hőmérsékletváltozást lényegesebb alakváltozás nélkül követhesse; eczélből csil-

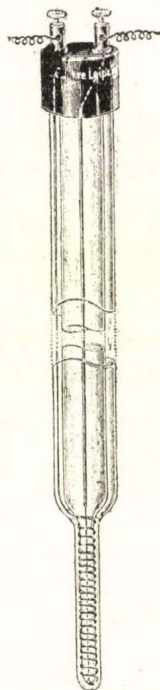


184. rajz.

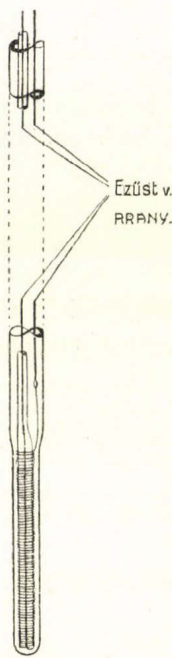
lámlemezről kivágtott, néhány *cm* hosszú és néhány *mm* átmérőjű fogazott keretre (184. rajz) tekerceseljük, amelyet vékonyfalú üveg-, quarcz-, vagy porcelláncsőbe zárunk (185. rajz), vagy a drótot alkalmas kiterjedési együtthatóval biró



185. rajz.



186. rajz.



187. rajz.

zészű) üvegre tekerceseljük, amelybe, miután azt ugyanilyenfajta vékonyfalú üvegcsővel borítottuk, a drótot beolvasztjuk (186. rajz). Hasonló szerkezetű a Heraeus-féle ellenálláshőmérő¹ is, melynek platina-drótja quarczüvegbe van ágyazva (187. rajz). A drót méreteit úgy

¹ Ilyen üveghőmérő beszerezhető R. Goetze lipcsei, a quarczhőmérő W. C. Heraeus hanai cégtől. V. ö. H. L. de Leeuw, Zeitschr. f. phys. Chemie 77, 304 (1911); Beckmann u. Waentig, Zeitschr. f. anorg. Chemie 67, 20 (1910). Más alakú ellenálláshőmérőket irt le Stern, Zeitschr. f. phys. Chemie 65, 673 (1909) és Jaeger u. v. Steinwehr, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 26, 237 (1906).

választjuk, hogy ellenállása 5—50 ohm legyen;¹ minthogy a mérés pontossága az ellenállásban átalakuló elektromos energia négyzetgyökével ($i\sqrt{A}$) arányos (302. l.), kisebb ellenállást is kellő pontossággal mérhetünk, ha azt megfelelően erősebb mérőárammal terheljük meg. A mérőáram intenzitását nem szabad azonban annyira növelni, hogy az ellenállás hőmérséklete lényegesebben a környezeté fölé emelkedjék, miért is inkább hosszabb és vastagabb, mint rövid és vékony drótot használunk, a hőkicsérélődést lehetőleg vékony szigetelő réteg alkalmazásával megkönnyítjük,² szigetelő folyadék hőmérsékletének mérésekor pedig a hőmérődrótot közvetlenül a folyadékba helyezzük. Kisebb hőmérsékletkülönbségek meghatározásakor a mérőáram okozta fölmelegedést, ha az csak néhány ezredfokot tesz ki, a mérés szabatoságának veszélyeztetése nélkül figyelmen kívül hagyhatjuk, mert az abból származó hiba a hőmérséklet abszolút értékétől csaknem független lévén, a hőmérsékletkülönbség értékét nem befolyásolja. A hőmérődrótot, hacsak különleges ok azt szükségessé nem teszi, 0,1 mm-nél kisebb átmérőjűnek nem választjuk.

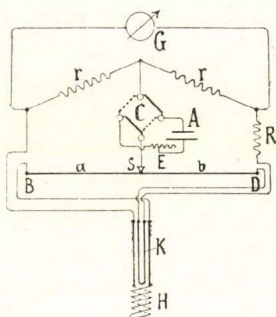
A hőmérődrót végeit rézdrótokhoz, magas hőmérséklet mérésekor ezüst- vagy aranydrótokhoz forrasztjuk, amelyek capilláris üveg-, vagy quarccsővel szigetelve, a hőmérőt burkoló cső ebonitfejen alkalmazott szorítócsavarokhoz vezetnek (186. rajz). A hőmérőt olyan mélyen kell a mérendő hőmérsékletű térbe sülyeszteni, hogy a vezetékeknek a forrasztás helyéhez közeledő része is a mérendő hőmérsékleten legyen, mert különben azok jó hővezetésük folytán a platinadrót hőmérsékletét is befolyásolják.

E hibaforrás csökkentésére az említett vezetékeket is vékony drótból készítjük; ilyenkor azonban ellenállásuk a hőmérődrót ellenállásához képest többé el nem hanyagolható és a vezeték mentén fennálló hőmérsékletesés miatt bizonytalan is. Ha az ellenálláshőmérőt csak kis hőmérsékletkülönbség mérésére használjuk, akkor a vezetékek ellenállásának változásából származó hibát elhanyagolhatjuk; igen szabatos mérésekor, vagy nagy hőmérsékletkülönbség meghatározásakor azonban e hibaforrást ki kell küszöbölnünk. Az ellenállás meghatározásának módja szerint ezt a célt különböző módon érhetjük el.

¹ L. a 296. lapon lévő lábjegyzetet. Az ellenálláshőmérő méreteire vonatkozó részletesebb fejtegetések találhatóak Jaeger: Über die Empfindlichkeit der Widerstandsthermometer. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 26, 278 (1906) és Jaeger u. v. Steinhewer: Anwendung des Platinthermometers bei kalorimetrischen Messungen. U. o. 26, 237 (1906) cz. értekezésében.

² Ugyanezt a célt Jaeger és v. Steinhewer a selyemmel szigetelt drótnak szűk fémcapillárisba, Stern a csillámlemezre tekercselt drótnak szorosan hozzáálló fémtokba zárásával érte el.

A Wheatstone-féle módszer alkalmazásakor¹ közvetlenül a hőmérődróthoz forrasztott vezeték mellé, azzal egyező méretű és ugyanabból a drótból készült másik vezeték, ú. n. compensator (K) helyezünk, melyet a hőmérőt tartalmazó ággal szomszédos ágba kapcsolunk (188. rajz). Az utóbbi ág a compensatoron kívül a hőmérődróttal közelítőleg megegyező R ellenállást is tartalmazza, nemkülönben ehhez a két ághoz tartozik BD mérődrótnak az S csúszócontactus két oldalára eső része is. A Wheatstone-féle híd harmadik és negyedik ágába az előbbiekhöz képest nagy (10—100-szor nagyobb) és pontosan egyenlő r ellenállásokat iktatjuk. Az accumulator (A) szabályozó ellenállással (E) a commutatorhoz (C) kapcsoljuk; S csúszócontactust úgy állítjuk be, hogy a galvanometer tűjének egyensúlyhelyzete az áram commutálásakor ne változzék (thermoáramok kiküszöbölése 292. l.). Ha a



188. rajz.

mérődrót ellenállása ϱ ohm, akkor a csúszócontactus ama helyzetében, amelyben a mérődrótot $a:b$ viszonyban osztja, a hőmérődrót keresett ellenállása (r_h):

$$r_h = R + \frac{b-a}{a+b} \cdot \varrho.$$

A mérődrótot (BD) a meghatározás pontossága érdekében olyan ellenállásúnak választjuk, hogy a mérendő legnagyobb hőmérsékletváltozás compenzálására a csúszócontactusnak (S) lehetőleg az egész dróthosszúsággal való eltolása szükségesek.²

¹ E módszer néhány alakjának leírása a következő helyeken található: Burgess-Le Chatelier-Leithäuser. Die Messung hoher Temperaturen. J. Springer, Berlin, 1913; Beckmann u. Waentig, Zeitschr. f. anorg. Chemie 67, 20 (1910); de Leeuw, Zeitschr. f. phys. Chemie 77, 306 (1911); A ten, u. o. 78, 4 (1912).

² Ha BD mérődrót hosszúsága 1000 mm, akkor a csúszócontactusnak a osztályzatrészre való beállításakor a fenti képlet szerint

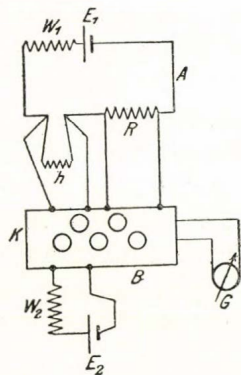
$$r_h = R + \varrho - \frac{a}{500} \cdot \varrho;$$

a csúszócontactusnak 1 mm-rel való eltolódása tehát r_h értékének $\frac{\varrho}{500}$ -dal való megváltozásával egyenértékű. Minthogy a platina ellenállása fokonként mintegy 0.4%-kal, 10 ohmos platinahőmérő ellenállása tehát fokonként mintegy 0.04 ohmmal, 0.01°-onként pedig 0.0004 ohmmal változik, ennél fogva, ha ilyen hőmérő alkalmazásakor azt kívánjuk, hogy a csúszócontactusnak 1 mm-rel való eltolódása 0.01°-nak feleljen meg, a $\frac{\varrho}{500} = 0.0004$ feltételnek megfelelően a mérődrót ellenállását $\varrho = 0.2$ ohm-nak kellene választanunk.

A mérődrót alkalmazását mellőzhetjük, ha olyan R ellenállás áll rendelkezésünkre, melynek értékét a kellő szabotossággal, pl. melléje kapcsolt dekadellenállás-sorozattal változtathatjuk.

Kis hőmérsékletkülönbségek szabatos mérésekor tekintettel kell lennünk a mérőberendezés többi ellenállásának (r , r és R) a hőmérséklettel való változására is, miért is azokat szükség esetén petróleum-, vagy olajfürdőben helyezzük el. Ilyen fürdő alkalmazása a thermoáramok zavaró hatásának kiküszöbölésére is kívánatos; ugyanezért különböző fémek alkalmazását is lehetőleg kerüljük. Hogy az elérendő pontosságnak milyen ellenállású és érzékenyséű galvanometer felel meg, arról a 301. lapon közölt fejtegetések tájékoztatnak; 0,001⁰-nál nagyobb pontosságot csak nagy érzékenyséű túgalvanometerrel, pl. a du Bois-Rubens-féle pánczélos galvanometerrel érhetünk el.

A hőmérő ellenállásának mérésére a compensatiós eljárást is, legczélszerűbben azonban a különbözőzeti galvanometer alkalmazásán alapuló módszert használhatjuk. E módszerek alkalmazásakor szükséges, hogy a hőmérődrót végeihez ne egy-egy, hanem két-két vezeték legyen forrasztva, amelyek négy szorítóban végződnek (185. rajz, 312. l.).

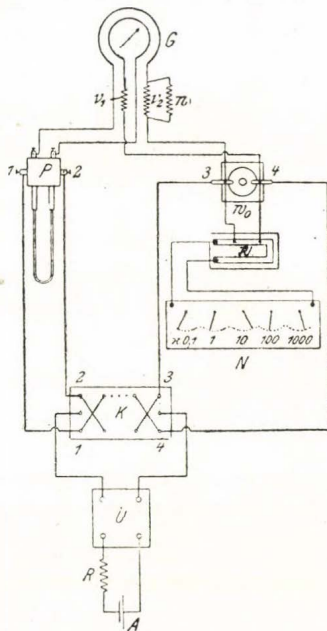


189. rajz.

A compensatiós módszert előnyösen akkor használjuk, ha kis ellenállású compensáló készülék áll rendelkezésünkre és nem a legnagyobb szabatosságra törekszünk.

Az ellenálláshőmérőt (h , 189. rajz) közel ugyanakkora ismert ellenállással (R) és W_1 szabályozó ellenállással E_1 accumulator áramkörébe iktatjuk¹ és az ismert R ellenállást, illetőleg a hőmérődróthoz forrasztott második vezetékpár felhasználásával a hőmérődrótot K compensáló készülékhez kapcsolva, a végpontjaik között fennálló potentialkülönbséget ismert módon compensáljuk.

Kis hőmérsékletkülönbséget legszabatosabban a különbözőzeti módszerrel mérünk. E módszert a 306. lapon ismertettük, ezért e helyen annak a mérőberendezésnek a leírására szorítkozunk, melyet Jaeger és v. Steinwehre célra használt² (190. rajz). A accumulator R szabályozó ellenállás és U árammegfordító közbeiktatásával K commutator-

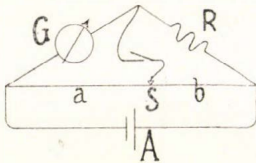


190. rajz.

¹ Stähler, Arbeitsmethoden III, I, 614. l.

² Zeitschr. f. Instrumentenkunde 26, 237 (1906).

hoz van kapcsolva, melynek rendeltetése a 307. lapon leirt commutatoréval megegyezik. Az utóbbiból az áram P ellenálláshőmérőn és w_0 ellenálláson halad át, mely ellenállások végpontjait a 307. lapon leirt módon a különbözőzeti galvanometer két tekercséhez kapcsoljuk. Az ismert w_0 ellenállást a hőmérő ellenállásánál valamivel nagyobbak választjuk; értékét a melléje kapcsolt w ellenállássorozattal közel a hőmérőellenállás értékére csökkentjük és a mérendő hőmérsékletkülönbség compenzálására még fennmaradó különbséget N dekadellenállássorozattal egyenlítjük ki. A két galvanometertekercs vezetékébe



191. rajz.

egy-egy kb. 1 ohmos ellenállást (v_1, v_2) iktatunk, melyek egyikét a melléje kapcsolt n ellenállássorozattal változtathatjuk. Ez ellenállások rendeltetésére, valamint a mérőeljárás részleteire vonatkozólag l. a 306—308. lapon elmondottakat és a szerzők eredeti értekezését.

Galvanometer (ampèremeter, voltmeter) ellenállásának meghatározása. Galvanometer ellenállásának mérésére a Wheatstone-féle híd-módszert a következő alakban használhatjuk.¹ A galvanometer (G) és az ismert R ellenállás (191. rajz) alkotja az egyik, a mérődrót (a és b) a másik ágat, a híd mérőeszköz helyett árammegszakítót tartalmaz. Ha a híd áramtól mentes, akkor $G : R = a : b$. E föltétel teljesítéséről maga a vizsgálandó galvanometer tájékoztat; ha ugyanis A accumulator áramát úgy szabályozzuk,² hogy a galvanometer kitérése a híd megszakításakor még leolvasható legyen, úgy abban az esetben, ha e kitérés a híd bekapcsolásakor sem változik, az S csúszócontactus helyzete megfelelő, ellenkező esetben a csúszócontactust addig toljuk el, míg a híd be- és kikapcsolásakor a galvanometer kitérése változatlan marad.

Elektrolytek ellenállásának (vezetőképességének) meghatározása. Elektrolytesen rendszerint csak folyékony halmazállapotú anyagok vezetnek; az ilyeneket elektrodokkal ellátott, alkalmas alakú és méretű edényben vizsgáljuk. Hogy a talált ellenállásból (r) a specificus ellenállást (σ), illetőleg a specificus vezetőképességet (κ) kiszámíthassuk, ismernünk kell az edény kapacitását (C); a 289. lapon közölt összefüggés értelmében

$$\sigma = \frac{r}{C} \quad \text{és} \quad \kappa = \frac{C}{r}.$$

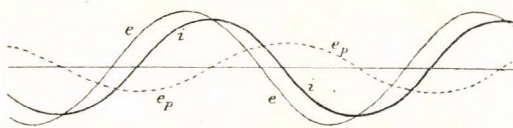
Az edény kapacitását, mint alább még részletesebben kifejtjük, ismert specificus vezetőképességű oldatok segítségével határozzuk meg.

¹ Más eljárások leírását l. Kohlrausch, Prakt. Physik 491. l.

² Az áramintenzitás szabályozására az accumulator áramkörébe megfelelő nagyságú ellenállást iktatunk, vagy az accumulator mellé ellenállássorozatot kapcsolunk és a kívánt intenzitású áramot futódugaszokkal ebből ágaztatjuk el.

Elektrolytek ellenállását a fémes vezetékéhez hasonlóan a Wheatstone-féle híd módszerrel mérhetjük, ha a polarisatiót, amely az áram intenzitását csökkenti és ennél fogva hatásában az elektrolyt ellenállásának növekedésével egyenértékű, elhanyagolható értékűvé tesszük. Ezt Kohlrausch F. szerint úgy érhetjük el, hogy áramforrásul gyorsan változó áramot szolgáltatató inductoriumot használunk és megfelelő nagyságú elektrodok alkalmazásával az áramsűrűséget is kellően csökkentjük. A váltakozó áram kimutatására a hídban telefontal helyettesítjük a galvanometert; a mérődróton a csúszócontactust addig toljuk el, míg a telefon elhallgat.

Váltakozó áram alkalmazásával az electrolysis bomlástermékeinek az elektrodokon való felhalmozódását megakadályozzuk, mert az egyik áramlökés előidézte chemiai változást a következő szakaszban az ellenétes irányú áram ismét megszünteti, föltéve, hogy a bomlástermékek az elektrodok felületéről közben el nem távoztak, azaz, hogy az áram iránya elég gyorsan változik.



192. rajz.

Az elektrodok periodusosan váltakozó kathodos és anodos polarisatiója váltakozó áramot indít¹ (e_p , 192. rajz), amely az áramforrás szolgáltatta váltakozó árammal (e) interferálva, ennél kisebb intenzitású és phasisban hozzá képest eltolódott, egyébként ugyanolyan periodusú váltakozó áramot (i) eredményez.

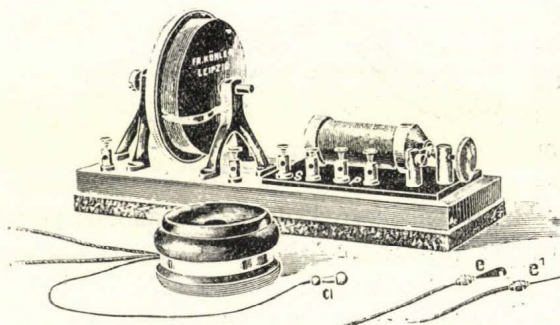
A polarisatiót tartalmazó ág ellenállásának látszólagos növekedése, illetőleg az azzal egyenértékű intenzitáscsökkenés annál kisebb, minél gyorsabb váltakozású áramot használunk. A váltakozások száma az inductorium megszakítójának szerkezetétől függ; kellő rezgésszámú inductoriummal az intenzitás csökkenésének megfelelő beállítási hibát — hacsak kellenél nagyobb áramsűrűséget nem alkalmazunk — könnyen 0.1% alá kisebbíthetjük. Gyors rezgésű inductorium használata már azért is czélszerű, mert magas hangokkal szemben a fül érzékenyebb, mint alacsonyabbakkal szemben. Az áramsűrűséget azáltal csökkenthetjük, hogy egyrészt az elektrodok felületét, másrészt ezzel egyidejűleg megfelelő alakú edény alkalmazásával az elektrolyt ellenállását is a szükséges mértékben növeljük.

A polarisatióval kapcsolatos phasiseltolódás hatása abban nyilvánul, hogy a telefon a csúszócontactus azon helyzeténél sem hallgat el teljesen, mely a polarisatiót tartalmazó ág látszólagos ellenállásának

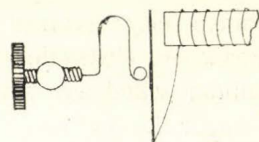
¹ A polarisatio, valamint az öninductio és a capacitás befolyásának behatóbb tárgyalását l. Kohlrausch és Holborn Das Leitvermögen der Elektrolyte cz. munkájában, 61. l.

megfelel. Minél nagyobb a phasiseltolódás, annál kevésbé kifejezett, vagyis annál laposabb a minimum. Nagyobb phasiseltolódás esetében a minimum tisztasága azért is szenved, mert ha a váltakozó áram, mint pl. az inductorium is, különböző rezgésszámú componensekből áll, akkor a telefonban észlelt hangminimum az egyes hangcomponensek össze nem eső minimumaiból tevődik össze, a minimum ennek megfelelően többé-kevésbé elmosódott. A phasiseltolódás ezek szerint a minimum észlelését nehezíti meg. Az észlelést zavaró hatása előbb érvényesül, mielőtt még a minimum az intenzitásváltozás következtében észrevehetően eltolódnék, ezért a minimum jósága egyúttal legbiztosabb kriteriuma helyességének is.

A polarisatiohoz hasonlóan intenzitásváltozást és egyúttal phasiseltolódást idézhetnek elő a mérőberendezésben szereplő ellenállások



193. rajz.



194. rajz.

öninductiója és kapacitása is.¹ Mindkettőnek befolyása a váltakozó áram rezgésszámával növekedik (a polarisatioé ezzel csökken); az öninductio a polarisatiohoz hasonlóan kis ellenállás esetében zavar, míg a kapacitás zavaró hatása nagy ellenállások mérésekor érvényesül. Helyesen tekercselt mérőellenállásnál mindkét hibaforrás elhanyagolható (226. l.), nagy elektrolyt-ellenállás mérésekor azonban zavaró hatású lehet az edény elektrostatikai kapacitása. E hibaforrások kiküszöbölésére alább még visszatérünk.

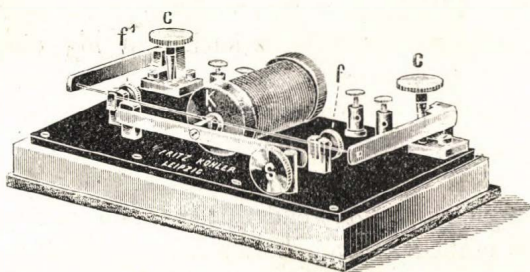
A mérőhíd szokásos alakját már a 293. lapon leírtuk. Áramforrásul egy accumulatorral táplált kis inductoriumot használunk (193. rajz), melynek tömör vasmagja előtt erősebb aczéllemez rezeg (194. rajz); a csavarhoz forrasztott U-alakú platinadrót és a rezgő aczéllemez platina-contactusa között a megszakítás csaknem zajtalan, ha az inductoriumot puha nemezlapra, vagy két darabka kaucukcsőre állítjuk. Az inductorium elé szerelt szabályozó ellenállással az áramerősséget úgy állítjuk be,

¹ L. a lábjegyzetet a 225. lapon.

hogy a telefonban magas, a szúnyog zümmögéséhez hasonló hang keletkezzen. A Nernst-féle húros inductoriumnál (195. rajz) az aczéllemezt lazán kifeszített platinadrót helyettesíti, mely a vasmag közelében vasdróttekerületekkel van borítva; az áram a platinadrót és az S csavarral beállítható, K -nál lévő platinaék között szakad meg. A megszakításkor keletkező szikra a contactust idővel elrontja, ezért czélszerű a szikrázást a contactust alkotó vezetők mellé kapcsolt condensatorral csökkenteni. E célra alkalmas condensator két alumíniumlemezről állhat, melyet kaliumsulfat- vagy szappanoldatban egymással szembehelyezünk.

A telefon (193. rajz) kis ellenállású (10—30 ohm) és érzékeny legyen; használatkor erősen a fülünkhöz szorítjuk, szabad fülünkbe pedig, ha külső zaj az észlelést zavarja, kaucsukcsővel bevont üveg-

pálczikát, vagy nyeles üveg- vagy fémgolyócskát (l. a 193. rajzot) dugunk. Az inductoriumot olyan távolságban kell elhelyezni, hogy — ha a mérőberendezéssel való vezető összeköttetését megszüntetjük — a telefont meg ne szólaltassa. Czélszerű arról is meggyőződni, hogy a



195. rajz.

csúszócontactus beállítása a telefonvezeték végeinek megcserélésekor ugyanaz marad-e; ha nem, akkor a telefon asymmetriájából származó ezen hibát, amely különösen nagy ellenállások mérésekor némely telefontól észlelhető, oly módon igyekszünk csökkenteni, hogy néhány ezer ohmos ellenállást a telefon mellé kapcsolunk, vagy a telefon vezetéket próbálgatással megállapítandó helyen földeljük, azaz a víz- vagy gázvezetékekkel összekötjük. Ha az asymmetriát ily módon eltüntetni nem sikerül, akkor helyes értéknek a két beállítás közepértékét fogadjuk el.

A polarisatio zavaró hatásának elkerülésére adott elektrolytellenálláshoz lehetőleg nagy elektrodfelületet czélszerű alkalmazni. Sima platina-elektrodok r ohm ellenállású elektrolyt mérésekor csak akkor adnak $1/100$ -ig megbízható eredményt, ha legalább $250/r \text{ cm}^2$ felületűek; $1/1000$ -nyi pontosság elérésére 10-szer nagyobb elektrodfelület kívántatik meg. Az elektrodoknak platinakorommal való bevonása útján az éles minimum elérésére megkivánt elektrodfelület lényegesen csökkenthetjük; a Lummer és Kurlbaum-féle oldattal platinázott elektrodoknál már $10/r$ és $20/r \text{ cm}^2$ között lévő elektrodfelület elegendő ahhoz, hogy türehető, $50/r$ és $100/r \text{ cm}^2$ közé eső elektrodfelület pedig ahhoz, hogy kifogástalan éles hangminimum keletkezzen. A platinázó eljárást már a 267. lapon

irtuk le. Hogy mindkét elektrod a platinakorommal egyenlően vonódjék be, az áramot időnkint commutáljuk; a kész elektrodokból a platinakoromban occludált platinachloridot és chlort — az egymással összekötött elektrodokat egy harmadik platinaelektroddal szemben kathodul használva — hígított kénsavban való elektrolysis útján távolítjuk el. Végül az elektrodokat magában az ellenállásedényben langyos desztillált vízzel lemoszuk, majd közönséges hőmérsékletű legtisztább, ú. n. vezetőképességvizben addig áztatjuk, míg az utóbbinak vezetőképessége huzamosabb állás közben sem változik.

A platinakorommal bevont elektrodok, ha huzamosabb ideig levegővel érintkeztek, vízzel néha rosszul nedvesednek. Borszeszszel, majd vízzel való leöblítés a bajon könnyen segít.

Mint hogy a platinakorom különösen savakat és lúgokat észrevehetően adsorbeál, ezeknek igen híg oldatait inkább sima, vagy csak gyengén platinázott elektrodokkal vizsgáljuk. Ugyanez okból igen híg és töményebb oldatok sorozatos mérésekor a hígabb oldatoktól a töményebbek felé haladunk.

Az ellenállásedény alakját és méreteit a vizsgálandó elektrolyt vezetőképessége, rendelkezésre álló mennyisége, az elérendő pontosság és esetleges egyéb körülmények szabják meg. Mint hogy közepes, 50 és 1000 ohm között lévő ellenállásokat szabatosabban mérhetünk, mint ennél kisebbeket vagy nagyobbakat, nagyon különböző vezetőképességű elektrolytek vizsgálatára, hogy a mért ellenállás minden esetben a fönti határok közé essék, különböző kapacitású edényekkel, vagy esetleg változtatható kapacitású edénynyel kell rendelkezoznunk. Az edény kapacitása (316. l.) az elektrodok nagyságától, kölcsönös távolságától és a közöttük lévő elektrolyt keresztmetszetétől függ. Mint hogy a legjobban vezető elektrolytek specifikus vezetőképessége $\kappa = 0.7$, a legrosszabb elektrolyté, a vize $\kappa = 10^{-6}$ körül van, hogy az első esetben legalább 50 ohm ellenállás adódjék, a $\kappa = \frac{C}{r}$ egyenlet értelmében $C = 35$ kapacitású edényt kellene használnunk, míg a második esetben a még megengedhető 1000 ohmos ellenállást $C = 0.001$ kapacitású edénynyel érjük el. Az első esetben platinakorommal bevont elektrodok használatakor a megengedhető legkisebb elektrodfelület $1-2 \text{ cm}^2$, a második esetben sima platinaelektrodok alkalmazásakor 2.5 cm^2 (319. l.). Hengeralakú edényt használva, melynek elektrodjai a keresztmetszetnek megfelelő nagyságúak, $C = 35$ kapacitású edényt a $C = \frac{l}{q}$ összefüggés értelmében (289. l.) pl. $q = 1 \text{ cm}^2$ keresztmetszetű és $l = 35 \text{ cm}$ hosszúságú cső képvisel, míg $C = 0.001$ kapacitást 0.1 cm elektrod-távolság esetében is csak 100 cm^2 elektrodfelülettel, illetőleg keresztmetszettel érünk el.

Ily kicsiny kapacitásra azonban rendszerint oldatok vezetőképességének mérésekor nincs is szükségünk, mert 0·0001 normalnál, sőt gyakran már 0·001 normalnál hígabb oldatok vezetőképességét az oldószer elkerülhetetlen szennyezései miatt alkalmazandó correctio bizonytalanságánál fogva szabatosan nem határozhatjuk meg, e correctio kiszámítására pedig az oldószer vezetőképességének közelítő ismerete is elegendő. Ezért a legtöbb czélnak megfelel, ha pl. a következő háromféle kapacitással rendelkezünk:

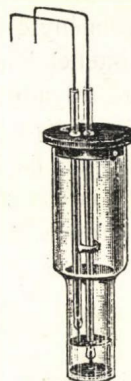
$C = 0\cdot08$ kapacitású edénnyel, a melylyel a mérődrót közepén való beállításnál, 1000 — 50 ohmnyi összehasonlító ellenállást használva, $\kappa = 0\cdot00008$ -tól $\kappa = 0\cdot0016$ -ig mérhetünk,

$C = 1\cdot6$ kapacitással, amelylyel, ugyancsak 1000 — 50 ohmnyi összehasonlító ellenállással, $\kappa = 0\cdot0016$ -tól $\kappa = 0\cdot032$ -ig és

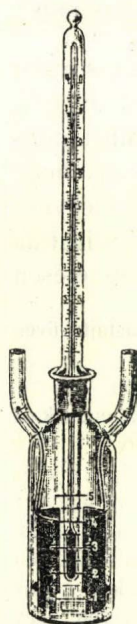
$C = 32$ kapacitással, amelylyel $\kappa = 0\cdot032$ -tól $\kappa = 0\cdot64$ -ig mérhetünk.

Különböző igényeknek megfelelő, többé-kevésbé czélszerű edény-typusok egynéhányát a 196—199. rajzokon mutatjuk be.¹ Az első, lényegében Arrhenius-tól és a második, Kohlrausch-tól származó alak rossz elektrolytek, a harmadik, szintén Kohlrausch-tól származó

alak jó elektrolytek mérésére való, míg a negyedik, Nernst-Magnus-féle edény kapacitását különböző nyílású csőbetétek alkalmazásával változtathatjuk. Az elektrodokat, hogy helyzetük minden méréskor szabatosan ugyanaz legyen, elég erős lemezből kell készíteni és hegesztés, vagy arannyal való forrasztás útján, vastagabb dróthoz erősíteni, majd alkalmas módon az edény falán (197. és 198. rajz), vagy a fedőben (196. és 199. rajz) rögzíteni. Az elektrod platinadrótját, közel a lemezhez, üvegcsőbe forrasztjuk,² az áram elvezetésére szolgáló rézdrótot pedig



196. rajz.

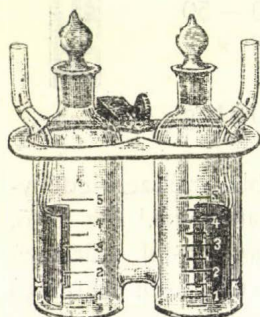


197. rajz.

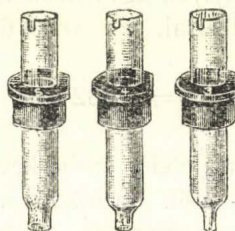
¹ Másféle és különleges czélokra is szolgáló edények leírását l. pl. K. Arndt, Hdb. d. phys. chem. Technik, Stuttgart, 1915 cz. munkájában és Stähler, Arbeitsmethoden, III, II, 713. lap.

² A közönséges üveg kiterjedési tényezője más lévén, mint a platináé, a forrasztás helyén idővel könnyen repedés keletkezik. Ezt elkerülhetjük, ha a platinadróra előbb egy különleges összetételű, vörös vagy kék páczikák alakjában üvegfúvótól beszerezhető, könnyen olvadó ólomtartalmú üvegnek („Schmelzglas“) egy cseppjét olvasztjuk és az így elkészített drótot megfelelő helyzetben (20. rajz) az 1—2 mm-es csőnyílásba helyezve, a kétféle üveget a fúvólángban egyesítjük. A műveleteket az ólom reduktiójának elkerülésére a láng oxy-

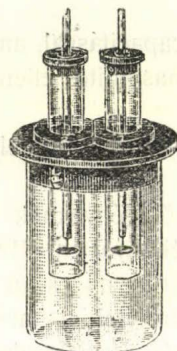
vagy hozzáforsasztjuk,¹ vagy, ha higanycontactust alkalmazunk, a rézdrótnak a higanyba merülő végét előzetesen foncsorozzuk.² A thermostat vizén áthaladó vezeték természetesen — üveggel, vagy kaucsukcsővel — szintén szigetelnünk kell. A folyadék mennyiségétől a kapacitás csak akkor független, ha a folyadék az elektrodokat kellő magasságban borítja; e körülményre különösen a 197. és 198. rajzon feltüntetett edénynél kell tekintettel lennünk, illetőleg, ha azok osztályzattal vannak ellátva, különböző folyadékmagasságra kell azokat calibrálnunk. A változtatható kapacitással járó előnyöket a rögzített elektrodokkal bíró edényekével egyesíthetjük, ha kettőnél több elektrodot alkalmazunk. A 201. rajzon látható edény méretei³ olyanok, hogy az *a* és *b*, illetőleg *a* és *c* és *a* és *d* elektrodok között a kapacitás az előző lapon közölt értékeknek megfelel,



198. rajz.



199. rajz.



200. rajz.

t. i. rendre 0.08, 1.6 és 32, úgy hogy az edény a teljes hígítássorozat szabatos mérésére alkalmas. Az oldat hígítását úgy végezzük, hogy a kiindulási oldat vezetőképességének mérése után az oldat szintjét pontosan *e* jelre beállítjuk és azután *g*-nél annyi vizet szivatunk be, hogy a folyadék szintje az *f* jelig emelkedjék; az oldatot a tökéletes elegyítés céljából száraz lombikba kibocsátjuk, majd újból az edénybe szivatjuk és e műveletet még egy-kétszer megismételve, a most már kétszeresen

dáló részében kell végezni. A 16^{III} jelzésű jeni üvegbe platinadrótot másfajta üveg közvetítése nélkül is forraszthatunk.

¹ L. a lábjegyzetet a 264. lapon. — ² L. a lábjegyzetet a 223. lapon.

³ Az elektrodok, 1.8 cm átmérőjű, vagyis 2.5 cm² felületű platinalemez, a biztos rögzítés céljából három pontban az üveg falához vannak forrasztva; *a* és *b* távolsága 2 mm, *a* és *c* közötti, 1 cm hosszú üvegcső 1 cm belső átmérőjű, *a* és *d* közötti kigyócső 0.8 cm belső átmérőjű és hosszúsága 15 cm. Az edény úgy van calibrálva, hogy a *g*-től *e*-ig számított térfogat az *e*-től *f*-ig terjedő pipettatérfogattal pontosan egyezzen. Az edény szárait a törékenység csökkentésére két parafával bélelt fémlemez (*h*) közé helyezük, mely egyúttal tartójául is szolgál; az egyikre a rajz síkjára merőleges irányban fémrúd van forrasztva, melylyel azt az állványba, vagy a thermostat falához erősítjük.

higított oldat vezetőképességét meghatározzuk. Az edény előnye a legtöbb használatos edénytypussal szemben a felsoroltakon kívül még, hogy csak körülbelül 20 cm^3 folyadékot igényel s hogy olyan oldatok mérésére is alkalmas, melyeknek levegővel való érintkezését az oldott anyag illékonyága vagy oxydálhatósága miatt kerülni kell.

Az edény kapacitását a $\kappa = \frac{C}{r}$ összefüggés alapján ismert vezetőképességű oldattal határozzuk meg. E célra alkalmas oldatok:

a) Telített natriumchlorid-oldat. Az árúbeli tiszta só, vagy a telített oldatból tömény sósavval való lecsapás útján tisztított, az azt esetleg szennyező sósav eltávolítására használat előtt kihevítjük, majd, miután közel telített oldattá oldottuk, ezt finom porrá tört fölös mennyiségű sóval rázás közben a thermostatban telítjük. A víz 1 literére, mely 360 g só old, mintegy 450 g só alkalmazunk.

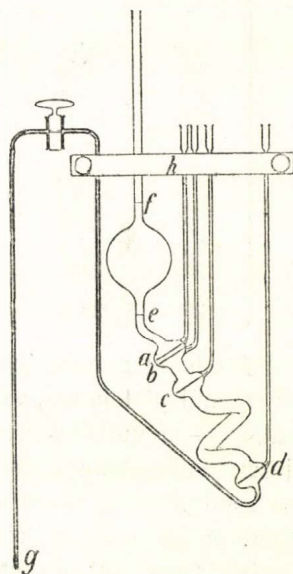
b) Normal kaliumchlorid-oldat. Az árúbeli, használat előtt enyhén izzított tiszta sóból (pro analysi) $74\cdot555\text{ g}$ -ot — súlyvesztés-correctio alkalmazása nélkül — lemérünk és 18° -on 1 (valódi) literre ($25\text{—}27\text{ l}$.) oldjuk. Ha a hőmérséklet 18° -tól $\pm t^\circ$ -kal eltér, akkor a térfogat $\pm 0\cdot3 t\text{ cm}^3$ -rel nagyobbak veendő.

c) Tized normal kaliumchlorid-oldat. $7\cdot455\text{ g}$ sónak oldása, vagy az előbbi oldat 100 cm^3 -ének 1 literre való hígítása útján készülhet.

d) Ötvened és század normal kaliumchlorid-oldat. A normal, vagy a tized normal oldat megfelelő hígítása útján készül.

Ez oldatok fajlagos vezetőképességét lásd a következő lapon közölt táblázatban.

Az oldószerű használt víz vezetőképességét — valamennyi oldatot tisztított, ú. n. vezetőképesség-vízzel (325. l.) kell készíteni — az a), b) és c) alatt felsorolt oldatok vezetőképessége mellett elhanyagolhatjuk, az $\frac{1}{50}$ és $\frac{1}{100}$ n. KCl -oldat alkalmazásakor azonban azt figyelembe kell vennünk oly módon, hogy ez oldatoknak a táblázatban közölt vezetőképességéhez a vizét hozzáadjuk. A kapacitás meghatározásakor továbbá és természetesen oldatok vezetőképességének mérésekor is, különösen, ha a mért ellenállás kicsiny értékű, a mérőhidat az ellenállásedénnyel összekapcsoló vezetékeket úgy kell választanunk, hogy azok ellenállása az oldatéhoz képest elhanyagolható legyen, vagy ha



201. rajz.

nem az, akkor külön meg kell azt határozni, vagy a drót méreteiből kiszámítani¹ és a kapacitás, illetőleg a vezetőképesség kiszámítása előtt a talált összes ellenállásból levonni. A kis ellenállások mérésekor nagyon zavaró öninductio elkerülésére a vezetékeket úgy helyezzük el, hogy az ellentétes irányú áramokat vezető részek lehetőleg szorosan egymás mellé kerüljenek.

	<i>NaCl</i> (telített)	<i>KCl</i> normal	<i>KCl</i> 1/10 normal	<i>KCl</i> 1/50 normal	<i>KCl</i> 1/100 normal
15 ⁰	0·2015	0·09252	0·01048	0·002243	0·001147
16	2063	09441	1072	2294	1173
17	2112	09631	1095	2345	1199
18	2161	09822	1119	2397	1225
19	2210	10014	1143	2449	1251
20	2260	10207	1167	2501	1278
21	2310	10400	1191	2553	1305
22	2360	10594	1215	2606	1332
23	2411	10789	1239	2659	1359
24	2462	10984	1264	2712	1386
25	2513	11180	1288	2765	1413

A telefon a csúszócontactus beállításakor gyakran a nullahelyzetben sem némul el teljesen, vagy viszont — különösen gyenge áram alkalmazásakor — a nullahelyzetnek több osztályzatrésznyi szomszédságában is teljesen elhallgathat. Ezért a csúszócontactust czélszerűen nem közvetlenül a hangminimumra állítjuk be, hanem a minimum helyének közelítő megállapítása után a contactust lassan jobb, majd bal felé mozgatva, a mérődróton azt a két, a minimumhoz lehetőleg közeleső pontot határozzuk meg, melyen a hang erőssége ugyanaz; az általuk határolt távolság középpontja a keresett nullahelyzet.

Már fentebb, a 318. lapon megemlékeztünk azokról a tényezőkről, melyek a minimum észlelésekor zavarólag hathatnak. Közülük a polarisatiót, amely csak kis ellenállású elektrolyteknek kifelületű elektrodokkal való mérésekor ér el számottevő értéket, az edény kapacitásának és az elektrodfelületnek kellő növelése útján csaknem mindig annyira csökkenthetjük, hogy zavaró hatását figyelmen kívül hagyhatjuk. Az öninductio is csak ritkán fog a méréskor zavarni, kiküszöböléséről már fentebb ezen és a 226. lapon szoltunk. A leggyakoribb oka az elmosódott, rossz minimumnak az összehasonlító ellenállásnak, vagy magának az ellenállásedénynek az elektrostatikai kapacitása. Zavaró hatása nagy ellenállások mérésekor mutatkozik. Nagy drótellenállások elektrostatikai kapacitását Chaperon-féle tekercseléssel csökkentjük (226. l.). Az ellenállásedényt a rossz

¹ L. a lábjegyzetet a 294. lapon.

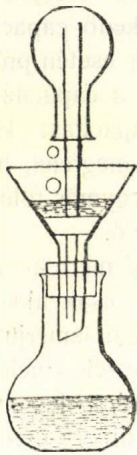
vezetők, pl. a víz ellenállásának mérésekor az elektrodokban és, ha az edény thermostatban van elhelyezve, a külső falán is felhalmozódó elektrostatikai töltések okozzák; az utóbbiakat petroleumfürdő alkalmazásával kerülhetjük el. Az elektrostatikai kapacitás okozta rossz minimumot a következő megfontolás alapján javíthatjuk. A Wheatstone-híd valamely ágában, pl. x-ben (168. rajz, 294. l.) szereplő kapacitásnak a minimumot rontó befolyását megszüntethetjük, ha a szomszédos ág R ellenállása mellé is megfelelő kapacitást kapcsolunk (l. a dielektromos állandó meghatározásáról szóló fejezetet). Ha tehát az a gyanunk, hogy a rossz minimumot az ellenállásedény elektrostatikai kapacitása okozza, akkor a mérőellenállás mellé, vagy ha az utóbbinak a kapacitása zavaró, az előbbi mellé kapcsolunk fokozatosan növekedő kapacitást mindaddig, míg a minimum élessége kielégítő. Szükség esetén próbálgatással állapítjuk meg azt, hogy mely ág mellé kell a kapacitást kapcsolni, hogy a minimum javuljon. A változtatható kapacitást kis dugasz-condensator¹ szolgáltathatja, de két fémlemez is megfelel, ha közéjük üveg-, vagy paraffinózott papiroslapot helyezünk s egymás fölött addig toljuk el, míg a condensatorfelület a célnak megfelelő.

Az elektrolytek vezetőképessége a hőmérséklettel nagy mértékben, fokonként 1·5—2·5^o/_o-kal változik, ezért szabatos mérésnek csak akkor van értelme, ha a hőmérsékletet is a megfelelő szabatossággal ismerjük. Kis keresztmetszetű ellenállásedény használatakor a Joule-féle meleg is zavarhat; ezt arról vesszük észre, hogy az ellenállás mérés közben csökken. Ily esetben lehetőleg gyenge áramot kell használnunk s ezt is csak a méréshez szükséges idő tartamára kapcsoljuk be, az edényt pedig thermostatban helyezzük el.

Az oldatok készítésére gondosan tisztított ú. n. *vezetőképességvizet* kell használnunk. A közönséges destillált víz mindig tartalmaz az edényekből, a laboratoriumi levegőből, vagy a destillációnak alávetett eredeti vízből származó nem illékony és illékony szennyezéseket, melyek azt okozzák, hogy fajlagos vezetőképessége nem a teljesen tiszta víz dissociatíofokának megfelelő $\kappa_{18} = 0\cdot04 \cdot 10^{-6}$ értékű, hanem ennek 100—300-szorosa. Viszont a szennyezéseitől leggondosabban megtisztított víz is levegővel érintkezve hamarosan széndioxydot old és ettől vezetőképessége mintegy $0\cdot8 \cdot 10^{-6}$ értékre növekedik. Az ennyire megtisztított vizet változatlanul csak úgy tarthatjuk el, ha arról gondoskodunk, hogy abba az edényből és a laboratoriumi levegőből újra szennyezések ne juthassanak. Minthogy a különböző üvegajták között a víz oldó hatásának a Schott-féle jeni áll ellen legjobban, a vezetőképességvizet legczélszerűbben megfelelő méretű jeni lombikban tartjuk el,

¹ E célra alkalmas condensator leírását l. Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 59. l.

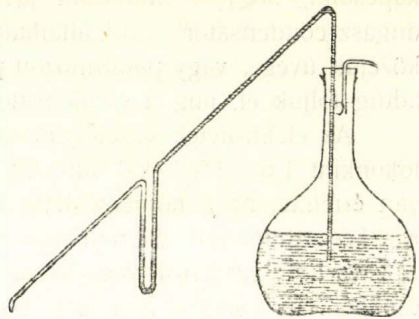
melyet használat előtt vízzel és szűrőpapirossal való erős rázás útján gondosan megtisztítottunk és a felületi réteg oldható alkatrészeinek eltávolítására 2—3 órán át vízgőzzel „kigőzöltünk“. E célra a 202. rajzon látható, A begg-től származó egyszerű berendezést használhatjuk. A lombik falán megsűrűsödő víz a tölcsérbe csepeg, amelyből azt a tölcsérben levő dugó időnkinti felemelésével a forraló lombikba visszajuttatjuk. A vezetőképesség-vizet tartalmazó lombikot szájára illő hengerüveggel leborítva tiszta levegőjű helyiségben tesszük el. A levegő széndioxydjától a vizet K o h l r a u s c h szerint nemcsak megóvhatjuk, hanem az oldott széndioxyd egy részét utólag el is távolíthatjuk, ha a lombik nyakára jó mészből készült mészpépgyűrűt ecsetelünk (203. rajz). Az így eltartott vízből az oldott széndioxyd lassacskán kifundálván, a víz vezetőképessége ily módon $0.5 \cdot 10^{-6}$ -ra csökkenhet. A laboratóriumban való használatkor a lom-



202. rajz.



203. rajz.



204. rajz.

bikot kétszer átfűrt paraffinozott parafadugóval¹ zárjuk el, melynek egyik furatába nátronmeszes csövet (204. rajz, a nátronmeszes cső nincs a rajzon feltüntetve), másikába a rajznak megfelelően görbitett, szintén jeni üvegből készült és előzőleg kigőzölt hébércsövet illesztettünk. A víz kiöntésekor az első részletet elvetjük.

A vezetőképesség-víz előállítására lehetőleg tiszta vizet, esetleg chemiai tisztító műveletek kapcsán, újabb lepárlásnak vetünk alá. Mint-hogy tulajdonképpen szakgatott lepárlással van dolgunk, ceteris paribus annál jobb minőségű vizet kapunk, minél nagyobb vízmennyiséggel végezzük e műveletet. Ha 40—50 literes, ónhűtővel felszerelt rézüsttel rendelkezünk, akkor egyszerű szakgatott lepárlással is jó minőségű vízhez juthatunk.² A legjobb minőségű vizet Th. P a u l eljárása szolgál-

¹ A dugót úgy paraffinozzuk, hogy azt, miután előzetesen jól megpuhítottuk, mintegy 140° hőmérsékletű megolvastott paraffin alá mártjuk, míg a likacsából távozó levegő buborékolása megszűnt, majd kiemeljük és lehűlni hagyjuk.

² A. Hantzs ch u. A. d. Barth, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 214 (1902).

tatja,¹ amely azonban szintén költségesebb készüléket igényel és ennél fogva csak ott gazdaságos, hol állandóan nagyobb mennyiségű vezetőképesség-vízre van szükség. P a u l szerint nem czélszerű, közönséges destillált vízből kiindulni, mint a legtöbb szerző ajánlja, hanem szerves anyagoktól lehetőleg mentes tiszta talaj- vagy vízvezetéki vízből, melyet közvetlenül a vízvezetékéből nagy ballonba töltünk, majd annyi tiszta mésztejet adva hozzá,² hogy a víz lúgossá váljék, több napi állás után a csapadék fölött álló megtisztult lúgos folyadékot a destilláló üstbe szivornyázzuk és ebben tiszta phosphorsavoldattal gyengén megsavanyítjuk. A destilláló készülék belül ónozott, mintegy 30 liter úrtartalmú rézüstből áll, melyben ónbetét van. Ez utóbbiba tiszta mésztejet teszünk; az üstből távozó gőz az ónbetétbe jut és innen az ónhűtő felé halad, ahol megsűrűsödik. A destillatum vezetőképességét időnként meghatározzuk; mikor ez 0·6—0·8. 10⁻⁶-ra csökkent, ami 1—2 liter átpárolgása után következik be, a szedőt kicseréljük. Mikor az üst víztartalma körülbelül 5 literre csökkent, a lepárlást beszüntetjük.

Ha fémkészülékkel nem rendelkezünk, a lepárlást üveglombikból is végezhetjük; a hűtőben czélszerűen ón- vagy quarccsővet alkalmazunk, de jenai üvegcső is megfelel. A hűtőt a destilláló lombik nyakába nem parafa- vagy kaucsukdugóval, hanem kiizzított asbestpapirosból készült dugóval erősítjük. A P a u l-féle tisztítási műveletek alkalmazása ez esetben természetesen kétszeri lepárlást tesz szükségessé.³

A leírt eljárásokkal kapott víz vezetőképességét még mintegy 0·4—0·5. 10⁻⁶ értékre csökkenthetjük, ha a vízben oldott széndioxydot ettől mentesített tiszta levegőnek huzamosabb, mintegy 24 órai átbuborékoltatásával eltávolítjuk, vagy ha a vizet a föntebb leírt módon tesszük el.⁴ Ez azonban csak akkor előnyös, ha a víz további felhasználásakor is minden műveletnek széndioxydtól mentes levegőben való végrehajtásáról gondoskodunk. A legtöbb czélnak megfelelő, ha a víz vezetőképessége $\kappa = 1 \cdot 10^{-6}$ -nál lényegesen nem nagyobb.

A vezetőképesség meghatározásának néhány alkalmazása. Elektrolytek dissociatiofokának meghatározása. A dissociatio foka (δ) az elmélet értelmében az oldat aequ.-vezetőképességének (A) és a végtelen hígítású oldat aequ.-vezetőképességének (A_∞) viszonyával

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie 20, 179 (1914).

² Ha a víz nagyobb mennyiségű szerves anyagokat tartalmaz, egyúttal annyi kaliumhypermanganatot is adunk hozzá, hogy a víz a leülepedő csapadék fölött több nap múltán is rózsaszínű maradjon.

³ A lepárlásra alkalmas készüléket ír le K. Schick, Zeitschr. f. phys. Chemie 42, 157 (1903).

⁴ Az eljárás részleteit I. P a u l idézett dolgozatában.

egyenlő,¹ azaz $\delta = \frac{A}{A_\infty}$. Az aequ.-vezetőképességet a fajlagos vezetőképességből a higitással (φ) való szorzás útján kapjuk meg: $A = \kappa \cdot \varphi$; higitáson az oldatnak az a térfogata — cm^3 -ekben kifejezve — értendő, mely az elektrolyt g -egyenértéksúlynyi mennyiségét tartalmazza.

A A_∞ értékéhez különböző úton jutunk aszerint, amint erősen, vagy gyengén disszociáló elektrollyal van dolgunk. Erősen disszociáló elektrolitek esetében a A_∞ értékét a véges higitásnak megfelelő értékekből extrapolálhatjuk. A szabatos meghatározást az a körülmény nehezíti meg, hogy a nagyobb higitású oldatok vezetőképességét a víz vezetőképessége miatt javítanunk kell és hogy e javítás értékét, mely $1/10000$ normal higitásban már az oldat vezetőképességének 10—20%-át teheti, a szükséges szabatosággal nem ismerjük. A víz vezetőképességét ugyanis a szénsavon kívül ismeretlen szennyezések, valószínűleg ammonia és sónyomok okozzák. A sók vezetőképességének meghatározásakor a mért fajlagos vezetőképességéből a víz fajlagos vezetőképességét teljes értékben le szokás vonni, mert feltehetjük, hogy a nevezett vegyületekre nézve a vezetőképesség nagy higitásban additív jellegű; erős savak vagy bázisok vezetőképességének mérésekor azonban ez a feltevés kétségtelenül nem indokolt és ezeknél a javítás módja önkényes és értéke is bizonytalan. Savak vizsgálatokor, minthogy azok a szénsav disszociációját visszaszorítják, vagy egyáltalában nem, vagy a víz többi szennyezéseire való tekintettel, csak a víz vezetőképességének felével javítjuk a mért vezetőképességet. Általánosan elfogadható eljárás hiányában ezért az eredmények közlésekor a javítás módját és értékét minden esetben fel kell tüntetnünk.

Az extrapolációt grafikailag, vagy számítás útján végezzük; Kohlrausch szerint erősen disszociáló elektrolitek aequ.-vezetőképessége $1/200$ normalnál hígabb oldatokban nagy szabatosággal elegendő tesz a

¹ A disszociatio fokának ilyen értelemezése csak akkor indokolt, ha feltehetjük, hogy az elektrolyt a véges és a végtelen higitású oldatban ugyanazokra az ionokra disszociál. A ternær elektrolitek esetében e feltétel többnyire nem teljesül, mert azok tömönyebb oldatban rendszerint két ionra disszociálnak, míg a kétvegyértékű ion csak nagyobb higitásban hasad le. De binær elektrolitek esetében sem kétségtelen, hogy az ionok összetétele a higitástól független. Az ionok ugyanis hidratok alakjában foglaltatnak az oldatban és minthogy a hidratatio foka a higitástól függ [l. pl. Math. és Természettud. Értesítő 24, 210 (1906) és Washburn. Zeitschr. f. phys. Chemie 66, 513 (1909)], a disszociatio fokának a közötti képeltből való kiszámítása ebben az esetben is hibás eredményhez vezethet. Valószínű, hogy az erősen disszociált elektroliteknek a tömeghatás törvényétől való látszólagos eltérése is legalább részben az ionhidratok összetételének a higitással való változására vezethető vissza. Ujabbán egyesek a vezetőképességnek a higitással való változását nem a disszociatio fokának változására, hanem az ionok elektrostatikai hatására vezetik vissza s ez alapon az erősen disszociált elektrolitek anomál viselkedését is magyarázzák. Ezen elmélet irodalmára vonatkozólag v. ö. Nernst, Theor. Chemie, 8—10. kiad. (1921), 613. l. és Zeitschr. f. phys. Chemie 98, 211, 433 (1921).

$A = A_\infty - \text{const.} \sqrt{c}$ összefüggésnek,¹ hol c az oldat koncentrációja (1 literben foglalt g -aequivalensek száma). Ha tehát mm -papiroson a concentratio négyzetgyökét abscissának, a 200 és 10000 liternyi hígítások között meghatározott aequ. vezetőképesség-értékeket ordinatának vesszük fel és az így kapott pontokon egyenest fektetünk át, akkor ennek az ordinata-tengelyyel való metszőpontja megadja a A_∞ értékét. Az algebrai extrapolatio céljából a fenti képletben előforduló const. értékét oly módon határozzuk meg, hogy két concentratióknak, pl. a $c = 0.002$ és a $c = 0.0001$ értékeknek megfelelő aequ. vezetőképességeket $A_{0.002}$ -t és $A_{0.0001}$ -t alapul véve, melyekre nézve

$$A_{0.0001} = A_\infty - \text{const.} \sqrt{0.0001} \quad \text{és}$$

$$A_{0.002} = A_\infty - \text{const.} \sqrt{0.002},$$

e két egyenlethez a const. értékét kiszámítjuk:

$$\text{const.} = \frac{A_{0.0001} - A_{0.002}}{\sqrt{0.002} - \sqrt{0.0001}} = \frac{A_{0.0001} - A_{0.002}}{0.0347},$$

mely értéket a $A = A_\infty - \text{const.} \sqrt{c}$ képletbe helyettesítve,

$$A_\infty = A + \frac{A_{0.0001} - A_{0.002}}{0.0347} \cdot \sqrt{c}.$$

Ez egyenlethez az említett intervallum bármely c , A értékpárja segítségével a A_∞ értékét kiszámíthatjuk. Az extrapolatiós eljárást csak olyan sóknál alkalmazhatjuk, melyek nagy hígításban hydrolysiszt nem szenvednek.

Gyenge savak és bázisok aequ. vezetőképességének határértékét a Kohlrausch-féle törvény (335. l.) alapján számíthatjuk ki, ha a sav anionjának, illetőleg a bázis kationjának vezetőképességét ismerjük.² A hydrogen-ion vezetőképessége 18° -on 315, 25° -on 349, a hydroxyl-ioné 18° -on 174, 25° -on 196 lévén, savakra nézve $A_\infty = 315 + l_a$, ill. $A_\infty = 349 + l_a$, bázisokra nézve pedig $A_\infty = l_k + 174$, ill. $A_\infty = l_k + 196$. Az l_a , ill. l_k értékének meghatározására a savnak valamely alkalifémsóját, pl. natriumsóját, ill. a bázisnak nitratját, vagy chloridját állítjuk elő és e sók aequ. vezetőképességének határértékét a fentebb közölt módon meghatározzuk. E határértékből a natrium-, ill. a nitrat- vagy chlor-ion vezetőképességét levonva, az l_a , ill. l_k keresett értékéhez jutunk.

Elektrolytek dissociatioállandójának meghatározása. A tömeghatás törvényének csupán a gyengén dissociáló elektrolytek, ú. m. a gyenge savak és bázisok tesznek eleget; az erős savakra és bázisokra, valamint a sókra — talán azért, mert a dissociatiótermékek, az ionok hidratokat alkotnak és ezeknek összetétele nem nagyon híg oldatban a hígítással

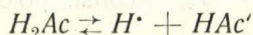
¹ V. ö. R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 108, 191 (1919).

² A fontosabb ionok vezetőképességét és azok hőmérsékleti együtthatóját e munka végén a 12. táblázatban közöljük.

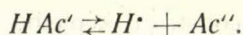
változik — e törvény közvetlenül nem alkalmazható. Binaer elektrolytek, pl. egybázisú savak esetében

$$\frac{\delta^2}{(1-\delta)v} = \frac{\left(\frac{A_v}{A_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{A_v}{A_\infty}\right)v} = \frac{A_v^2}{A_\infty(A_\infty - A_v)v} = k,$$

hol A_v a v liternyi hígításnak megfelelő aequ. vezetőképesség és k az illető sav dissociatioállandója. Minthogy a k értéke rendszerint nagyon kicsiny, az irodalomban gyakran K jelzéssel ennek a 100-szorosával találkozunk. A dissociatioállandó a sav, ill. a bázis erősségének mértéke. Ternaer elektrolytek, pl. kétbázisú savak töményebb oldatban egybázisú savak módjára disszociálnak:



és csak nagyobb hígításban, mikor az első szakasznak megfelelő dissociatio foka az 50⁰/₀-ot megközelíti, következik be a HAc' ionnak további dissociatioja is:



Ilyen esetben mindegyik dissociatioszakasznak külön dissociatioállandó felel meg.¹

A dissociatioállandó kiszámítására szükséges adatok, a A_v és a A_∞ meghatározásáról már az előzőekben megemlékeztünk. A méréseket czél-szerűen a hígításoknak nagyobb sorozatára terjesztjük ki (l. a következő lapon) és az egyes A_v értékekből számított k értékek középértékét vesz-zük. Akétbázisú savak első dissociatioállandójának kiszámítására szükséges $A_\infty = l_H + l_{HAc'}$ értékét kísérletileg nem határozhatjuk meg, mert az első szakasznak megfelelő teljes dissociatio bekövetkezése előtt a HAc' ion is tovább disszociál. Ez értéket azonban azon tapasztalat alapján, hogy bonyolódottabb összetételű szerves savak A_∞ értéke csak a molekulá-ban foglalt atomok számától függ, azonosnak tekinthetjük az ugyanannyi atomot tartalmazó egybázisú savak A_∞ értékével. A molekulában n számú atomot tartalmazó egybázisú savak A_∞ értéke Ostwald szerint 25⁰-on a következő:²

n	=	8	11	12	15	18	22	25	30
A_∞	=	381	377	376	373	371	369	368	367

25⁰-hoz közelálló más hőmérsékleten a vezetőképesség a közölt értékek-től fokonsint mintegy 1·5⁰/₀-kal különbözik. Maga a dissociatioállandó

¹ A második dissociatioállandó meghatározására vonatkozólag l. pl. Wegscheider, Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren. Monatshefte f. Chemie 23, 599 (1902).

² Ostwald-Luther, Phys. chem. Messungen, 482. lap.

a savak dissociatiohőjének többnyire kicsiny értéke miatt a hőmérséklettel csak kevésbé változik.

Savak basicitásának meghatározása. Ostwald azt a tapasztalati tényt állapította meg,¹ hogy n -bázisú savak szabályos kalium- vagy natriumsójának aequ. vezetőképessége 25^0 -on 1024 liternyi hígításnál a 32 liternyi hígításnak megfelelő értéket közel $10n$ egységgel haladja meg, azaz $A_{1024} - A_{32} = 10n$. A sav natriumsójának az említett hígításoknál 25^0 -on mért aequ. vezetőképességéből tehát a sav basicitására következtethetünk.

A natriumsónak $1/32$ normal oldatát, ha a sav szilárd halmazállapotú, úgy készíthetjük, hogy a finom porrá tört savhoz, phenolphthalein-oldat egy kis cseppjét használva indicatorul, addig csepegtetünk $1/32$ normal, carbonattól teljesen mentes tiszta nátronlúgot,² míg a sav gyengén rózsaszínű oldattá oldódott, majd ezt a savnak egy kis morzsájával ismét elszíntelenítjük. Ez oldatból kiindulva kétszeres térfogatra való hígítás útján $1/64$, ebből ugyanezen eljárással $1/128$, majd $1/256$, $1/512$ és végül $1/1024$ normal oldathoz jutunk. A hígítást és a vezetőképesség meghatározását legcélszerűbben a 322. lapon leírt edényben (201. rajz) végezzük; ha másfajta ellenállásedényben akarjuk az oldatot hígítani, akkor két pipettával kell rendelkezniünk, melyet úgy calibráltunk, hogy az egyikkel az edényből kivett folyadékmennyiség a másikkal bevitt vízmennyiséggel pontosan egyezzek. Az eredetileg száraz ellenállásedénybe a pipetta-térfogat kétszeresének megfelelő oldatmennyiséget belemérve, a vezetőképesség észlelése után az oldat felét eltávolítjuk és ugyanannyi vízzel pótoljuk, újból észleljük a vezetőképességet és az eljárást mindannyiszor megismételjük, míg a kívánt legnagyobb hígításhoz eljutottunk. Az eredmény csak olyan savaknál megbízható, melyeket phenolphthalein jelenlétében élesen titrálhatunk, melyeknek natriumsója tehát hydrolysisst nem szenved.

Kevésbé oldódó sók oldékonyságának meghatározása. Az oldékonyságnak a vezetőképesség mérése útján való meghatározása akkor helyénvaló, ha az illető só oly kevésbé oldódik, hogy az oldat koncentrációjának analitikai meghatározása nehézségekbe ütközik. Az aequ. vezetőképesség definitiója értelmében

$$A = \kappa \cdot \varphi = \kappa \cdot 1000 \nu = \frac{1000 \kappa}{c},$$

hol φ a cm^3 -ekben, ν a literekben kifejezett hígítás és c az oldat aequ. koncentrációja, azaz az 1 literben oldott g -aequivalensek száma. Ebből

¹ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 840 (1888); Bredig, ugyanott 13, 191, 287 (1894).

² Carbonattól mentes tiszta nátronlúg előállítását l. Küster, Zeitschr. für anorg. Chemie 41, 474 (1904); Noyes és Lombard, Journ. Am. Chem. Soc. 33, 1428 (1911).

$$c = \frac{1000 \kappa}{A},$$

vagy, minthogy nagy hígításban a sókat csaknem teljesen disszociáltaknak tekinthetjük, nagy megközelítéssel

$$c = \frac{1000 \kappa}{I_k + I_a}.$$

A concentratio meghatározása czéljából tehát meg kell mérnünk az oldat fajlagos vezetőképességét és ismernünk kell a só ionjainak mozgékonyágát (l. a 12. táblázatot a munka végén).

Az oldékonyág értékének szabatos meghatározására az így számított közelítő értéket a nem teljes disszociatio figyelembe vételével még helyesbíthetjük, ha az illető sóra nézve az aequ. vezetőképességnek a hígítással való változását ismerjük. A következő táblázatban felsorolt ionokból kombinálható sókra nézve az aequ. vezetőképességnek ez a változása $c = 0.002$ és $c = 0.0001$ concentratiohatárok között az illető ionok képlete alá írt számok összegezése útján adódik.¹

<i>K, Cs, Rb</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Ag</i>	<i>Tl</i>	<i>Br, Cl</i>	<i>F</i>	<i>NO₃</i>	<i>ClO₃</i>	<i>JO₃</i>	<i>SO₄</i>
1.39	1.17	1.05	1.45	1.7	1.40	1.18	1.49	1.4	1.21	4.5

Az aequ. vezetőképesség változásának ezt az értékét (N) és a főntebb közölt módon talált közelítő concentratiót (c) a 329. lapon közölt

$A = A_\infty - \frac{N}{0.0347} \sqrt{c}$ interpoláló képletbe helyettesítve, kiszámíthatjuk

a c concentratiohoz tartozó A aequ. vezetőképességnek szabatosabb értékét, melynek segítségével most már a $c = \frac{1000 \kappa}{A}$ képletből a concentratio végleges értékét is kiszámíthatjuk.

A meghatározáshoz lehetőleg tiszta vizet, melynek fajlagos vezetőképességét az észlelt fajlagos vezetőképességből levonjuk és kis kapacitású, kevésbé oldódó üvegből készült ellenállásedényt (pl. 197. rajz, 321. lap) használunk.² A vizsgálandó sót achatmozsárban a legfinomabbra eldörzsöljük és miután azt jenai üvegedényben ismételtén megújított vezetőképességvizzel leüleptés útján gondosan kimostuk, a csapadékos folyadékot az ellenállásedénybe visszük és ezt thermostatban elhelyezve, addig rázzuk, míg a csapadék leülepedése után észlelt vezetőképesség újabb rázás után többé nem változik, ami rendszerint nagyon gyorsan

¹ *Ca, Sr, Ba* és *Mg*-ra nézve az érték chloridok esetében 3.6, nitratok esetében 4.0 és sulfatok esetében 13.5. V. ö. Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, II. kiadás (1916), 105. lap.

² Az eljárás részleteire nézve v. ö. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chemie 44, 197 (1903); 50, 355 (1905); 64, 129 (1908); Böttger, ugyanott 46, 521 (1903); Hulett, ugyanott 37, 385 (1901); 47, 357 (1904).

következik be. A végleges észlelés után a csapadékot le hagyjuk ülepedni és a fölötte levő oldatot a csapadék felkavarásának elkerülésére egy helyen capillarissá megszüktett hébércsővel leszíva és friss vezetőképességvízzel pótolva, az eljárást megismételjük, ill. addig folytatjuk, míg az egymásután talált értékek megegyeznek. A leírt műveleteknél természetesen a legnagyobb mértékben ügyelnünk kell arra is, hogy az oldatba kívülről, pl. a thermostat vizéből szennyezések ne juthassanak, ezért az edény dugóját védő gummisapkával lekötjük.

Savak és bázisok titrálása a vezetőképesség mérése alapján. Ha erős savhoz cseppenként lúgot adunk, akkor a vezetőképesség a gyors hydrogenionnak a lassúbb fémionnal való helyettesítése folytán fokozatosan csökken, míg a sav teljesen telítődött; több lúg hozzáadásakor a vezetőképesség a bevitt hydroxylion nagy mozgékonyasága miatt megint nő. Ha a hozzáadott lúg mennyiségét abscissának, a fajlagos vezetőképességet ordinatának vesszük fel, akkor a görbe lefelé és felfelé haladó ágának metszőpontja megadja a pontos telítéshez szükséges lúgmennyiséget. Gyenge savak vagy bázisok titrálásakor a viszonyok kissé módosulnak és a görbe irányváltozása is kevésbé kifejezett, de még mindig jól megfigyelhető, úgy hogy ez eljárás olyan esetben, mikor az indicatorral való titrálás, vagy a 257. lapon vázolt, a hydrogenion-concentratio mérésén alapuló módszer célhoz nem vezet, jó szolgálatot tehet. Az eljárás részleteire vonatkozólag az eredeti irodalomra utalunk.¹

Galván elem belső ellenállásának meghatározása. Az elem ellenállását abban az esetben, ha a rövidre zárás az elemet nem veszélyezteti, ugyanúgy határozzuk meg, mint bármely elektrolytét, mert az elem szolgáltatta egyenáram a mérést nem zavarja. Ellenkező esetben az eljárás csak akkor egyszerű, ha elempárral rendelkezünk; ilyenkor ugyanis az elemeket, egymással szemben kapcsolva, egyszer a híd egyik ágába helyezük és így ellenállásuk összegét határozzuk meg, majd, ugyancsak egymással szemben kapcsolva, egy-egy szomszédos ágba, pl. A és B helyébe (166. rajz, 292. lap) teszünk egy-egy elemet és ellenállásuk viszonyát állapítjuk meg. Az utóbbi mérésnél az inductorium vezetékébe, nehogy az elemek rövidre zárassanak, condensatort kell iktatnunk; az utóbbit, ha a mérendő elem elektromotoros ereje 1·6 voltot nem halad meg, híg kénsavba merülő sima platinalemezkekből álló cella is helyettesítheti. Szükség esetén az egyik elemet ilyen polarisációs cellával

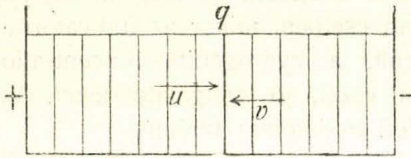
¹ Whitney, Zeitschr. f. phys. Chemie 20, 40 (1896); Miolati, Zeitschr. f. anorg. Chemie 22, 445 (1900); Küster u. Grütters, ugyanott 35, 454 (1903) és 42, 225 (1904); Thiel u. Römer, Zeitschr. f. phys. Chemie 63, 711 (1908) és Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 1 (1909); Brunni, ugyanott 14, 701, 729, 823 (1908); Kolthoff, Zeitschr. f. anorg. Chemie 111, 1, 28, 97 (1920); 112, 155, 165, 172, 187, 196 (1920).

helyettesíthetjük, mely esetben azonban a minimum javítására esetleg a szomszédos ágban is kell elhanyagolható ellenállású polarisációs cellát alkalmaznunk. Szabatosan az ellenállást úgy mérhetjük, ha a *Wheatstone*-híd egyik ágában az ellenállásokat condensatorokkal helyettesítjük; az eljárás részleteit illetőleg az eredeti irodalomra utalunk.¹

Átviteli szám és ionmozgékonyság. Az aequ. vezetőképességnek a 328. lapon adott értelmezéséből következik, hogy ezen az a vezetőképeség értendő, melyet észlelnénk, ha két 1 cm -nyi távolságban elhelyezett elektrod között az oldott anyag g -egyenértéksúlynyi mennyiségét tartalmazó oldat foglaltatnék; ha ez oldat ellenállását r -rel jelöljük, akkor e szerint $A = \frac{1}{r}$. Ha e két elektrod között 1 voltnyi potential-

különbséget létesítünk, akkor az elektrolyten áthaladó áram intenzitása az *Ohm*-féle törvény értelmében i ampère $= \frac{1\text{ volt}}{r\text{ ohm}}$; az aequ. vezető-

képesség számértéke tehát annak az áramnak az — ampèrekben kifejezett — intenzitásával egyezik meg, mely két 1 cm -nyi távolságban levő keresztmetszet között egy g -egyenértéksúlynyi elektrolytet tartalmazó oldaton 1 volt/cm -nyi potentialeséskor áthalad. Minthogy továbbá az áram intenzitását a vezető valamely keresztmetszetén mp -enkint átáramló elektromosság mennyisége szabja meg, ezt pedig elektrolytekben az



205. rajz.

ionok szállítják, az aequ. vezetőképesség számértékét a keresztmetszeten mp -enkint áthaladó ionok számának és elektromos töltésüknek szorzata határozza meg. Hogy mennyi ion halad át mp -enkint a keresztmetszeten, az a következő megfontolásból tűnik ki. Képzeljünk egyenletes keresztmetszetű edénybe, melynek két szemben fekvő falát az elektrodok alkotják (205. rajz), annyi oldatot öntve, hogy két 1 cm -nyi távolságban levő keresztmetszet közé éppen egy g -egyenértéksúlynyi elektrolytet tartalmazó oldatmennyiség jusson és az elektrodok között akkora potentialkülönbséget létesítve, hogy a potential esése cm -enkint 1 volt legyen; az áram intenzitása ez esetben az előbbieket értelmében az aequ. vezetőképességnek felel meg. Ha feltesszük, hogy a kationok 1 volt/cm -nyi potentialeséskor mp -enkint $u\text{ cm}$ -nyi, az anionok pedig $v\text{ cm}$ -nyi utat tesznek meg, akkor a rajzból közvetlenül világos, hogy a párhuzamos vonalakkal feltüntetett, egymástól 1 cm -nyire eső keresztmetszetek bár-

¹ Nernst u. Haagn, Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 493 (1896); Haagn, Zeitschr. f. phys. Chemie 23, 97 (1897); Dolezalek u. Gahl, Zeitschr. für Elektrochemie 7, 429 (1901).

melyikén, pl. q -n mp-enként u számú — a szomszédos keresztmetszetek által határolt — rekesznek a kationjai a kathod felé és egyidejűleg v számú rekesz anionjai az anod felé vándorolnak át. Minthogy egy rekeszben egy g -egyenérték elektrolyt foglaltatik, teljes dissociatio esetén tehát u g -egyenérték kation és v g -egyenérték anion haladt át a keresztmetszeten, nem teljes dissociatio esetén ez értékek δu , ill. δv . Egy g -egyenérték ion töltése 96500 coulomb lévén, a keresztmetszeten áthaladt elektromosság mennyisége, vagyis az aequ. vezetőképesség értéke

$$A = 96500 \delta (u + v) \text{ és}$$

$$A_{\infty} = 96500 (u + v).$$

Az u és v értéket, vagyis azt az utat, melyet a kationok, ill. az anionok 1 volt/cm-nyi potentialeséskor mp-enként, cm-ekben kifejezve, megtesznek, az ionok *absolut vándorlási sebességének*, vagy *absolut mozgékonyosságának*, a $96500 u = I_k$ és $96500 v = I_a$ értékeket pedig, melyek összegezéskor a A_{∞} értékét szolgáltatják (Kohlrausch törvénye), az ionok aequ. vezetőképességének vagy röviden az ionok mozgékonyosságának nevezzük.¹

Az aequ. vezetőképesség a kation és az anion mozgékonyosságának csak az összegét adja meg, az egyes értékek kiszámítására még egy ettől független másik összefüggésnek az ismerete szükséges. Ilyenhez juthatunk, ha a Hittorff-féle analitikai eljárással, vagy valamely, az ionok elmozdulásának közvetlen megfigyelésén alapuló módszerrel a mozgékonyságok viszonyát meghatározzuk. Az utóbbi módszerek némelyikével egyes ionok absolut mozgékonyosságát is közvetlenül mérhetjük.

Hittorff módszere. Ha valamely elektrolyt oldatát elektrolyzáljuk, akkor az elektrodok közelében concentratiováltozások jönnek létre; a kationok ugyanis a kathod felé, az anionok az anod felé mozdulván el, a kathod körül a kationok, az anod körül az anionok mennyiségének meg kell növekednie, feltéve, hogy az elektrodokon kívált alkatrészeket

¹ Az aequ. vezetőképesség alapján értelmezett $u = \frac{I_k}{96500}$ és $v = \frac{I_a}{96500}$

értékek nemcsak egy-, hanem többvegyértékű ionoknál is az 1 volt/cm-nyi potentialesés hatására bekövetkező mp-enkénti elmozdulást fejezik ki, amit azért hangsúlyozunk, mert az irodalomban használatos jelölésmód félreértésre adhat alkalmat; a használatos táblázatokban ugyanis az I_k és I_a értékek a többvegyértékű ionoknál mint az $\frac{1}{2}Ca$ -ot, $\frac{1}{2}SO_4$ -et, $\frac{1}{3}Al$ -ot stb. jellemző értékek vannak feltüntetve. A többvegyértékű ionok mozgékonyossága nem különbözik lényegesen az egyvegyértékű ionokétól, noha a hajtóerő, mely az elmozdulást okozza, a potentialesés és az iontöltés szorzata lévén, n -vegyértékű ionoknál az egyvegyértékű ionokra ható erőnek n -szerese. Ennek oka csak a többvegyértékű ionok nagyobb surlódása lehet, amit H e v e s y azoknak nagyobb fokú hidratatiójára vezet vissza [Math. és Természettud. Értesítő 33, 507 (1915) és Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik 11, 419 (1914) és 13, 271 (1916). V. ö. továbbá W e g s c h e i d e r, Monatshefte f. Chemie 23, 599 (1902)].

is számításba vesszük. Tegyük fel, hogy az áram intenzitásától függő ϑ idő alatt az elektrolyt valamely keresztmetszetén éppen 96500 coulombnyi elektromosság hatolt át, akkor eközben szükségképpen egy g -egyenérték ionnak kellett a tekintetbe vett keresztmetszeten áthaladnia. Ez ionmennyiségnek egy törtrésze, n , mint anion negatív töltésével az anod felé, másik törtrésze, $1 - n$, mint kation pozitív töltésével a kathod felé mozdult el. E mennyiségeknek a fentebb közölt megfontolások értelmében úgy kell viszonylaniok, mint a megfelelő vándorlási sebességeknek, tehát

$$\frac{1 - n}{n} = \frac{u}{v}.$$

Minthogy az n értéke az elektrodok közelében beálló concentratiováltozásokból kísérletileg megállapítható, ezzel az ionok viszonylagos sebességei is meg vannak határozva.

Mielőtt az n értékének kísérleti meghatározásáról szólnánk, fontoljuk meg, mi történik az elektrodokhoz érkező ionokkal az elektrod felületén.

Az anodhoz érkező n egyenérték anion aszerint, amint chemiailag indifferens, vagy oldódó anodot használunk, vagy elveszti az anodon negatív töltését és elektromosan semleges szabad állapotban válik ki, mint pl. a Cl^- ion platina-anodon Cl_2 alakjában, vagy az oldatban marad ion alakjában és negatív töltésének compenzálására ugyanannyi, tehát n egyenérték anodfém megy az oldatba. Ugyanezen ϑ idő alatt azonban az anod-felületet közvetlenül borító oldatrétegből $1 - n$ egyenérték kation mozdul el pozitív töltésével az elektrolyt belsejébe és az oldat elektromosan semleges állapotának megóvására a hozzátartozó $1 - n$ anion-egyenértéknek is vagy el kell veszítenie negatív töltését és szabaddá válnia elektromosan semleges állapotban, vagy negatív töltésének compenzálására további $1 - n$ anodfém-egyenértéknek kell az oldatba jutnia. Végeredményben tehát ezen ϑ idő alatt az anod felületén $n + (1 - n) = 1$ g -egyenérték anion váltott le szabad állapotban, ill. oldódó anod esetében 1 g -egyenérték anodfém jutott az oldatba. Egyidejűleg concentratiováltozás állott elő az anod közelében. Vándorlás következtében ugyanis az anodhoz jutott n g -egyenérték anion, ennyivel szaporodott tehát ϑ idő alatt az anion mennyisége az anod körüli folyadékban, a szabad állapotban leválasztott anionnak, a fenti példában tehát a Cl_2 -nak a mennyiségét is hozzászámítva.

Hasonló okoskodás útján könnyű meggyőződni, hogy ugyanezen ϑ idő alatt a kathodon 1 g -egyenérték kationnak kell szabad állapotban kiválnia. $1 - n$ g -egyenérték kation ugyanis vándorlás útján jutott a kathodhoz és vesztette ott el pozitív töltését, eközben azonban n g -egyenérték anion mozdult el a kathod felületéről az anod felé; az ezekhez tartozó n g -egyenérték kation pozitív töltését is a kathod negatív elek-

tromossága semlegesíti. Összesen tehát ϑ idő alatt $(1 - n) + n = 1$ g-egyenérték kation válik le szabad állapotban. Minthogy a ϑ idő alatt $1 - n$ g-egyenérték kation jutott vándorlás útján a kathodhoz, ennél fogva a kation-egyenértékek szaporodása (a szabad állapotban leváltott fémek is hozzászámítva) $1 - n$. E megfontolásokat könnyű kiterjeszteni, mint azt az anodra nézve tettük, arra az esetre is, ha a kation nem szabad állapotban válik ki, hanem a kathod anyagára másodlagos hatást gyakorol.

A kation, illetőleg az anion koncentrációjának növekedését az elektrodok körül Hittorff kémiai analysis útján határozta meg. Az n , ill. $1 - n$ ilyen módon kísérletileg megállapított értékeit az anion, illetőleg kation *átviteli számának* nevezte. A főntebb között

$$\frac{1 - n}{n} = \frac{u}{v}$$

egyenletből következik, hogy

$$1 - n = \frac{u}{u + v} \quad \text{és} \quad n = \frac{v}{u + v}.$$

Minthogy u és v az l_k és l_a -val arányos, írhatjuk egyúttal

$$1 - n = \frac{l_k}{l_k + l_a} = \frac{l_k}{A_\infty} \quad \text{és} \quad n = \frac{l_a}{l_k + l_a} = \frac{l_a}{A_\infty},$$

úgy hogy

$$l_k = (1 - n) A_\infty \quad \text{és} \quad l_a = n A_\infty,$$

azaz az átviteli számnak a végtelen hígítású oldat aequ. vezetőképességével való szorzata megadja az illető ion mozgékonyágát.

Az átviteli szám kísérleti meghatározására olyan készüléket használunk, mely lehetővé teszi az elektrolysis közben megváltozott oldatrészleteknek a változatlan összetételűektől való szabatos elkülönítését és ez oldatok összetételének pontos meghatározását. Az elektrodfolyadék-
nak csakis az ionok be-, illetőleg kivándorlása folytán szabad megváltoznia, ezért meg kell akadályoznunk az elkülönítendő oldatrészleteknek diffúzió, hőáramlás (convectio), elektrolysis közben beálló sűrűségkülönbségek, vagy mechanikai behatások (gázfejlődés, rázkódtatás stb.) okozta elegyedését is. E követelményeknek kielégítő módon csak a lehetséges hibaforrásoknak gondos figyelembevételével tehetünk eleget. Mindenekelőtt célszerűen kell megválasztanunk az elektrodokat és pedig úgy az analytikai meghatározás, mint az említett zavaró hatások elkerülése szempontjából. Így például alkali- vagy alkaliföldfémek sóinak elektrolysisakor platina-kathodot használva, ott hydrogen fejlődnek, mely a kathod körül koncentrálódó oldatot a fölötte levő hígabb oldattal keverné; az oldat továbbá a kathod körül lúgossá válnék és a OH' ionok nagy mozgékonyáguknál fogva gyorsan haladnának elektrolysis közben

az anod felé, úgy hogy az elektrolysis, nehogy a középső oldatrészlet összetétele is megváltozzék, jóval korábban kellene befejezni, mint abban az esetben, ha keletkezésüket megakadályozzuk. Platina-anodon viszont oxygen fejlődése közben sav képződnek, melynek H^+ ionjai még gyorsabban mozdulnának el a kathod felé, mint a OH^- ionok az anod felé. A kathodon a hydrogenfejlődést és a OH^- ionok képződését elkerülhetjük, ha azt alkalmas depolarisatorral, például az ezüstnek valamely haloidvegyületével borítjuk, mely ez esetben fémezüstté reducálódik. Az anodon is a gázfejlődést és a H^+ ionok keletkezését az aniont chemiailag megkötő anodfémnek, például ezüstnek vagy amalgamált cadmiumnak az alkalmazásával kerülhetjük el. Az elektrodokon végbemenő másodlagos chemiai folyamatok mindaddig, míg termékeik teljesen az elemzésnek alávetett, elektrolysis közben megváltozott folyadékrészletben maradnak, míg tehát az ezzel szomszédos folyadékrészlet összetétele az eredeti oldatával megegyezik, az átviteli szám értékére semmi befolyást nem gyakorolnak és csupán az anlytikai meghatározás szempontjából veendő figyelembe. Az olyan elektrodot, mely körül az oldat elektrolysis közben koncentrálódik, természetesen a készülék alsó részében, az olyant, mely körül az oldat hígul, felül kell elhelyeznünk. A Joule-féle meleg okozta hőáramlások megakadályozására lehetőleg egyenletes és nem túlságosan kicsiny keresztmetszetű készüléket használunk; ugyanezen okból az elektrolyzáló áram erősségét nem szabad az elektrolyt lényegesebb melegeedéséig fokozni, de viszont nem czélszerű annak túlságos csökkentése sem, mert az anlytikai meghatározás megbízhatósága érdekében kívánatos minél nagyobb concentratiováltozást kis áramintenzitás esetén csak huzamosabb elektrolysisal érnünk el, ami a diffusio miatt hátrányos. A készülék méreteit és az áramintenzitást lehetőleg úgy választjuk, hogy a kísérletet néhány óra alatt befejezhessük. A melegeedés okozta áramlás megakadályozására a készüléket thermostatban elhelyezni nem czélszerű, mert a thermostat folyadékának hőmérséklet-ingadozásai inkább károsan hatnak. Abban az esetben, ha az átviteli számot meghatározott hőmérsékleten kívánjuk meghatározni, a készüléknek azt a részét kell csak a kívánt hőmérsékleten tartanunk, mely az elektrolysis közben változatlanul maradt folyadékrészletet tartalmazza, mert csak ennek a hőmérsékletétől függ az, hogy mennyi kation, illetőleg anion vándorol elektrolysis közben az elektrodterekben foglalt oldatokba.

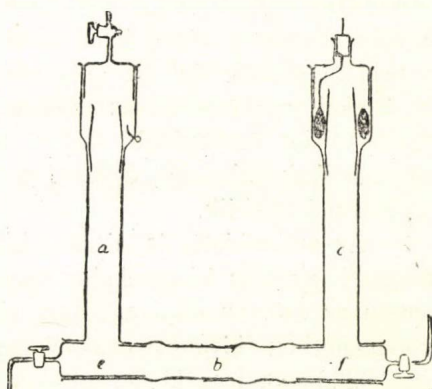
Az átviteli szám meghatározására ajánlott sokféle készüléknek¹ csak két olyan típusát mutatjuk be, mely szabatos mérésekre alkalmasnak bizonyult. A 206. rajzon látható készüléket² akkor használhatjuk, ha az

¹ Leírásukat I. pl. Stähler, Arbeitsmethoden, III., II. 809. I. és K. Arndt Handb. d. phys. chem. Technik, 630. lap.

² Math. és Természettud. Értesítő, 24, 212 (1906).

oldat elektrolysis közben mindkét elektrodon higul, mint pl. sósav oldatának platina-kathoddal és ezüst-anoddal való elektrolysisakor. A készülék két, köszörülettel egymásba illeszthető részből áll. A csapos *e* és *f* köszörületek *a* és *c* csövek keresztmetszetének megfelelően ki vannak lyukasztva, általában gondoskodva van arról, hogy a készülék keresztmetszete felülről lefelé sehol se kisebbedjék. Az *a* és *c* csövek kiszélesedő felső részeibe kis tölcserék vannak becsiszolva. Kathodul az *a* felső részébe beforrasztott platinadrót, anodul legfinomabb ezüstdrótszövet szolgál, mely, gyűrűszerű pamattá összecsavarva, a *c* kiszélesedő része és a becsiszolt tölcser közötti vályúban fekszik és vastag ezüstdróthoz van erősítve. Az *a*-ban levő tölcser felső nyílását czélszerű finom selyemgázzal lekötöni, nehogy a gázfejlődés okozta mozgás az *a* csőben levő folyadékra áterjedjen.

A kísérlet kivitele a következő. Miután a készülék két részének súlyát külön-külön meghatároztuk, a két részt összeillesztjük, majd a készüléket kaucsukcső közvetítésével, *e* vagy *f* csapon át, az oldattal megtöltjük. Azután a készüléket ezüstvoltameter és szabályozható ellenállás, továbbá az áramintenzitás közelítő mérésére ampèremeter közbeiktatásával



206. rajz.

accumulatorelepe, vagy a 110, esetleg a 220 voltos városi áramfejlesztő telepe áramkörébe kapcsoljuk s az elektrolysis megindítjuk. Az elektrolysis befejezése után az oldatot, az *e* és *f* köszörületek megfelelő forgatása útján, három részre különítjük el, és miután a középső *b* részt kiürítettük — e folyadék részlet összetételének az eredeti oldatával meg kell egyeznie — és a készülék ezen részét kimostuk és kiszáritottuk, úgy a katóldatot tartalmazó *a* részt, mint az anóldatot tartalmazó *c* részt újból megmérjük. Minthogy a kationon fejlődő hydrogen vízgőzt visz magával, a távozó gázt megmért kis chlorcalciumcsövön vezetjük át és ennek súlyszaporodását az analysis eredményének megállapításakor figyelembe vesszük. A katód- és az anóldat összetételének meghatározása után a hydrogen-, illetőleg a chlor-ion átviteli számát a következő, egy tényleges kísérlet adatain részletesen bemutatott eljárással számítjuk ki.

Az elektrolysisnek alávetett oldat 1 g-ja eredetileg 0.035346 g sósavat tartalmazott. Az oldat 10 óra 50 perczig körülbelül 0.2 amp.-es árammal elektrolyzáltatott, miközben az ezüstvoltameterben 8.895 g =

= 0.08241 g-egyenérték ezüst váltott ki. Elektrolysis után a középső oldatrészlet 1 g-jában 0.035349 g, tehát az eredeti oldatban foglalttal a mérési hibák határain belül egyező savmennyiség találtatott. A kathodoldatot tartalmazó készülékrész súlyából az üres készülékét levonva, a kathodoldat 67.1268 g súlyúnak adódott; ez oldat 1 g-jában 0.028540 g sósav találtatott, az összes kathodoldat tehát 1.9158 g sósavat és 65.2110 g vizet tartalmazott. A fejlődött hydrogengáz, mint a chlorcalciumcső súlyszaporodása mutatta, 0.0232 g vizgőzt vitt magával; ha e vízmennyiség elektrolysis közben el nem párologott volna, akkor a kathodrészen elektrolysis után 1.9158 g sósavat és 65.2342 g vizet találtunk volna. Ugyanezen vízmennyiségre, t. i. 65.2342 g-ra az eredeti oldat összetétele szerint elektrolysis előtt 2.3902 g sósav jutott; a különbség, 0.4744 g = 0.01301 g-egyenérték sósav eltűnt tehát elektrolysis közben a kathodrészből, mert a neki megfelelő 0.01301 g-egyenérték chlor az anod felé vándorolt. Ha ez értéket az eközben az elektrolyt keresztmetszetén átvándorolt ion-egyenértékek összegével, vagyis az ezüstvoltameterben kiváltott ezüst-egyenértékek számával, 0.08241-gyel elosztjuk, a chlor-ion átviteli száma 0.1579-nek adódik.

Az anodoldatot tartalmazó készülékrész súlya 156.5983 g-mal volt nagyobb az üres készülékrész súlyánál. Minthogy azonban e súlytöbbletben az ezüstanoddal egyesült chlor súlya is bennfoglaltatik, mely a voltameterben kiváltott ezüsttel egyenértékű, azaz $0.08241 \cdot 35.46 = 2.9223$ g-ot tesz ki, az anodoldat összes súlya $156.5983 - 2.9223 = 153.6760$ g. Az anodoldat 1 g-jában 0.019450 g sósav találtatott, az anodoldat összes mennyiségében e szerint 2.9889 g sósav és 150.6871 g víz foglaltatott, mely vízmennyiségre az eredeti oldatban 5.5213 g sósav jutott. E szerint $5.5213 - 2.9889 = 2.5324$ g = 0.06945 g-egyenérték sósav eltűnt a hydrogen-ion elvándorlása folytán a készülék anodrészből, vagyis a hydrogen-ion átviteli száma $\frac{0.06945}{0.08241} = 0.8420$.

A kísérlet szabatosága abból tűnik ki, hogy a hydrogen-ionnak és a chlor-ionnak egymástól függetlenül meghatározott átviteli száma a kísérleti hibák határain belül összegül az egységet adja.

A 207. rajzon látható készülék¹ az imént leírtak módosított alakja, mely egyrészt a középső résznek thermostatban való elhelyezését, másrészt az oldat koncentrálódása közben oldódó elektrodok alkalmazását is lehetővé teszi. Mindkét elektrod körül beálló concentrationövekedés esetén a készülék baloldali része is a jobboldalinak megfelelő alakú. A koncentrálódó oldat convection útján való elhurczolásának megakadályozására való az elektrod és a középső készülékrész közé iktatott kisebb keresztmetszetű csőszakasz; ebben ugyanis a folyadék elektrolysis közben

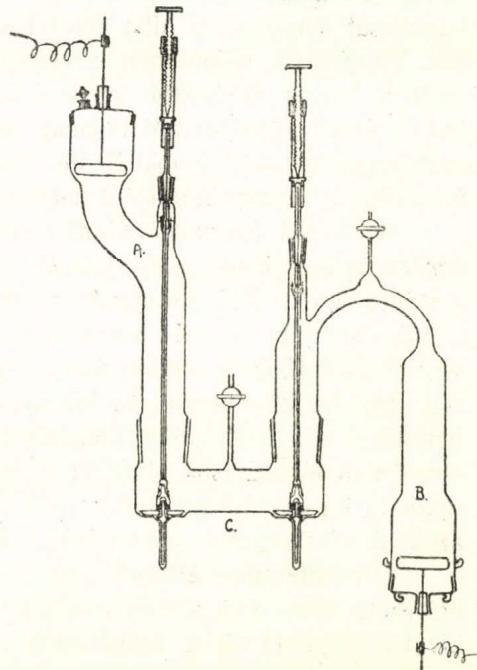
¹ Csató Margit, Bölcs. doktori értekezés, Budapest, 1920.

lényegesebben melegszik, sűrűsége ennél fogva annyira csökken, hogy a koncentrációváltozás e rétegen túl a középső oldalrészlet felé már nem terjedhet. Az elektrolysis befejezésekor a rajzon látható csavaros szerkezettel az elektrolysis közben alul elhelyezett lapos kaucukdugókat óvatosan annyira emeljük,¹ hogy a katód-, illetőleg anódrész alsó, lecsiszolt felületéhez érve, azokat elzárják, majd e részeket a középső részből kiemelve, a továbbiakban a fentebb leírt módon járunk el.

Ha az elektrolyt elektrolysis közben egyik elektrodon hígul s a másikon koncentrálódik, anélkül,¹ hogy idegen anyag jutna az oldatba, mint pl. kaliumchlorid oldatának ezüstchlorid - katóddal és ezüst-anóddal való elektrolysisakor, akkor a középső oldat összetételének változatlansága nem eléggé megbízható kriteriuma annak, hogy a koncentrációváltozás a megengedhető határon túl nem terjedt, mert az egyik oldalon bekövetkezett hígulást a másikon előállott koncentrálódás éppen compenzálhatta. Ilyen esetben a bizonytalanságot elkerülhetjük, ha legalább az egyik elektrodot úgy választjuk, hogy az elektrolysis révén idegen alkatrész jusson az oldatba, például ha a fenti esetben ezüstjodid-katódot használunk, mert ha elektrolysis után ez alkatrész a középső oldalrészletben ki nem mutatható, akkor ez kétségtelen bizonyítéka annak, hogy ez oldalrészlet változatlan összetétele nem compensatio eredménye.

Az átviteli számnak az imént leírt eljárással való meghatározása azon feltevésen alapszik, hogy maga az oldószer elektrolysis közben nem vándorol. E feltevés azonban nem jogosult, mert kétségtelen, hogy az ionok hidratokat, illetőleg solvatokat alkotnak, vagyis hogy minden

¹ E csavaros szerkezettel egy acéltűt, mely alsó végével az emelendő dugóra, felső végével egy fel- és letolható fémlapocskára támaszkodik s amelyet felül és alul rögzített, az elzárandó készülékrésznél rövidebb kaucukcső vesz körül, e kaucukcső megnyulása közben letolhatunk, míg a csavarnak ellenkező irányban való forgatásakor a megnyújtott kaucukcső megrövidülése közben ennek rugalmassága az emelkedő dugót az elzárandó készülékrészhez szorítja.



207. rajz.

ion elektrolýsiskor határozott oldószermennyiséget is visz magával. Ha például az elektrolýt oldatában valamely, szabatosan meghatározható nemelektrolýtet oldunk s az elektrolýs után a koncentrációváltozást nem a vízre, hanem az oldatban levő nemelektrolýtre vonatkoztatjuk, akkor kitűnik, hogy nemcsak az elektrolýtnek, hanem a víznek a koncentrációja is megváltozik. Ez eljárással különböző ionok viszonylagos hidratációját meg is lehetett határozni.¹ Híg elektrolýtoldatok elektrolýsisekor a víz koncentrációjában beálló változás oly kiscfokú, hogy azt a kísérlet egyéb hibái mellett elhanyagolhatjuk, ilyen esetben tehát az elektrolýt koncentrációváltozását lényegesebb hiba elkövetése nélkül a vízre is vonatkozathatjuk. Töményebb oldatokban a Hittorff szerint számított átviteli számok a helyes értékektől annál inkább térnek el, minél nagyobb a kation és az anion hidratációjának foka között a különbség. Különböző mértékben hidratált ionokból álló elektrolýtek átviteli száma rendszerint az elektrolýt koncentrációjával nagyobb mértékben változik.

Az ionok elmozdulásának közvetlen megfigyelésén alapuló módszerek. Színes ionok elmozdulását abban az esetben, ha a színes ion a színes oldat fölé rétegezett színtelen oldatba vándorol, közvetlenül megfigyelhetjük. Egymás fölé rétegezett színtelen oldatok határfelületének elmozdulását is optikai úton, a két oldat különböző fénytörőképessége alapján követhetjük, ha bizonyos feltételek teljesülnek, melyeknek betartásakor a határfelület elmozdulás közben is éles marad. Az ezen elven alapuló eljárások elmélete eléggé bonyolódott s még nem minden részletre nézve végleges, gyakorlati kivitelük sem nagyon egyszerű, ezért azoknak részletesebb ismertetésétől itt eltekintünk.²

Dielektromos állandó. Az erő, melylyel szigetelő közegben elhelyezett elektromos töltésű testek egymásra hatnak, egyéb tényezőkön kívül a szigetelő közeg természetétől is függ; legnagyobb értékű ezen erő léghijas térben és kisebb más szigetelő közegben. Ha a léghijas térre vonatkozó erőt f_0 -val jelöljük, akkor más közegre nézve az erő (f) értéke

$$f = \frac{1}{D} f_0,$$

hol D az illető közegre jellemző, az egységnél nagyobb számállandó, melyet az illető közeg *dielektromos állandó*-jának nevezünk. A léghijas

¹ Math. és Természettud. Értesítő 24, 210 (1906). V. ö. továbbá Washburn Zeitschr. f. phys. Chemie 66, 513 (1909); Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 5, 493 (1908) és 6, 69 (1909). Leonard, Ann. d. Physik IV. F. 61, 665 (1920).

² Ez eljárások irodalmára nézve v. ö. Stähler, Arbeitsmethoden III., II., 820. lap. Némely esetben nagyon előnyösen használható eljárást irt le Hevesy Gy., Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 13, 271 (1916). V. ö. továbbá Feiler Anna, Az ionok vándorlási sebességéről. Bölcsészeti doktori értekezés. Budapest, 1916, és Wiener Jenő, A közeg befolyása az ionok mozgékonyására. Bölcsészeti doktori értekezés. Budapest, 1919.

tér dielektromos állandója, mint ϵ definitióból következik, az egységgel egyenlő. A levegő és más gázok dielektromos állandója közönséges nyomáson alig tér el az egységtől, a levegőé pl. 1.00059, folyékony és szilárd szigetelőké azonban lényegesen nagyobb lehet. Néhány fontosabb anyag dielektromos állandóját ϵ fejezet végén közöljük.

Arányosan az erővel, melyet két elektromos töltésű test egymásra gyakorol, csökken a közöttük fennálló potentialkülönbség is akkor, ha az őket elválasztó közeget nagyobb dielektromos állandójú közeggel helyettesítjük. Ha ennél fogva például egy condensator (211. l.) egyik fegyverzetével, miközben másik fegyverzetét a földdel vezetőleg összekötjük, e elektromosságmenyiséget kell közölnünk, hogy két fegyverzete között V potentialkülönbség létesüljön,¹ azaz, ha ϵ condensator capaci-

tása² $C = \frac{e}{V}$, akkor a condensator dielektricumának olyan anyaggal való helyettesítésekor, melynek dielektromos állandója n -szer nagyobb, ugyanez az elektromosságmenyiség csak n -edrész akkora potentialkülönbséget hoz létre a két fegyverzet között, viszont az előbbi V potentialkülönbség ebben az esetben csak n -szer nagyobb elektromos töltés közlésekor áll elő, a condensator capacitása n -szer nagyobb lett. A condensator capacitása tehát a dielektricum dielektromos állandójával arányos, azaz

$$C = D \cdot \frac{e}{V}.$$

Ha úgy az elektromos töltést, mint a potentialkülönbséget elektrosztatikai egységekben³ fejezzük ki, akkor a capacitást is elektrosztatikai egységekben kapjuk meg; ϵ rendszerben a capacitás dimenziója hosszúság, abszolút egysége tehát a cm . Magában álló, azaz olyan gömbnek, mely környezetére megosztó hatást nem gyakorol, a capacitása a gömb sugarával egyenlő, azaz rcm , illetőleg, ha a gömb D dielektromos állandójú közegben van elhelyezve, $D \cdot r cm$. Két párhuzamos, $f cm^2$ felületű lemezből álló condensatornak a capacitása abban az esetben, ha a dielektricum vastagsága ($a cm$) a fegyverzetek felületéhez képest elhanyagolható,

$C = D \cdot \frac{f}{4\pi a} cm$. Az elektromágneses rendszerben a capacitás gya-

¹ A másik fegyverzeten megosztás útján keletkező, e -vel egyező nagyságú és előjelű töltés ilyenkor a földbe távozik.

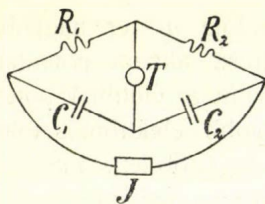
² L. a 226. lap lábjegyzetét.

³ Az elektromos töltés abszolút elektrosztatikai egysége az az elektromosságmenyiség, mely tőle 1 cm -nyi távolságban levő ugyanakkora elektromosságmenyiségre 1 dyne-nyi erővel hat. Ez elektromosságmenyiség $\frac{1}{3} \cdot 10^{-9}$ coulombnak, vagy $\frac{1}{3} \cdot 10^{-10}$ elektromágneses abszolút egységnek felel meg. A potential abszolút elektrosztatikai egysége az a potential, melyet az elektromosság abszolút elektrosztatikai egysége 1 cm sugarú gömb felületén létesít. Értéke megfelel 300 volttnak, vagy $3 \cdot 10^{10}$ abszolút elektromágneses egységnek.

korlati egysége a $\frac{\text{coulomb}}{\text{volt}}$, vagyis a *farad*, illetőleg, minthogy ez az egység kényelmetlenül nagy, annak milliomodrésze, a *mikrofarad*. A kapacitás elektrosztatikai abszolút egysége $\frac{1}{9} \cdot 10^{-5}$ mikrofaradnak felel meg,¹ úgy hogy az r cm sugarú gömb kapacitása e rendszerben $\frac{1}{9} \cdot 10^{-5} D r$ mikrofarad, az f cm² felületű és a cm vastagságú lemez-condensator kapacitása pedig $D \cdot \frac{f \cdot 10^{-5}}{36 \pi a}$ mikrofarad.

A dielektromos állandó meghatározásának egyik egyszerű és szabatos módszere egyugyanazon condensator különböző dielektricumok alkalmazásakor észlelt kapacitásainak összehasonlításán alapszik. Egyik dielektricumnak czélszerűen a levegőt választjuk, melynek dielektromos állandóját folyékony és szilárd dielektricumok vizsgálatakor 1-nek vehetjük.

A kapacitások viszonyának meghatározásakor a következő tételekre támaszkodunk.



208. rajz.

Ha a Wheatstone-féle híd egyik ellenállaspárját egy condensatorpárral (C_1 és C_2 , 208. rajz) helyettesítjük és áramforrásul inductoriumot használunk, akkor a hídon csak akkor nem halad át áram, ha a következő feltétel teljesül:²

$$R_1 : R_2 = C_2 : C_1.$$

A váltakozó árammal szemben a condensatorok tehát úgy viselkednek, mint olyan vezetők, melyeknek ellenállása a condensator kapacitásával fordítottan, vezetőképessége tehát azzal egyenesen arányos. Éppen úgy, mint párhuzamosan kapcsolt részekből álló vezető vezetőképessége az egyes részek vezetőképességéből additív módon tevődik össze, összegeződnek párhuzamosan kapcsolt condensatorok kapacitásai is.³

Ha a condensatorok dielektricuma nem tökéletes szigetelő, akkor a telefon a fenti feltétel teljesülésekor sem hallgat el teljesen, hanem csak többé-kevésbé elmosódott hangminimumot észlelünk; teljes elnémulásához szükséges, hogy e dielektricumok ellenállásai, r_1 és r_2 is eleget tegyenek a következő feltételnek:

$$R_1 : R_2 = r_1 : r_2.$$

Kis mértékben vezető dielektricummal bíró condensatorok kapacitásának összehasonlításakor ezért úgy járunk el, hogy előbb R_1 és R_2 értékeknek

¹ A kapacitás elektrosztatikai egysége ugyanis $1 \text{ cm} = \frac{\text{el. töltés el. stat. egysége}}{\text{potential el. stat. egysége}} = \frac{\frac{1}{9} \cdot 10^{-9} \text{ coulomb}}{300 \text{ volt}} = \frac{1}{9} \cdot 10^{-11} \frac{\text{coulomb}}{\text{volt}} = \frac{1}{9} \cdot 10^{-5} \text{ mikrofarad}.$

² A tétel indokolását l. pl. Ch w o l s o n, Lehrb. d. Physik, IV. köt., 338. lap.

³ Két egymásután kapcsolt condensator kapacitása $C_1 C_2 / (C_1 + C_2)$.

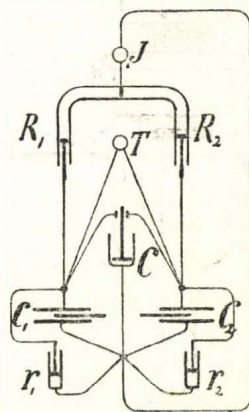
megfelelő választásával a telefon hangját minimummá tesszük, mely célra ezen ellenállások legalább egyikének folytonosan változtathatónak kell lennie, majd az egyik condensator mellé változtatható ellenállást kapcsolunk s ezt is addig változtatjuk, míg az előbb elmosódott hangminimum élessé és kifogástalanná vált. Hogy melyik condensator mellé kell ezen változtatható ellenállást kapcsolni, azt próbálgatás után döntjük el.

A dielektromos állandó meghatározására Nernst az előzőekben ismertetett elvek alapján a következő módszert dolgozta ki.¹ A mérőberendezést szkématicusan feltüntető 209. rajzon J az inductorium, T a telefon, R_1 és R_2 változtatható folyadékellenállások, C_1 és C_2 két mérőcondensator, melynek kapacitását üveglemez betolásával szabatosan mérhető módon megváltoztathatjuk, r_1 és r_2 ezek mellé kapcsolt, a vizsgálendő dielektricum vezetőképességének compenzálására való folyadékellenállások, C a vizsgálendő folyadékot tartalmazó condensator, mely a rajzon feltüntetett helyzetben a mérőberendezésből ki van kapcsolva, a tőle jobbra és balra lévő vezetékkel pedig vagy C_1 , vagy C_2 mérőcondensator mellé kapcsolható.

Ha R_1 -et R_2 -vel és egyúttal C_1 -et C_2 -vel az alább leírandó módon egyenlővé tettük, majd C -t az egyik mérőcondensator, pl. C_1 mellé kapcsoljuk, akkor a baloldali condensator kapacitásának C -vel való növekedését a jobboldali condensator üveglapjának megfelelő eltolásával compenzálhatjuk. Ez eljárást kétszer alkalmazva, egyszer a vizsgálendő folyadékot és egyszer ismert dielektromos állandójú dielektricumot, például levegőt tartalmazó condensatorral, az üveglapnak a két esetben mért eltolásából a dielektromos állandót kiszámíthatjuk.

Az eljárás részletes ismertetése előtt a mérőberendezés egyes részéről kell néhány tájékoztató megjegyzést előrebocsátanunk.

Áramforrásul Nernst a 319. lapon leírt húros inductoriumot ajánlja, melynek húrját annyira meglazítjuk, hogy közelében halk, recsegészerű zörejt s ne zümmögő, magas hangot halljunk. Az R_1 és R_2 elágazó ellenállásokat körülbelül 13 cm magas és 1 cm átmérőjű, Magnanin-i-féle oldatot² tartalmazó U alakú üvegcső alkotja, melybe alul egy, mintegy 0.7 cm² felületű közös elektrod van beforrasztva, míg a felső



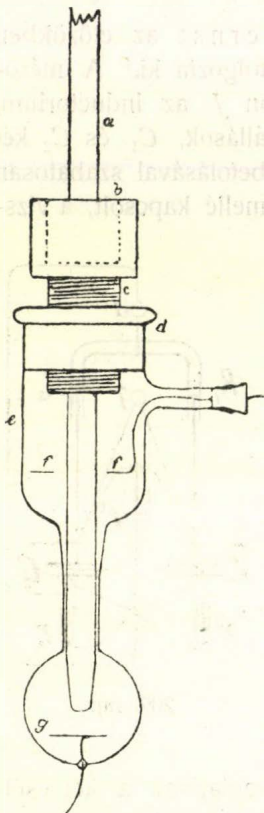
209. rajz.

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 14, 622 (1894). Turner, ugyanott 35, 385 (1901).

² Az oldat literenkint 121 g mannitot, 41 g bórsavat és 0.06 g kaliumchloridot tartalmaz; vezetőképessége ($\kappa_{18} = 0.00097$) a hőmérséklettel nem változik.

elektrodok a cső két szárának felső foglatában tetszésszerinti magasságban rögzíthetők.

A 209. rajzon C_1 és C_2 -vel jelölt mérőcondensatorok mindegyike ebonitfoglatba erősített két vastag fémlémezből áll, melyek között noniussal ellátott üveglemezt úgy tolhatunk el, hogy helyzetét mm -osztályzaton $0.1\ mm$ -nyi pontossággal leolvashatjuk. A környezet befolyásának csökkentésére Turner a condensator



210. rajz.

három fémlémezből készítette, a külső lemezeket vezetőleg összekötötte, közöttük és a belső fémlémez között pedig két eltolható üveglapot alkalmazott. Minthogy az üveglap vastagsága nem mindenütt egyenlő és a fegyverzetek távolsága sem mindenütt ugyanaz, az üveglap eltolása a kapacitás változásával nem szigorúan arányos, ezért a condensator mérés előtt az alább leírandó eljárással calibrálnunk kell.

A dielektricum vezetőképességét compenzáló r_1 és r_2 ellenállásnak czélszerű alakját a 210. rajz mutatja.¹ Az edény Magnanini-féle oldatot tartalmaz; az ellenállást a üvegbot fel- vagy letolásával változtatjuk. A durva beállítás czéljából c ebonitsavarba b parafadugó van illesztve, melyben az üvegbot szorosan ugyan, de könnyen eltolható módon jár; a finom beállítást a csavarral eszközöljük. Az összes folyadékellenállások elektrodjait a polarisatio elkerülésére jól kell platinázni.

A vizsgálandó anyag befogadására való C condensatornak (211. rajz) egyik fegyverzetét hengeralakú nikkeledény, másik fegyverzetét nikkelcsőre erősített nikkellap alkotja; a két fegyverzet viszonylagos helyzetének állandóságát biztosítandó, a nikkellap alsó felületére

megfelelő vastagságú üveglemezkét ragasztunk, melylyel az az edény fenekére támaszkodik, továbbá gondot kell fordítanunk arra is, hogy a belső fegyverzetet tartó, az edényre jól ráillő fedő helyzete mindenkor ugyanaz legyen.² Az edénybe annyi folyadékot öntünk, hogy a fémlapot

¹ Nernst, Wied. Ann. 60, 611 (1897); Turner, Zeitschrift für phys. Chemie 35, 393 (1900).

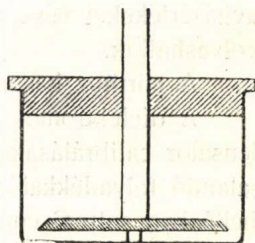
² A fedőt rendszerint ebonitból készítik; minthogy az ebonit némely folyadéktól megduzzad, szabatos kísérleteknél czélszerűbb üvegfedőt alkalmazni [v. ö. Turner, Zeitschr. f. phys. Chemie 35, 398 (1900) és Proszk János, Magy. Chemikusok Lapja 4, 136 (1913)] vagy más úton elkerülni ezt a hibaforrást [Stärke, Wied. Ann. 60, 632 (1897)].

ellepje, a lap nyelét alkotó fémcsőbe illesztett kis hőmérőn a folyadék hőmérsékletét észlelhetjük. Nagyobb dielektromos állandójú folyadék vizsgálatakor nagyobb tégelyből és kisebb, az edény falától távolabb eső elektrodából álló condensatort használunk.

A méréshez használt telefon nagy, mintegy 130 ohm ellenállású legyen és tokja jól legyen szigetelve.

Lényeges továbbá a mérőberendezés valamennyi többi részének gondos szigetelése is, ezért azokat lehetőleg üveg- vagy paraffinlapokra helyezük. Az inductoriumot távolba hatások elkerülésére a többi részek-től mintegy egy méternyire állítjuk fel; a vezetékek kölcsönös helyzetén a mérés megkezdése után többé nem változtatunk, úgyszintén ugyanaz legyen minden észleléskor az észlelőnek a helyzete is. Az észlelést elfogadhatónak csak akkor tekintjük, ha a hang-minimum kifogástalanul éles és 0,1 mm-nyi pontossággal beállítható.

A mérést azzal kezdjük, hogy R_1 és R_2 elágazó ellenállásokat pontosan egyenlővé tesszük. Eczélből C condensatort, valamint r_1 és r_2 compenzáló ellenállásokat kikapcsolva, az R_1 és R_2 ellenállások és a híd (a telefon-vezeték végei) közé commutator (223. l.) iktatunk, R_1 -et R_2 -vel az elektrodoknak egyenlő magasságban való beállításával közelítőleg egyenlővé tesszük és C_1 condensator üveglemezét tetszésszerűen helyzetben meghagyva, az inductorium megindítása után C_2 condensator üveglemezét addig toljuk el, míg a telefon elhallgat. Miután az üveglemez helyzetét leolvastuk, a commutator segítségével a hídvégeket megcseréljük és C_2 condensator üveglemezének eltolásával a beállítást megismételjük. Ha az üveglemez mostani helyzete az előbbitől a mm-rel



211. rajz.

különbözik, akkor azt $\frac{a}{2}$ mm-rel az előbbi helyzet felé elmozdítjuk és a beállítást R_1 vagy R_2 ellenállás megváltoztatásával megismételjük. Ha az ellenállások most már egyenlők, akkor a minimum a commutator átfektetésekor sem toródik el, ellenkező esetben az eljárást a leírt sorrendben addig kell folytatni, míg a commutator átfektetésekor a minimum helyzete többé nem változik. Miután ezt elértük, R_1 és R_2 ellenállás értéken a mérés folyamán többé nem változtatunk.

A leírt művelet után a mérőcondensatorok calibrálására térünk át. Eczélből C_1 condensator üveglemezét kihúzva, azt a 0 osztályzatrészre állítjuk és C_2 üveglemezét addig toljuk el, míg a telefon elhallgat. Azután az üres C condensatort C_2 mellé kapcsoljuk; hogy a telefont újból elhallgattassuk, most C_1 condensator üveglemezét a_1 cm-rel be kell a

C_1 fegyverzetei közé tolnunk. A C condensator belső fegyverzetét úgy rögzítjük, hogy az a_1 értéke közelítőleg 1 cm -nek adódjék. A a_1 értékének meghatározása után C_1 condensator üveglemezét 1 cm osztályzatrészre állítjuk, C condensatort ismét lekapcsoljuk és a leírt eljárást megismételjük, azaz C_2 condensator üveglemezének eltolásával újból elhallgatjuk a telefont, majd C -t C_2 mellé kapcsolva, a C_1 condensator üveglemezének $a_2\text{ cm}$ -rel való betolása útján a jobboldali kapacitásnövekedést compenzáljuk. Ily módon a C_1 condensator osztályzatán végig haladunk. Legyenek pl. a C condensator kapacitásával egyenértékű eltolódások a_1, a_2, \dots, a_n , ezeknek középértéke a , akkor a közvetlen leolvasáson alkalmazandó javítás értéke az a_1 helyen $a - a_1$, az $1 + a_2$ helyen $a - a_2$, az $2 + a_3$ helyen $a - a_3$ stb. A talált adatokat grafikailag ábrázolva, abszcissának az $a_1, 1 + a_2, 2 + a_3$ stb. értékeket, ordinátának a megfelelő javításértékeket véve, az észlelt adatokhoz tartozó javításokat a grafikonon leolvashatjuk.

A leírthoz hasonló módon calibráljuk a C_2 condensator is.

A dielektromos állandó közelítő meghatározására elegendő a condensator calibrálásakor követett eljárást egyszer az üres és egyszer a vizsgálendő folyadékkal megtöltött C condensatorra alkalmazni; ha a C_2 mellé kapcsolt C condensator kapacitásának compenzálására az utóbbi esetben A , az előbbi esetben $a\text{ cm}$ -rel kellett a C_1 condensator üveglapját eltolni, akkor a keresett dielektromos állandó értéke $\frac{A}{a}$. A mérés pontosságát fokozhatjuk, ha az egyik mérőcondensator üveglemezének eltolásával azt a kapacitásváltozást compenzáljuk, mely C condensatornak egyszer az egyik, majd a másik mérőcondensator mellé való kapcsolásakor bekövetkezik; az ez esetben mért kapacitásváltozás az előbbinek kétszerese. Ha a folyadék vezetőképessége miatt a hangminimum nem éles, akkor a mérőcondensatorok mellé az előzőekben ismertetett folyadékellenállásokat kapcsoljuk s azokat addig változtatjuk, míg a minimum kifogástalan. A destillált víznél jobban vezető folyadékok dielektromos állandóját a leírt egyszerű eljárással már nem határozhatjuk meg.

Az imént leírt eljárás, mint említettük, csak közelítő eredményt ad; a vizsgálendő dielektricumot tartalmazó és az üres condensator mért kapacitásának viszonya ugyanis csak akkor adná meg a keresett dielektromos állandó helyes értékét, ha az egész, erővonalakkal betöltött térben a levegőt a vizsgálendő dielektricummal helyettesíthetnők. Minthogy ezt, bármilyen alakot is adunk a C condensatornak, szabatosan el nem érhetjük, a dielektromos állandó kiszámításakor a mért összes kapacitásból a vizsgált dielektricumon kívül eső térnek megfelelő, ú. n. külső kapacitást le kell vonnunk. E külső kapacitás közelítő meghatározására

úgy járhatunk el, hogy a belső fegyverzet fémlapját eltávolítjuk és a mérést az előbb leírt eljárás szerint úgy a folyadékot tartalmazó, mint az üres condensatorral megismételjük. Ha az üveglemez eltolódása ez esetben A' , illetőleg a' , a fémlappal ellátott belső fegyverzet esetében pedig, úgy mint fentebb, A , illetőleg a , akkor a dielektromos állandó értéke:

$$D = \frac{A - A'}{a - a'}$$

A külső capacitásból származó hibát biztosabban úgy küszöbölhetjük ki, hogy a vizsgálandó folyadékkal megtöltött condensator capacitásán kívül két, ismert dielektromos állandójú közeg esetére határozzuk meg a condensator capacitását; egyiknek, úgy mint fentebb, a levegőt ($D = 1$), másikkal jól ismert D_0 dielektromos állandójú folyadékot, például benzolt, aethylaethert, alkoholt, vagy vizet használhatunk. Ha a vizsgálandó folyadékkal megtöltött condensator capacitásának compenzálására a mérőcondensator üveglemezét A osztályzatrészszel kellett eltolnunk s az ismert D_0 dielektromos állandójú folyadéknak A_0 , az üres condensatornak a eltolódás felel meg, akkor a keresett dielektromos állandó értéke:

$$D = (D_0 - 1) \frac{A - a}{A_0 - a} + 1.$$

A Nernst-féle módszert ugyanazon elv alapján, melyet már szilárd testek fénytörképességének mérésekor alkalmaztunk (181. l.), *szilárd testek* dielektromos állandójának meghatározására is használhatjuk. Ha ugyanis ismert dielektromos állandójú folyadékot tartalmazó condensatorba szilárd testet teszünk, akkor a condensator capacitása csak akkor nem változik meg, ha a bevitt szilárd test dielektromos állandója a folyadékéval megegyezik. A kivitel részleteit illetőleg az eredeti irodalomra utalunk.¹

A dielektromos állandó meghatározásának másik módja azon összefüggésen alapszik, mely nagy hullámhosszúságú elektromos hullámok terjedési sebessége C és a közeg dielektromos állandója D között fennáll: az előbbinek a négyzete az utóbbival fordítva arányos. A levegőre vonatkozó terjedési sebességet C_0 -val jelölve, e szerint

$$\left(\frac{C_0}{C}\right)^2 = D,$$

vagy, minthogy

$$\frac{C_0}{C} = n$$

nem egyéb, mint a levegőre vonatkoztatott törésmutató (171. l.), egyúttal

$$D = n^2.$$

¹ Starke, Wied. Ann. 60, 629 (1897); 61, 804 (1897).

A terjedési sebességek viszonyát az illető közegekben mért hullámhosszúságok viszonyával is helyettesíthetjük, úgy hogy

$$D = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^2,$$

hol λ_0 a levegőben, λ az illető dielektricumban mért hullámhosszúság.

A hullámhosszúság mérésére D r u d e dolgozott ki alkalmas eljárást; módszerének részletesebb ismertetésétől e helyen eltekintünk.¹

Néhány anyag dielektromos állandója.²

Paraffin	--- kb. 2.2	benzol	--- 2.288
kautsuk	--- 2.2	aethylaether	--- 4.368
ebonit	--- 2.6	anilin	--- 7.31
üveg	--- 5.4—6.2	o. nitrotoluol	--- 27.7
porcellán	--- 4.4—6.8	nitrobenzol	--- 36.45
csillám	--- 5.7—6.6	víz	--- 81.1

Chemiai statika és kinetika.

Chemiai statika. Alapfogalmak és általános tudnivalók. Gázalakú rendszerben vagy oldatban végbemenő megfordítható, azaz olyan folyamatokra, melyek *azonos kísérleti feltételek* mellett két ellentétes irányban folyhatnak le és egyensúlyhoz vezetnek, érvényes a *tömeghatás törvénye*, mely szerint egyensúlykor az

$$\alpha A + \beta B + \dots \rightleftharpoons \gamma C + \delta D + \dots$$

reactioegyenletben szereplő anyagok koncentrációi között a következő összefüggés áll fenn:

$$\frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}{[C]^\gamma [D]^\delta \dots} = K_c,$$

hol $[A]$, $[B]$ stb. az eredeti, $[C]$, $[D]$ stb. a keletkező anyagok egyensúlyi koncentrációi, rendszerint a közeg 1 literében foglalt molok számában kifejezve, és K_c az *egyensúlyi állandó*, melynek értéke a reakcióban szereplő anyagok és a közeg (az oldószer) minőségétől és a hőmérséklettől függ.

Gázalakú rendszerben az egyensúlyi állandót a partiális nyomások függvényeként is kifejezhetjük. Ha ugyanis az egyensúlyban szereplő valamely componensnek, pl. A-nak partiális nyomását p_A -val, 1 moljára

¹ A módszer leírását l. pl. Stähler, Arbeitsmethoden III., II., 938. lap.

² Az első oszlopban felsorolt adatok szobahőmérsékletre, a másodikban felsoroltak 18 C°-ra vonatkoznak. A hőmérséklet emelésekor a dielektromos állandó csökken, a benzolé pl. fokunkint 0.07, a vízé 0.45/o-kal.

nak térfogatát pedig v_A -val jelöljük, akkor $p_{AV_A} = RT$ és így a térfogat-egységben foglalt molok száma

$$[A] = \frac{1}{v_A} = \frac{p_A}{RT}.$$

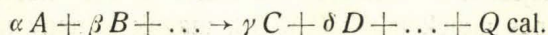
A koncentrációk ezen értékeit K_c kifejezésében helyettesítve

$$\frac{p_A^\alpha p_B^\beta \cdots}{p_C^\gamma p_D^\delta \cdots} = K_c (RT)^{\alpha + \beta + \cdots - \gamma - \delta - \cdots} = K_p.$$

A K_p értéke csak akkor egyezik meg a K_c értékével, ha RT kitevője zérus, azaz, ha a molekulák száma a reactio lefolyásakor nem változik. Ez egyúttal a feltétele annak is, hogy az egyensúly a nyomástól független legyen, ebben az esetben ugyanis a partiális nyomások n -szeresei is eleget tesznek az egyenletnek. Ha e feltétel nem teljesül, akkor az egyensúly a nyomás növelésekor a Le Chatelier-féle elv értelmében a kisebb molekulaszámú rendszer irányában tolódik el, anélkül azonban, hogy K_c vagy K_p értéke eközben megváltoznék.

Ha a reakcióban résztvevő anyagok közül egyesek homogen tiszta állapotban külön phasisként is előfordulnak, más szóval, ha a rendszer heterogen, akkor a változó összetételű phasisban beálló egyensúlykor ezeknek koncentrációját, illetőleg partiális nyomását figyelmen kívül hagyhatjuk, mert a változó összetételű phasis reájuk nézve telítettnek lévén tekinthető, koncentrációjuk adott hőmérsékleten állandó. A tömeghatás kifejezésében ebben az esetben csak azon anyagok koncentrációi, illetőleg partiális nyomásai szerepelnek, melyek csupán a változó összetételű phasisban vannak jelen.

A hőmérséklettel úgy K_c , mint K_p értéke megváltozik; a változás annál nagyobb, minél nagyobb a chemiai folyamat reakcióhője. Ha ez az



egyenletnek megfelelően Q_v , illetőleg Q_p , aszerint, amint a reactio lefolyása közben a térfogat, vagy a nyomás állandó,¹ akkor

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2} \quad \text{és} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2};$$

a hőmérséklet emelésekor tehát az egyensúly — a Le Chatelier-féle elvnek megfelelően — a hőmérsztő reactio irányában tolódik el.

A $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ differenciálegyenlet közvetlen kísérleti ellenőrzésre

nem alkalmas, eczélből azt előbb integrálnunk kell. Ha Q értéke T_1 és T_2 hőmérsékleti határok között csak kevésbé változik, akkor, a végtelen

¹ Az állandó nyomáson mért reakcióhő értéke: $Q_p = Q_v + (\alpha + \beta + \cdots - \gamma - \delta - \cdots) RT$.

kis változásokat véges változásokkal helyettesítve, az integrálegyenletet a következő alakban írhatjuk:

$$\frac{IK_2 - IK_1}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{RT_1 T_2},$$

vagy

$$IK_2 - IK_1 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

hol Q a $\frac{T_1 + T_2}{2}$ közepes hőmérsékletnek megfelelő reakcióhő és K_1 a T_1 hőmérsékletnek, K_2 pedig a T_2 hőmérsékletnek megfelelő egyensúlyi állandó. Ha tehát T_1 hőmérsékleten az egyensúlyi állandó értékét meghatároztuk és a reakcióhőt ismerjük, akkor ezen egyenletből a T_2 hőmérsékletnek megfelelő egyensúlyi állandót kiszámíthatjuk, két különböző hőmérsékleten mért egyensúlyi állandók értékéből viszont a reakcióhő értékére következtethetünk.

Tágabb hőmérsékleti határok között a fentebbi differenciálegyenletet csak akkor integrálhatjuk, ha a reakcióhőt a hőmérséklet függvényeként ismerjük. E függvény alakjáról a hőelmélet I. főtétele tájékoztat; ha ugyanis az eredeti anyagok molekulahői c_A, c_B stb., a keletkezőké c_C, c_D stb., továbbá a T_0^0 -nak megfelelő reakcióhő értéke Q_0 , a T_1^0 -nak megfelelő Q_1 , akkor

$$Q_1 = Q_0 + (\alpha c_A + \beta c_B + \dots - \gamma c_C - \delta c_D - \dots)(T_1 - T_0),$$

vagy, ha Q_0 a $T=0$ hőmérsékletnek, azaz az abszolút zérus foknak megfelelő, Q_T pedig a T^0 -on észlelt reakcióhő és az $\alpha c_A + \beta c_B + \dots - \gamma c_C - \delta c_D - \dots$ összeget rövidség kedvéért $\Sigma \nu c$ -vel jelöljük, akkor

$$Q_T = Q_0 + \Sigma \nu c \cdot T.$$

Az e kifejezésben szereplő c értékek, a $0, T$ hőmérsékletköznek megfelelő közepes molekulahők (152. l.), maguk is nagy megközelítéssel

$$c_{0,T} = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3 + \dots$$

alakban előállítható függvényei a hőmérsékletnek,¹ úgy hogy

¹ A $0, T$ hőmérsékletköznek megfelelő közepes molekulahő $C_{0,T}$, szorozva a T hőmérsékletközzel, megadja a T^0 -nak megfelelő hőtartalmat q_T :

$$c_{0,T} T = q_T = c_0 T + c_1 T^2 + c_2 T^3 + c_3 T^4 + \dots;$$

ennek T szerinti differenciálhányadosa a T^0 -nak megfelelő valódi molekulahő c_T .

$$c_T = \frac{dq_T}{dT} = c_0 + 2c_1 T + 3c_2 T^2 + 4c_3 T^3 + \dots$$

A valódi molekulahőből tehát a közepest, vagy a közepestől a valódit könnyen kiszámíthatjuk.

A közepes molekulahők rendszerint a $0, t$ hőmérsékletközre vannak megadva. Hogy azokat a $0, T$ hőmérsékletköz függvényeként előállíthassuk, a

$$c_{0,t} = c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3 + \dots$$

$$\sum \nu c = \sum \nu c_0 + \sum \nu c_1 T + \sum \nu c_2 T^2 + \sum \nu c_3 T^3 + \dots$$

és

$$Q_T = Q_0 + \sum \nu c_0 \cdot T + \sum \nu c_1 \cdot T^2 + \sum \nu c_2 \cdot T^3 + \sum \nu c_3 \cdot T^4 + \dots,$$

mely értéket a $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ egyenletbe¹ helyettesítve:

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{Q_0}{RT^2} + \frac{\sum \nu c_0}{RT} + \frac{\sum \nu c_1}{R} + \frac{\sum \nu c_2 \cdot T}{R} + \frac{\sum \nu c_3 \cdot T^2}{R} + \dots$$

és integrálva

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\sum \nu c_0}{R} \ln T + \frac{\sum \nu c_1}{R} T + \frac{\sum \nu c_2}{2R} T^2 + \\ + \frac{\sum \nu c_3}{3R} T^3 + \dots + I,$$

vagy $R = 1.985$ értékének helyettesítése és $1/10 = 2.3026$ -tal való osztás útján Brigg-féle logaritmusokra átvérve

$$\log K = -\frac{Q_0}{4.571 T} + \frac{\sum \nu c_0}{1.985} \log T + \frac{\sum \nu c_1}{4.571} T + \\ + \frac{\sum \nu c_2}{9.142} T^2 + \frac{\sum \nu c_3}{13.713} T^3 + \dots + I'.$$

Az integratio határozatlan állandójának (I') kiszámítása végett K értékét egy hőmérsékleten kísérletileg meg kell határoznunk; ha I' értékét ezen adat felhasználásával megállapítottuk, akkor K értékét az egyenletből tetszésszerinti más hőmérsékletre is kiszámíthatjuk.²

közepes molekulahőből kiszámítjuk a

$$c_t = c_0 + 2c_1 t + 3c_2 t^2 + 4c_3 t^3 + \dots$$

valódi molekulahőt, melyből $t = T - 273$ helyettesítéssel a valódi molekulahő értéke T függvényeként adódik.

¹ Ha ez egyenletet K_c -re vonatkoztatjuk, akkor Q helyébe Q_v és a c -k helyébe az állandó térfogatra vonatkoztatott molekulahők helyettesítendők; K_p esetén az állandó nyomásra vonatkoztatott reakcióhő és molekulahők alkalmazandók.

² A számítás menetének bemutatására vizsgáljuk meg, hogyan változik a víz képződésének

$$K_c = \frac{[H_2]^2 [O_2]}{[H_2O]^2}$$

egyensúlyi állandója a hőmérséklettel. [V. ö. Siegel, Zeitschr. f. phys. Chemie 87, 658 (1914)].

A hydrogen állandó térfogatra vonatkozó közepes molekulahője 0 és T^0 között:

$$C_{H_2} = 4.650 + 3.75 \cdot 10^{-4} T,$$

az oxygené

$$C_{O_2} = 4.850 + 3.75 \cdot 10^{-4} T,$$

a vízgőzé

$$C_{H_2O} = 5.750 + 7.83 \cdot 10^{-4} T - 6.26 \cdot 10^{-7} T^2 + 4.56 \cdot 10^{-10} T^3 - \\ - 2.18 \cdot 10^{-17} T^5;$$

Nernst hőtétele. Újabb egy új thermodynamikai elv felállításával Nernst-nek sikerült, a

$$\frac{dK}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

integrálegyenletében szereplő határozatlan állandót is a reactiocomponensekre jellemző értékek függvényeként előállítani és ezzel a chemiai statika alaproblemáját, az egyensúlynak kizárólagosan a reactiocomponensekre jellemző thermikus adatokból való kiszámítását, véglegesen megoldani. Noha e tételt jelentőségének megfelelő részletességgel e helyen nem ismertethetjük, a legegyszerűbb alkalmazásaihoz szükséges tudni- valókról röviden megemlékezünk.¹

ennélfogva

$$\sum \nu c_0 = 2 \cdot 4650 + 4850 - 2 \cdot 5750 = 265$$

$$\sum \nu c_1 = 2 \cdot 375 \cdot 10^{-4} + 375 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 783 \cdot 10^{-4} = -441 \cdot 10^{-4}$$

$$\sum \nu e_2 = 2 \cdot 626 \cdot 10^{-7} = 1252 \cdot 10^{-6}$$

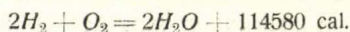
$$\sum \nu c_3 = -2 \cdot 456 \cdot 10^{-10} = -912 \cdot 10^{-10}$$

$$\sum \nu c_4 = 0$$

$$\sum \nu c_5 = 2 \cdot 218 \cdot 10^{-17} = 436 \cdot 10^{-17} \text{ és}$$

$$Q_T = Q_0 + 265 T - 441 \cdot 10^{-4} T^2 + 1252 \cdot 10^{-6} T^3 - 912 \cdot 10^{-10} T^4 + 436 \cdot 10^{-17} T^6.$$

Az abszolút zérusfokra vonatkozó reakcióhő értékét, Q_0 -t ezen egyenletből a közönséges hőmérsékleten ($T = 290^\circ$) meghatározott, állandó térfogatra és gázalakú vízre vonatkozó reakcióhő értékéből számíthatjuk ki, melynek értéke



$Q_T = 114580$ és $T = 290^\circ$ értékek helyettesítésekor az előbbi egyenletből adódik

$Q_0 = 113820$ cal., úgy hogy

$$Q_T = 113820 + 265 T - 441 \cdot 10^{-4} T^2 + 1252 \cdot 10^{-6} T^3 - 912 \cdot 10^{-10} T^4 + 436 \cdot 10^{-17} T^6,$$

az egyensúlyi állandó értéke pedig

$$\log K_c = -\frac{113820}{4571 T} + \frac{265}{1985} \log T - \frac{441 \cdot 10^{-4}}{4571} T + \frac{1252 \cdot 10^{-6}}{9142} T^2 - \frac{912 \cdot 10^{-10}}{13713} T^3 + \frac{436 \cdot 10^{-17}}{22855} T^6 + I'.$$

Az integrációs állandó meghatározására pl. a $T = 2337^\circ$ -on talált $K_c = 603 \cdot 10^{-8}$ értéket választhatjuk, melyre nézve $\log K_c = -7.22$; ezen értékek helyettesítésekor I' értéke -1.02 -nek, vagy, ha a más hőmérsékleteken meghatározott K_c értékeket is figyelembe vesszük, középértékben $I' = -1.08$ adódik, úgy hogy végül

$$\log K_c = -\frac{24900}{T} + 1.335 \log T - 0.965 \cdot 10^{-4} T + 0.137 \cdot 10^{-6} T^2 - 0.665 \cdot 10^{-10} T^3 + 0.1907 \cdot 10^{-17} T^6 - 1.08.$$

Az ezen egyenletből számított K értékek mintegy 2400° -nyi hőmérsékletközben a kísérletileg talált értékekkel jól egyeznek.

¹ A tétel behatóbb tárgyalása található Nernst, Theoretische Chemie, 8–10. kiad. (1921); Pollitzer, Die Berechnung chem. Affinitäten nach dem Nernst-schen Wärmetheorem. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, XVII. köt., 10/12. füz. (1912); Jellinek, Phys. Chemie d. Gasreaktionen (1913); Nernst, Die theor. u. exper. Grundlagen des neuen Wärmesatzes (1918) című munkákban.

A hőelmélet I. és II. főtétele értelmében minden isothermalis és megfordítható folyamatra nézve

$$L - U = T \frac{dL}{dT},$$

mely egyenlet összefüggést állapít meg az összes energia csökkenése (U) és a szabad energia csökkenése (L) között.¹ Az összes energia csökkenését a folyamat reakcióhőjével mérhetjük, melyet gázreakciók esetében állandó térfogatra kell vonatkoztatni; a szabad energia csökkenésének mértéke a maximális munka, melyet a folyamat megfordítható és isothermalis lefolyáskor termelhet. E maximális munka ismerete azért fontos, mert a hőelmélet II. főtétele értelmében önként bármely folyamat csak abban az irányban mehet végbe, amelyben a változás a szabad energia csökkenésével jár, vagyis amelyben $L > 0$, viszont, ha a rendszer állapotát meghatározó paraméterek olyan értékűek, hogy a kísérleti feltételekkel összeegyeztethető minden változásra nézve $L = 0$, akkor a rendszerben változás önként nem következhetik be, a rendszer egyensúlyban van. Ha tehát a szabad energiát a paraméterek függvényeként ismerjük, akkor az $L = 0$ egyenletből az egyensúly feltételei adódnak.

Az $L - U = T \frac{dL}{dT}$ egyenletből abban az esetben, ha a szabad energiát a hőmérséklet függvényeként ismerjük, U értékét bármely hőmérsékletre kiszámíthatjuk, de viszont U ismerete alapján ezen egyenletből L értékét nem határozhatjuk meg, mert ezből az egyenletet integrálnunk kell,² az

$$L = -T \int \frac{U}{T^2} dT + \alpha_0 T$$

integrálegyenletben pedig az integrációs állandó, α_0 , határozatlan értékű.

A Nernst-féle tétel olyan folyamatokra nézve, melyekben kizárólagosan szilárd vagy folyékony halmazállapotú homogen anyagok (tehát nem oldatok) szilárd vagy folyékony homogen anyagokká változnak át, azt állítja, hogy az abszolút zérusfok közelében az L és az U értéke összeesik, vagyis hogy

¹ Ezen egyenlet szabatos értelmezésére vonatkozólag v. ö. Wegscheider, Zeitschr. f. phys. Chemie 94, 746 (1920).

² Az integrálás céljából az egyenletet

$$LdT - UdT = TdL, \text{ illetve } LdT - TdL = UdT$$

alakban írjuk, majd T^2 -tel osztjuk:

$$\frac{UdT}{T^2} = \frac{LdT - TdL}{T^2} = -d\left(\frac{L}{T}\right);$$

ezen egyenlet integrálásakor adódik

$$\frac{L}{T} = - \int \frac{U}{T^2} dT + \alpha_0.$$

$$\lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dL}{dT}$$

E tétel matematikai folyománya,¹ hogy az L kifejezésében szereplő integrációs állandó zérus értékű, azaz

$$\alpha_0 = 0.$$

Szilárd, vagy folyékony homogen anyagok között végbemenő reakciók esetében tehát²

$$L = - T \int_0^T \frac{U}{T^2} dT.$$

Egyensúlykor kell, hogy $L = 0$, vagyis

$$\int_0^T \frac{U}{T^2} dT = 0$$

legyen, mely egyenlet az egyensúlynak megfelelő hőmérsékletet az átváltozás reakcióhőjének függvényeként határozza meg. Gázok között végbemenő reakciókra nézve a szabad energia csökkenését az

$$L = RT \left(l \frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}{[C]^\gamma [D]^\delta \dots} - lK_c \right)$$

kifejezés adja meg,³ melyben az első tag az átváltozó anyagok kezdeti és a reakciótermékek végső koncentrációit tartalmazza és K_c a reactio egyensúlyi állandóját, $L_{\text{gáz}}$ pedig a kezdeti koncentrációkból a végső koncentrációkba való átmenetkor termelhető maximális munkát jelenti. E munka értéke thermodynamikailag határozatlan értékű, mert K_c a hőmérsékletnek a

$$\frac{d lK_c}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$$

differentialegyenlettel értelmezett függvénye, melyből

$$lK_c = \int \frac{Q_v}{RT^2} dT + I,$$

úgy hogy az

$$L = RT \left(l \frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}{[C]^\gamma [D]^\delta \dots} - \int \frac{Q_v}{RT^2} dT - I \right)$$

kifejezésben az I határozatlan integrációs állandó szerepel.

Ezen I integrációs állandó értékét a következő gondolatmenet alapján ismert, illetőleg kísérletileg meghatározható thermikus adatokra vezet-

¹ A bizonyítást l. pl. P o l l i t z e r, Die Berechnung chem. Affinitäten nach dem N e r n s t s c h e n W ä r m e t h e o r e m, 31. lap.

² Az integráljel fölé irt T betű azt akarja kifejezni, hogy az integratio határozatlan állandója, úgy mint a határozott integrálásnál, elhagyandó.

³ L. a lábjegyzetet a 246. lapon, továbbá N e r n s t, Theor. Chemie, 8—10. kiad. (1921), 727. lap.

hetjük vissza. Ha a reactio olyan hőmérsékleten, amelyen valamennyi reagáló anyag condensált, azaz szilárd, vagy folyékony állapotban is létezhetik, ezen condensált phasisok között megy végbe, akkor a folyamat szabad energiáját a fönti kifejezéssel analog

$$L_{\text{cond.}} = RT \left(l \frac{[\xi_A]^\alpha [\xi_B]^\beta \cdots}{[\xi_C]^\gamma [\xi_D]^\delta \cdots} - lK_c \right)$$

egyenlet határozza meg,¹ melyben a zárójeles ξ -értékek a condensált anyagok telített gőzének koncentrációját és K_c úgy, mint előbb, a gázalakú rendszerre vonatkozó egyensúlyi állandót jelentik. Ezen telített gőzök koncentrációi a hőmérséklettől analog módon függnék, mint K_c , nevezetesen²

$$\frac{d l [\xi_A]}{dT} = \frac{\lambda_A}{RT^2} \text{ stb.,}$$

hol λ_A stb. a condensált anyagok ú. n. belső, azaz a külső munka értékével korrigált párolgáshő, úgy hogy

$$l \xi_A = \int \frac{\lambda_A}{RT^2} dT + i_A \text{ stb.,}$$

mely értékeket $L_{\text{cond.}}$ kifejezésében helyettesítve

$$\begin{aligned} L_{\text{cond.}} = RT \left(\alpha \int \frac{\lambda_A}{RT^2} dT + \beta \int \frac{\lambda_B}{RT^2} dT + \dots - \gamma \int \frac{\lambda_C}{RT^2} dT - \right. \\ \left. - \delta \int \frac{\lambda_D}{RT^2} dT - \dots - \int \frac{Q_v}{RT^2} dT + \alpha i_A + \beta i_B + \dots - \right. \\ \left. - \gamma i_C - \delta i_D - \dots - I \right). \end{aligned}$$

Ezen egyenletben I a lK_c -t értelmező egyenletben szereplő határozatlan integrációs állandó és i_A, i_B stb. a reactióban résztvevő egyes anyagokra jellemző integrációs állandók. Minthogy $L_{\text{cond.}}$ értéke condensált rendszerben végbemenő folyamatra vonatkozik, arra Nernst tételét alkalmazhatjuk, mely szerint az integrációs állandónak zérus értékűnek kell lennie, azaz

$$\alpha i_A + \beta i_B + \dots - \gamma i_C - \delta i_D - \dots - I = 0 \text{ és így}$$

$$I = \alpha i_A + \beta i_B + \dots - \gamma i_C - \delta i_D \dots = \sum \nu i,$$

azaz a lK_c kifejezésében előforduló határozatlan I állandót a reactio-componentensekre jellemző i értékekből kiszámíthatjuk.

A K_c Brigg-féle logarithmusának megfelelő állandó $\frac{\sum \nu i}{2.3026}$, a $\log K_p$ -nek megfelelő pedig $\frac{\sum \nu (i + lR)}{2.3026} = \sum \nu C$. Ezen C értékeket Nernst az illető anyagok *chemiai állandóinak* nevezte el. A meghatá-

¹ L. pl. Jellinek, Phys. Chemie d. Gasreaktionen 68. lap.

² L. pl. Jellinek idézett munkáját, 66. lap.

rozásuknál követett eljárást e helyen nem ismertethetjük. Nehány anyag kémiai állandója a következő:

<i>He</i>	0.6	<i>CO</i>	3.5	<i>NO</i>	3.5	<i>CS₂</i>	3.1
<i>H₂</i>	1.6	<i>Cl₂</i>	3.1	<i>N₂O</i>	3.3	<i>NH₃</i>	3.3
<i>CH₄</i>	2.5	<i>J₂</i>	3.9	<i>H₂S</i>	3.0	<i>H₂O</i>	3.6
<i>N₂</i>	2.6	<i>HCl</i>	3.0	<i>SO₂</i>	3.3	<i>CCl₄</i>	3.1
<i>O₂</i>	2.8	<i>HJ</i>	3.4	<i>CO₂</i>	3.2	<i>CHCl₃</i>	3.2
		<i>C₆H₆</i>	3.0				

A kémiai állandók ismerete alapján az egyensúlyt tisztán termikus adatokból számíthatjuk ki. E célból azonban, minthogy a kémiai állandók meghatározása bizonyos feltevések bevezetésével történt, melyeket a számítás további menetében is alkalmaznunk kell, az egyensúlyi állandó kiszámításakor a következő módon kell eljárunk.

Homogen gázreakciók esetében az állandó nyomásra vonatkozó közepes molekulahőket

$$c = 3.5 + 1.5n + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3 + \dots$$

alakban fejezzük ki, hol n a molekulában foglalt atomok számát jelenti. Minthogy az atomok összes száma a reactioegyenlet két oldalán egyenlő és így $\sum \nu \cdot 1.5n = 0$, ezen esetben lesz

$$\sum \nu c = \sum \nu \cdot 3.5 + \sum \nu c_1 T + \sum \nu c_2 T^2 + \sum \nu c_3 T^3 + \dots$$

és az állandó nyomásra vonatkozó reakcióhő értéke

$$Q_T = Q_0 + \sum \nu 3.5 T + \sum \nu c_1 T^2 + \sum \nu c_2 T^3 + \sum \nu c_3 T^4 + \dots,$$

továbbá¹

¹ A gyakorlati számításoknál elegendő, a molekulahők között képletének megfelelő átalakítást a reakcióhő egyenletében eszközölni. Az eljárást a 353. lap on tárgyalt számpélda kapcsán mutatjuk be. Az említett helyen kiszámított, állandó térfogatra vonatkozó reakcióhő értékéből, $\sum \nu R T = (2 + 1 - 2) \cdot 1.985 T = 1.985 T$ hozzáadása útján, az állandó nyomásra vonatkozó reakcióhő a következőnek adódik:

$$Q_T = 113820 + 4635 T - 4.41 \cdot 10^{-4} T^2 + 1.252 \cdot 10^{-6} T^3 - 9.12 \cdot 10^{-10} T^4 + 4.36 \cdot 10^{-17} T^6,$$

mely egyenletet, hogy Nernst tételét alkalmazhassuk, úgy alakítjuk át, hogy T együtthatója $\sum \nu 3.5 = 3.5$ legyen. Ezt úgy érjük el, hogy az egyenletből a reakcióhő értékét több hőmérsékletre kiszámítjuk, majd ezen adatok alapján a keresett új együtthatókat próbálgatással, vagy az interpolációs képletek állandóinak kiszámításánál használatos eljárással (l. a 128. l. lábjegyzetét) határozzuk meg. Ily módon a

$$Q_T = 113900 + 3.5 T + 2.2 \cdot 10^{-3} T^2 - 1.1 \cdot 10^{-6} T^3 - 9 \cdot 10^{-11} T^4 - 7.6 \cdot 10^{-14} T^5 + 3.7 \cdot 10^{-17} T^6$$

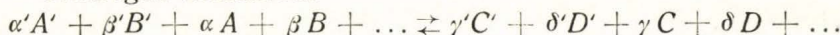
egyenlethez jutunk; az ebből számított Q értékek

$T =$	273°	773°	1273°	1773°	2273°	2773°
$Q =$	115000	117447	119333	119817	118402	115712

a fenti egyenletből számítottakkal

$Q =$	115073	117401	119379	119971	118449	115876
-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

$$\log K_p = -\frac{Q_0}{4\cdot571 T} + \frac{\Sigma \nu 3\cdot5}{1\cdot985} \log T + \frac{\Sigma \nu c_1}{4\cdot571} T + \frac{1}{2} \frac{\Sigma \nu c_2}{4\cdot571} T^2 + \\ + \frac{1}{3} \frac{\Sigma \nu c_3}{4\cdot571} T^3 + \dots + \Sigma \nu C.$$

Heterogen rendszerben

egyenlet szerint végbemenő reactio esetében, hol a vonásos betűk szilárd, vagy folyékony halmazállapotú anyagokra, a többiek úgy, mint eddig, gázokra vonatkoznak, a reakcióhő kifejezésében a szilárd, illetőleg folyékony componensek molekulahői is szerepelnek. A gázalakú componensek állandó nyomásra vonatkozó közepes molekulahőit úgy, mint előbb

$$\Sigma \nu c = \Sigma \nu 3\cdot5 + \Sigma \nu c_1 T + \Sigma \nu c_2 T^2 + \dots,$$

a szilárdakét és folyékonyakét

$$\Sigma \nu' c' = \Sigma \nu' c_1' T + \Sigma \nu' c_2' T^2 + \dots$$

alakban előállítva, az állandó nyomásra vonatkozó reakcióhő értéke

$$Q_T = Q_0 + \Sigma \nu 3\cdot5 T + (\Sigma \nu c_1 + \Sigma \nu' c_1') T^2 + (\Sigma \nu c_2 + \\ + \Sigma \nu' c_2') T^3 + \dots \text{ és}$$

$$\log K_p = -\frac{Q_0}{4\cdot571 T} + \frac{\Sigma \nu 3\cdot5}{1\cdot985} \log T + \frac{\Sigma \nu c_1 + \Sigma \nu' c_1'}{4\cdot571} T + \\ + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Sigma \nu c_2 + \Sigma \nu' c_2'}{4\cdot571} T^2 + \dots + \Sigma \nu C.$$

E kifejezés második és utolsó tagjában az összegezés csupán a kizárólagosan gázalakban jelenlévő anyagokra terjesztendő ki, tehát csak ezeknek chemiai állandóit kell ismernünk.

Ha a reakcióban szereplő anyagok fajhőit és azoknak a hőmérséklettől való függését nem ismerjük, vagy csupán tájékoztató számításoknál a fajhőket tartalmazó tagokat első megközelítés céljából egészen elhagyhatjuk; ilyenkor úgy homogen, mint heterogen rendszerekre nézve az egyensúlyt közelítőleg a következő egyenletből számíthatjuk ki:

$$\log K_p = -\frac{Q_p}{4\cdot57 T} + \Sigma \nu 1\cdot75 \log T + \Sigma \nu C,$$

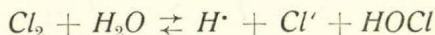
hol Q_p a közönséges hőmérsékletre és állandó nyomásra vonatkozó reakcióhő, az összegezés pedig a csupán gázállapotban jelenlévő com-

a kísérleti hibák határain belül megegyeznek. Minthogy továbbá a $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ reactioegyenletnek megfelelően $\Sigma \nu C = 2 \cdot 1\cdot6 + 2\cdot8 - 2 \cdot 3\cdot6 = -1\cdot2$, az állandó nyomásra vonatkozó egyensúlyi állandó értéke lesz

$$\log K_p = -\frac{113900}{4\cdot571 T} + 1\cdot75 \log T + \frac{2\cdot2 \cdot 10^{-3}}{4\cdot571} T - \frac{1}{2} \cdot \frac{1\cdot1 \cdot 10^{-6}}{4\cdot571} T^2 - \\ - \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot 10^{-11}}{4\cdot571} T^3 - \frac{1}{4} \cdot \frac{7\cdot6 \cdot 10^{-14}}{4\cdot571} T^4 + \frac{1}{5} \cdot \frac{3\cdot7 \cdot 10^{-17}}{4\cdot571} T^5 - 1\cdot2.$$

ponensekre kiterjesztendő. Ezen egyenlet csak a reakcióhő és a kémiai állandók ismeretét tételezi fel. Ha az utóbbiak sem minden reakciócomponensre ismeretesek, akkor azokat vagy a fentebb közölt táblázatban az illető reakciócomponenshez legközelebb álló vegyületek állandóinak értéke alapján becsüljük, vagy értéküket durva megközelítéssel 3-nak fogadjuk el.¹

Egyensúlyok kísérleti meghatározása. Folyékony rendszerek. A kísérletileg megoldandó feladat, minthogy a kiindulási anyagok kezdeti koncentrációi rendszerint ismeretesek és az átváltozó és a keletkező anyagok mennyiségei a reakcióegyenlet által megszabott stöchiometriai vonatkozásban állnak egymással, többnyire abban áll, hogy egyetlen anyagnak, és csak, ha több reakcióegyenletnek megfelelő simultán egyensúlyok állanak fenn, esetleg több anyagnak egyensúlyi koncentrációját kell meghatározni. Így például a chlor hydrolysisének egyensúlya a



reakcióegyenletnek megfelelően a Cl_2 , a H^\cdot és Cl' ionok és a HOCl koncentrációjától függ.² Ha a Cl_2 ismert kezdeti koncentrációját, mely egyúttal a jodometriásan titrálható összes chlor mennyiségének is felel meg, a -val jelöljük és ha a hydrolysis folytán x mol Cl_2 alakult át a reakciótermékekké, akkor az egyensúlyi koncentrációk

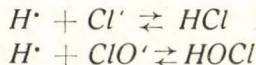
$$C_{\text{Cl}_2} = a - x \text{ és } C_{\text{H}^\cdot} = C_{\text{Cl}'} = C_{\text{HOCl}} = x,$$

úgy hogy az egyensúlyi állandó

$$\frac{C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{H}^\cdot} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot C_{\text{HOCl}}} = \frac{a - x}{x^3} = K;$$

az egyensúlyi állandó kiszámítására ebben az esetben egyetlen reakciócomponens egyensúlyi koncentrációjának a meghatározása elegendő.

A közölt számítás azon feltevésen alapszik, hogy a chlor hydrolysisekor keletkezett sósav teljesen disszociált állapotban, a hypochlorosav pedig disszociátlanul van az oldatban. E feltevés gyakorlati szempontból jogosult, de elvileg nem szigorú, mert a fenti reakcióegyenlettel kifejezett egyensúly mellett egyidejűleg a következő két disszociáció-egyensúly

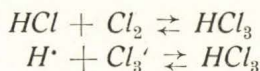


és töményebb oldatban még a

¹ A kémiai állandók közelítő kiszámítására alkalmas képleteket, továbbá a közölt egyenletek számos gyakorlati alkalmazását l. a Nernst-féle tételt tárgyaló idézett munkákban.

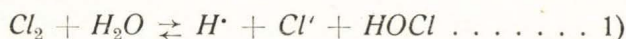
² A víz koncentrációját híg vizes oldatokban végbemenő reakciónál állandónak tekinthetjük, mert a reakció folyamán beálló változása összes koncentrációjához képest elhanyagolható.

és a



egyensúlyok is állanak fönn.

Az eljárás ismertetése czéljából bemutatjuk a számítás menetét arra az esetre is, ha az említett simultan egyensúlyokat is figyelembe kellene venni. Ha úgy, mint előbb, a Cl_2 kezdeti koncentrációja a , a többi anyagoké zérus, akkor a



egyensúly egyedüli fennállása esetén az egyensúlyi koncentrációk az alábbi táblázatban 1) alatt felsoroltak volnának. A



egyensúly következtében a $HOCl$ egy része (y mol) ionjaira disszociál; a két egyensúly egyidejű fennállásakor tehát az egyensúlyi koncentrációkat a táblázat 2-ik sora adja meg. A



reakcióegyenlet értelmében a H^* és a Cl' ionok egy részéből (z molból) ugyanannyi mol HCl keletkezik, ezen egyensúly figyelembe vételekor tehát a koncentrációk a táblázat 3-ik sorának felelnek meg. A



egyensúly következtében a keletkezett sósav egy része (u mol) és ugyanannyi Cl_2 eltűnik (4-ik sor) és végül a



egyensúly folytán a keletkezett HCl_3 is részben eltűnik ugyanannyi (v mol) H^* és Cl_3' ion keletkezése közben (5-ik sor). Az 5-ik sor megadja az 5 egyensúly egyidejű fennállásakor érvényes egyensúlyi koncentrációkat.

Cl_2	H^*	Cl'	$HOCl$	OCl'	HCl	HCl_3	Cl_3'
1. $a - x$	x	x	x	0	0	0	0
2. $a - x$	$x + y$	x	$x - y$	y	0	0	0
3. $a - x$	$x + y - z$	$x - z$	$x - y$	y	z	0	0
4. $a - x - u$	$x + y - z$	$x - z$	$x - y$	y	$z - u$	u	0
5. $a - x - u$	$x + y - z + v$	$x - z$	$x - y$	y	$z - u$	$u - v$	v

Az 5 simultan egyensúlynak megfelelő egyensúlyi állandók¹ ennél fogva

$$K_1 = \frac{a - x - u}{(x + y - z + v)(x - z)(x - y)}$$

¹ A sósav és valószínűleg additíós terméke, a HCl_3 is erős savak lévén, a tömeghatás törvényének nem tesznek eleget, ezért a K_3 és a K_5 helyett megfelelő tapasztalati függvényeket, pl. $\frac{C_{H^*} \cdot C_{Cl'}}{C_{HCl}} = K_3$ helyett a $\frac{C_{H^*}^{3/2} \cdot C_{Cl'}^{3/2}}{C_{HCl}^2} = K_3$ kifejezést [Van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chemie 18, 300 (1895)] kellene alkalmazni.

$$K_2 = \frac{(x + y - z + v)y}{x - y}$$

$$K_3 = \frac{(x + y - z + v)(x - z)}{z - u}$$

$$K_4 = \frac{(z - u)(a - x - u)}{u - v}$$

$$K_5 = \frac{(x + y - z + v)v}{u - v}$$

Ezen 5 egyenletben 5 ismeretlen egyensúlyi koncentráció és 5 egyensúlyi állandó szerepel. Ha az utóbbiakat K_1 kivételével mind ismerjük, akkor, úgy mint az előbb tárgyalt egyszerűbb esetben, egyetlen reakciócomponens egyensúlyi koncentrációjának meghatározása elegendő K_1 értékének kiszámításához. Minden ismeretlen K érték egy újabb reakciócomponens egyensúlyi koncentrációjának meghatározását teszi szükségessé.

Ha a sósav és a hypochlorosav kezdeti koncentrációja nem zérus, hanem b , illetőleg c , akkor a levezetett képletek csak annyiban módosulnak, hogy a H^+ ion egyensúlyi koncentrációja $b + x + y - z + v$ -vel, a Cl^- ioné $b + x - z$ -vel és a $HOCl$ -é $c + x - y$ -vel fejezendő ki.

Valamely reakciócomponens egyensúlyi koncentrációját kémiai, vagy fizikai úton határozhatjuk meg. A kémiai eljárást rendszerint csak lassú lefolyású reakciók vizsgálatakor alkalmazhatjuk, melyeknél az egyensúly a meghatározás közben el nem toródik. Így az aethylalkohol és az eczetsav közönséges hőmérsékleten csak igen lassan változnak át aethylacetáttá és vízzé, magasabb hőmérsékleten ellenben az egyensúly aránylag gyorsan következik be. Minthogy a folyamat elenyésző reakcióhőjénél fogva az egyensúly a hőmérséklettől független, annak bekövetkezését a reakcióelegynek beforrasztott csőben való melegítése útján siettetjük, majd lehűtés után egyik reakciócomponens koncentrációját, pl. legkényelmesebben az eczetsavét lúggal való titrálás útján meghatározzuk.

Gyors lefolyású reakciók vizsgálatakor fizikai módszerekhez kell folyamodnunk, melyek a koncentráció meghatározását lehetővé teszik a nélkül, hogy az az észlelés közben megváltoznék. E módszerek a szerint, a mint a meghatározás alapja egy csak a meghatározandó komponensre jellemző specifikus sajátság, vagy olyan általános fizikai sajátságok, melyek csupán számértékben különböznek a meghatározandó és a többi komponensnél, közvetlenül, vagy közvetve adják meg a keresett koncentrációt. Az első csoporthoz tartozó sajátság lehet a szín, az optikai forgatóképesség, némely esetben az elektromos vezetőképesség is, mint elektrolitek disszociációegyensúlyának, vagy olyan egyensúlyok tanulmányozásakor, melyekben egy elektrolyt mellett csupán nemelektro-

lytek szerepelnek, mint például a chlor hydrolysisének említett példájában is. Ugyanezen és számos más esetben egyik reactiócomponens koncentrációjának meghatározására a megoszlási egyensúly elvét is felhasználhatjuk. Ha ugyanis az illető reactiócomponens egy a reakcióközeggel nem elegyedő oldószerben oldható, a többi anyag ellenben nem és ha a megoszlási együttható (132. lap) értékét ismerjük, akkor az egyik phasis koncentrációjának értékéből a másik phasis koncentrációjára következtethetünk. A chlor hydrolysisének egyensúlyában szereplő anyagok közül pl. CCl_4 -ban csak a chlor oldódik; ha tehát a vizes oldatot CCl_4 -dal összerázzuk és a CCl_4 -os oldatban a chlor koncentrációját meghatározzuk, akkor ebből a vízben oldott Cl_2 koncentrációját is kiszámíthatjuk. Ismertté tehetjük egy reactiócomponens koncentrációját azáltal is, hogy azt fölös mennyiségben alkalmazván, az oldatot vele telítjük. Egyes ionok koncentrációját katalysisen alapuló módszerekkel, pl. a H^+ , vagy OH^- ionokét, vagy koncentrációs elemek segítségével határozhatjuk meg. Általános physikai sajátságokból, mint például az oldat fagyáspontjából, sűrűségéből, fénytörőképességéből stb. csak közvetve következtethetünk az egyensúlyra, ha azoknak értéke a kezdeti és a végső rendszerre nézve különböző.

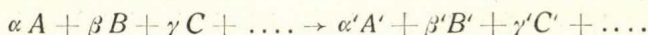
Gázalakú rendszerek. A gázreactiók kísérleti tanulmányozásakor, noha a folyékony rendszerek vizsgálatakor követett elvek általánosságban ezeknél is irányadók, sok esetben különleges eljárásokat kell alkalmaznunk. Olyan reactióknál, melyek, mint a legtöbb dissociáció folyamat, a molekulaszám megváltozásával járnak, állandó nyomáson a sűrűség, állandó térfogat esetén a nyomás változik meg a reakció lefolyásakor. Ha ilyenkor a sűrűség, illetőleg a nyomás értékét olyan hőmérsékleten, melyen a reakció egyik irányban teljes, ismerjük, akkor a teljes reakciónak megfelelő értéket más hőmérsékletre is kiszámíthatjuk s ha ezt a számított értéket az illető hőmérsékleten kísérletileg találttal összehasonlítjuk, akkor az eltérésből az egyensúlyt kiszámíthatjuk. Ezen eljárás csak olyan egyensúlyok esetében ad megbízható eredményt, melyek egyik irányban túlságosan eltolódva nincsenek. A sűrűség és a nyomás meghatározására alkalmas módszereket a 68—76. és az 50—53. lapon irtuk le.

A gázreactiók kísérleti tanulmányát újabban különösen Nernst, Haber, Bodenstein és tanítványaik új módszerek kidolgozásával fejlesztették és ezeket számos egyensúly meghatározására alkalmazták. Így olyan gázreactióknál, melyek csak magas hőmérsékleten gyors lefolyásúak, az áramlási módszert alkalmazhatjuk, mely azon alapszik, hogy a kísérleti hőmérsékleten tartott, esetleg katalysatort is tartalmazó edényen átvezetett gázt oly gyorsan hűtjük le elenyésző reactiósebességnek megfelelő hőmérsékletre, hogy az egyensúly eközben el ne tolódhassék.

Igen magas hőmérsékleten beálló egyensúlyok tanulmányozására az explosiós módszer alkalmas, melynél az explosiókor észlelt maximális nyomásból következtetünk az egyensúlyra. Olyan gázreakcióknál, melyeknek egyik reactiócomponentse hydrogen, ennek partiális nyomását a hydrogenre permeabilis falú (platinából vagy palladiumból készült) edény segítségével mérhetjük. Minthogy ilyenmő vizsgálatokat csak az eredeti dolgozatok beható tanulmányozása alapján végezhetünk, a részletes ismertetéstől itt eltekintünk.¹

Heterogen rendszerek. Változó összetételű phasissal bíró heterogen rendszerek vizsgálati módszerei a homogen rendszereknel használatosakkal megegyeznek. Csupán változatlan összetételű phasisokból (szilárd phasisokból és ezeknek telített oldatából, vagy telített gőzéből) álló rendszerek egyensúlyát a phasisszabály alapján kell tanulmányoznunk; ezeknek néhány esetével a 104. lapon foglalkoztunk.

Chemiai kinetika. Alapfogalmak és általános tudnivalók. A chemiai változások időbeli lefolyását az átváltozó anyagok és a reactióközeg minőségén és a hőmérsékleten kívül az átváltozó anyagok concentrációjá szabja meg. Molekulakinetikai megfontolásokból következik, hogy abban az esetben, ha az



egyirányú reactio lefolyásához A, B, C stb. anyagok α, β, γ stb. számú molekulájának találkozása megkívánatik, az átváltozás sebessége — melynek mértékéül egyik reactiócomponentnek, pl. A -nak az időegységben bekövetkező concentrációsökkenése, vagyis $-\frac{d[A]}{dt}$ szolgálhat — ezen anyagok concentrációinak a megfelelő molekulaszámú hatványával arányos, azaz

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots$$

Nem teljes reactio esetén a visszaalakulás sebessége is figyelembe veendő; a reactio totális sebessége ebben az esetben

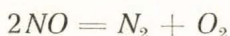
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots - k'[A']^{\alpha'} [B']^{\beta'} [C']^{\gamma'} \dots$$

A k , illetőleg k' *sebességi állandó* nem egyéb, mint a concentrációk egységének megfelelő reactiosebesség; értéke a fönt említett tényezőktől, továbbá sok esetben bizonyos, a reactioegyenletben nem szereplő anyagoknak, ú. n. katalysatoroknak a jelenlététől függ, melyek néha

¹ Bővebbet I. Nernst, Theor. Chemie; Jellinek, Phys. Chemie d. Gasreactionen; Stähler, Arbeitsmethoden, III., II. 1362; Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, 535. Ugyanitt folyékony rendszerek egyensúlyára vonatkozó irodalmi adatok is találhatóak.

már elenyésző koncentrációban is módosítják, többnyire gyorsítják a reactio lefolyását. A sebességi állandót e tényezők általános érvényű függvényeképpen előállítani ez ideig még nem sikerült.

Az $\alpha + \beta + \gamma + \dots$ összeget a reactio *rendszámának* nevezzük; aszerint, amint ez az összeg 1, 2, vagy n , első-, másod-, vagy n -edrendű, vagy mono-, bi-, n -molekulás reactiókat különböztetünk meg. A reactio rendszáma gyakran, sőt mondhatni, az esetek túlnyomó számában nem egyezik a bruttoeredményt feltüntető reactioegyenletből számítottal. Ennek az az oka, hogy a legtöbb reactio egymást követő szakaszokban megy végbe, melyek közül csak az egyik mérhető, lassú lefolyású, míg az azt követő, vagy megelőző szakaszok az előbbihez képest gyorsan folynak le.¹ Míg pl. a NO magas hőmérsékleten a



egyenletnek megfelelően a bimolekulás reactiókra érvényes

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k [NO]^2$$

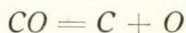
differenciálegyenlet által megszabott sebességgel bomlik,² addig a CO bomlása szénre és CO_2 -re nem a



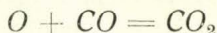
egyenletnek megfelelően a bimolekulás typus szerint, hanem a

$$-\frac{d[CO]}{dt} = k [CO]$$

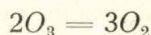
differenciálegyenlettel jellemzett monomolekulás typus szerint folyik le.³ A reactio sebességét meghatározó első szakaszban ugyanis a CO a



egyenlet szerint bomlik, mely reactiót aránylag gyors, a főreactio időbeli lefolyását nem módosító



folyamat követi. Az ozon bomlását a



stöchiometriai egyenlet fejezi ki; a reactio sebessége azonban nem a

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k [O_3]^2,$$

¹ A tömeghatás törvénye ilyen reactiók esetében is, ha azok egyensúlyhoz vezetnek, a bruttoegyenletnek megfelelő alakban érvényes. V. ö. Nernst, Theor. Chemie, 7. kiad., 596. l. és Jungius, Zeitschr. f. phys. Chemie 49, 368 (1904).

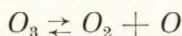
² Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chemie 49, 229 (1906).

³ Smits u. Wolff, Zeitschr. f. phys. Chemie 45, 199 (1903); Jungius, u. o. 49, 368 (1904).

hanem a

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

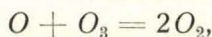
differentiálegyenletnek felel meg.¹ Ezen eredmény értelmezésére fel kell tennünk, hogy az ozon egy első reactioszakaszban megfordítható módon és nagy sebességgel



egyenlet szerint bomlik, úgy hogy a tömeghatás törvénye értelmében minden időpillanatban

$$[O_3] = K[O_2][O]$$

és a mérhető sebességgel a következő szakaszban lefolyó reactio



melynek sebessége

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1 [O][O_3],$$

vagy $[O]$ értékének az előbbi egyenletből való helyettesítése után

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_1}{K} \frac{[O_3]^2}{[O_2]} = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]}.$$

Ebben az esetben tehát a chemiai folyamat időbeli lefolyását a második reactioszakasz határozza meg.

A felsorolt néhány példából is kitűnik, hogy a chemiai reakciók mechanizmusának kutatásában a rendszám megállapításának mily fontos szerep jut. A feladat aránylag egyszerű, ha a reactio egyetlen szakaszban, vagy ha több olyan szakaszban folyik le, melyek közül csak az egyiknek mérhető, a többinek igen nagy reactiosebesség felel meg, behatóbb megfontolásokat igényel azonban akkor, ha több, nem nagyon különböző sebességgel lefolyó reactioszakasz követi egymást, vagy ha a főreactióval párhuzamosan melléreactiók is mennek végbe. A reactio időbeli lefolyását ilyen esetekben annyi simultan differentiálegyenlet határozza meg, ahány mérhető sebességgel lefolyó reactio szerepel a chemiai folyamatban. Az ilyen bonyolódottabb esetekben felmerülő nehézségek részletesebb tárgyalásába e helyen nem bocsátkozhatunk.²

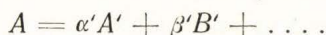
Hogy a kísérleti adatokból — egy, vagy több reactiocomponensnek vagy reactioterméknek különböző időpontokban mért koncentrációjából — az időbeli lefolyás törvényét levezethessük, a főntebb közölt differentiálegyenletek integrálegyenleteiből kell kiindulnunk és meg kell vizsgálnunk, hogy a kísérleti adatok az integrálegyenletek melyikének

¹ St. Jahn, Zeitschr. f. anorg. Chemie 48, 260 (1906).

² V. ö. Brunner, Zeitschr. f. phys. Chemie 52, 89 (1905) és Stähler, Arbeitsmethoden III, II., 1314.

tesznek eleget. A következőkben az egyszerűbb reactiotypusok integrálegyenletét közöljük; a reactiót minden esetben teljesnek tételezzük fel.

Monomolekulás reactiók esetében, melyek az



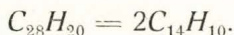
reactioegyenletnek megfelelően folynak le, $[A]_t$ -vel jelölve az átváltozó anyagnak t időben mért koncentrációját, $[A]_0$ -val a $t = 0$ időnek megfelelő kezdeti koncentrációt és $x = [A]_0 - [A]_t$ -vel a t idő alatt átváltozott molok számát, a reactiosebesség differentialegyenlete

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x),$$

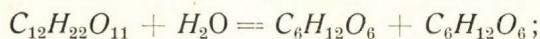
mely egyenlet integrálásakor adódik

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}.$$

A sebességi állandó értéke az időegységtől függ, de a koncentrációk abszolút értékétől, minthogy k kifejezésében csak azoknak viszonya szerepel, független. Ezért a koncentrációkat, ha meghatározásuk titrálás útján történt, közvetlenül a mérőoldat elfogyott cm^3 -einek számával helyettesíthetjük. Monomolekulás reactio pl. a dianthracen átváltozása anthracenné¹

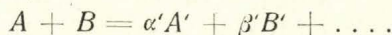


A monomolekulás typus szerint folyhatnak le magasabb rendű reactiók is, ha a reactióban szereplő anyagok egynek kivételével oly nagy koncentrációban vannak jelen, hogy a reactio folyamán beálló koncentrációváltozásukat koncentrációjuk abszolút értékéhez képest elhanyagolhatjuk. Pseudomonomolekulás reactio pl. a cukorinversio



az ilyen reactiók sebességi állandója tényezőként tartalmazza az állandóknak feltételezett koncentrációkat, a jelen esetben a vizét, továbbá függvénye lehet valamely a reactióban szereplő, a reactioegyenletben föl nem tüntetett katalysator, a cukorinversio esetében pl. a H^+ ionok koncentrációjának is.

A *bimolekulás* reactio általános esetében, mikor az



reactioegyenlet bal oldalán szereplő anyagok kezdeti koncentrációi, $[A]_0$ és $[B]_0$, különbözők, a sebesség differentialegyenlete

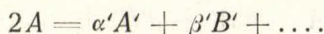
$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x),$$

integrálegyenlete pedig

¹ Luther u. Weigert, Zeitschr. f. phys. Chemie 51, 297 (1905).

$$k = \frac{1}{t([A]_0 - [B]_0)} \int \frac{([A]_0 - x) [B]_0}{([B]_0 - x) [A]_0} dx$$

Aequivalens kezdeti koncentrációk alkalmazásakor, valamint a



reactioegyenlet szerint lefolyó reakciók esetében

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)^2,$$

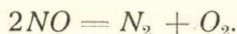
vagy integrálva

$$k = \frac{1}{[A]_0 t} \frac{x}{[A]_0 - x}.$$

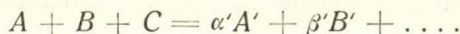
A bimolekulás reakciók sebességi állandójának értéke az időegységén kívül a concentratio egységétől is függ és pedig mindkettővel arányos. Bimolekulás reakciók pl. az esterek elbomlása lúgok hatására¹



vagy a NO bomlása magas hőmérsékleten²



A trimolekulás reactio általános egyenletéből



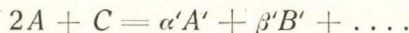
nem aequivalens kezdeti koncentrációk esetében következik

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)([C]_0 - x)$$

és

$$k = \frac{1}{t} \int \frac{\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x}\right)^{[B]_0 - [C]_0} \left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x}\right)^{[C]_0 - [A]_0} \left(\frac{[C]_0}{[C]_0 - x}\right)^{[A]_0 - [B]_0}}{([A]_0 - [B]_0)([B]_0 - [C]_0)([C]_0 - [A]_0)} dx.$$

Ha $[A]_0 = [B]_0$, valamint a



egyenlet szerint végbemenő reakciók esetében³

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)^2([C]_0 - x)$$

és integrálva

$$k = \frac{1}{t([C]_0 - [A]_0)^2} \left\{ \frac{([C]_0 - [A]_0)x}{[A]_0([A]_0 - x)} + \int \frac{[C]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([C]_0 - x)} dx \right\}.$$

¹ L. pl. Bugarszky István, Bölc. dokt. értekezés, Budapest, 1891, és Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 398 (1891).

² Jellinek, l. c.

³ A és C koncentrációjának változását utóbbi esetben csak akkor fejezhetjük ki a sebesség differentialegyenletében ugyanazon x változóval, ha a koncentrációkat egyenértékű mennyiségekre vonatkoztatjuk, azaz egységnyi koncentrációjának az olyan oldatot mondjuk, mely A-ból literenkint 2 mól, C-ből pedig 1 mól tartalmaz.

Aequivalens kezdeti koncentrációkat alkalmazva, mikor $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0$, valamint akkor, ha a reactio



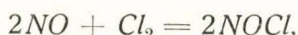
egyenlet szerint folyik le, a sebesség differenciálegyenlete

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)^3,$$

az integrálegyenlet pedig

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{([A]_0 - x)^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] = \frac{x(2[A]_0 - x)}{2t[A]_0^2([A]_0 - x)^2}.$$

A sebességi állandó értéke az időegységgel és a concentratio egységének négyzetével arányos. Trimolekulás reactiók pl. a *NOCl* képződése *NO*-ból és *Cl₂*-ből¹



a ferrichlorid hatása a stannochloridra²



és a cyamelid képződése cyansavból³



Trimolekulásnál magasabbrendű reactiókkal csak kivételesen találkozunk;⁴ a rendszámól a reactio mechanizmusára való következtetés ezeknél bizonytalanabb, mint az alacsonyabb rendszámúaknál.⁵

Az a körülmény egymagában, hogy a kísérleti adatok alapján az előzőekben felsorolt integrálegyenletek egyikéből számított *k* érték a reactio folyamán állandónak bizonyul, míg a más rendszámnak megfelelő integrálegyenletek növekedő vagy csökkenő *k* értékeket szolgáltatnak, különösen magasabb rendszámú reactióknál nem mindig feltétlenül bizonyító kriteriuma annak, hogy a rendszámot helyesen állapítottuk meg.⁶ Bizonytalan lehet az eredmény akkor is, ha a főreactiót zavaró mellékreactiók kísérik. Kétes esetekben a talált rendszámot a következő eljárásokkal ellenőrizhetjük.

Azon megfontolás alapján, hogy a zavaró hatások a reactio kezdeti szakában kisebbek, mint mikor a zavaró termékek már nagyobb mennyi-

¹ Kiss Árpád, Magy. Chemikusok Lapja 4, 79 (1913); Trautz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 88, 285 (1914).

² Noyes, Zeitschr. f. phys. Chemie 16, 546 (1895).

³ Van't Hoff, Vorlesungen ü. theor. u. phys. Chemie I, 194 (1898).

⁴ Judson és Walker, Journ. chem. soc. 73, 410 (1898); Luther és Mac Dougall, Zeitschr. f. phys. Chemie 62, 199 (1908).

⁵ V. ö. Brunner, Zeitschr. f. phys. Chemie 52, 94 (1905) és Trautz, Prakt. Einführung in die allg. Chemie 298 (1917).

⁶ L. pl. Just, Zeitschr. f. phys. Chemie 63, 513 (1908).

ségben képződtek, a kezdeti sebesség értékéből következtetünk a reactio rendszámára.¹ Eczélből a ható anyagok egyenértékű koncentrációiból indulunk ki; legyen ez egy esetben c_0 , másik esetben c_0' , az ezeknek megfelelő kezdeti sebességek pedig v_0 és v_0' , akkor n -edrendű reactio esetén

$$v_0 = kc_0^n$$

és

$$v_0' = kc_0'^n,$$

mely egyenletekből következik

$$\frac{v_0}{v_0'} = \left(\frac{c_0}{c_0'}\right)^n \quad \text{és} \quad n = \frac{\log v_0 - \log v_0'}{\log c_0 - \log c_0'}.$$

A kezdeti sebességet legczélszerűbben a concentratio és az idő közötti összefüggést feltüntető görbéből grafikai úton állapítjuk meg.

A kezdeti sebesség szabatos meghatározásában rejülő nehézséget elkerülhetjük, ha, ugyancsak egyenértékű koncentrációkból kiindulva, azt az időt határozzuk meg, mely alatt a ható anyagok concentratioja az eredeti értéknek bizonyos törtrészére, például felére csökken.² Így az $x = \frac{[A]_0}{2}$ értéknek a monomolekulás reactiók sebességének integrálegyenletébe való helyettesítésekor

$$t = \frac{1}{k} \ln 2,$$

monomolekulás reactióknál tehát ezen idő az átváltozó anyag kezdeti concentratiójától független. Bimolekulás reactióknál

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{[A]_0},$$

mely érték az átváltozó anyagok kezdeti concentratiójával fordítva arányos; trimolekulás reactióknál ezen idő

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2[A]_0^2}$$

a kezdeti concentratio négyzetével, n -edrendű reactióknál pedig annak $n-1$ -edik hatványával fordítva arányos. Ha tehát például c_0 kezdeti concentratiónál t idő, c_0' kezdeti concentratio alkalmazásakor pedig t' idő kívántatik meg ahhoz, hogy a ható anyagoknak ugyanaz a törtrésze átváltozzék, akkor n -edrendű reactio esetén

$$\frac{t}{t'} = \left(\frac{c_0'}{c_0}\right)^{n-1},$$

¹ Van't Hoff-Cohen, Studien z. chem. Dynamik 105 (1896); Nernst u. Hohmann, Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 352 (1833); Noyes, u. o. 18, 118 (1895); 19, 599 (1896).

² Noyes, Zeitschr. f. phys. Chemie 18, 120 (1895); 19, 593 (1896).

mely kifejezésből

$$n = 1 + \frac{\log t - \log t'}{\log c_0' - \log c_0}$$

A t időt, mely alatt a reactio a kívánt mértékben lefolyik, úgy mint előbb, czélszerűen grafikai úton határozzuk meg.

Olyan esetekben, mikor a reactióban több anyag vesz részt, a feladatot gyakran egyszerűsíthetjük azáltal, hogy a rendszámot az egyes reactiocomponensekre külön-külön állapítjuk meg.¹ Ha t. i. az összes reactiocomponenseket annak az egynek kivételével, melyre nézve a rendszámot megállapítani kívánjuk, oly nagy concentrációban alkalmazzuk, hogy ennek változása elhanyagolható, akkor az ismertett eljárások a kérdéses componensre érvényes rendszámot adják meg.

A hőmérséklet emelésekor a chemiai reactiók sebessége jelentékenyen, fokonkint rendszerint 10—20%-kal nő. A hőmérsékletnek a chemiai egyensúlyra gyakorolt befolyásából következik, hogy a sebességi állandó nagy megközelítéssel a hőmérsékletnek

$$\log k = -\frac{A}{T} + B + CT$$

alakú függvényeként állítható elő. Szűkebb hőmérsékleti közben és alacsonyabb hőmérsékleten a jobb oldal utolsó tagját, magasabb hőmérsékleten az első tagot gyakran el is hanyagolhatjuk.

Az előzőekben közölt megfontolások mind homogén rendszerben végbemenő reactiókra vonatkoznak. Heterogén rendszerben a chemiai változást diffúziós folyamatok kísérik s a mért sebesség számértékét és az időbeli lefolyás törvényét gyakran az utóbbiak szabják meg. A lehetséges esetek részletesebb elemzésével e helyen nem foglalkozhatunk.²

A reactiosebesség kísérleti meghatározása. A reactiosebesség mérésére csak olyan reactiók alkalmasak, melyek sem túlságosan gyorsan, sem túlságosan lassan folynak le,³ ezért a kísérleti körülményeket, első sorban a hőmérsékletet, továbbá a ható anyagok concentrációit úgy választjuk, hogy a sebesség értéke megfelelő legyen. Gondoskodunk, lehetőleg thermostat alkalmazásával, arról is, hogy a hőmérséklet a reactio egész lefolyása közben állandó maradjon; folyékony rendszerek vizsgálatakor az elegyítendő oldatokat a thermostatban előzetesen a kívánt hőmérsékletre melegítjük. Az időt vagy a reactio megindításának, pl. az elegyítésnek időpontjától, vagy czélszerűbben valamely reactiocomponens első meghatározásának időpontjától kezdve számítjuk. Ha ismert

¹ Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II. 2. 238. lap.

² L. pl. Eucken cikkét, Stähler, Arbeitsmethoden cz. munkájában III. II., 1384. lap.

³ Igen nagy sebességek mérésére egyes esetekben használható módszert írt le Eucken, Zeitschr. f. phys. Chemie 64, 562 (1908) és 71, 550 (1910).

kezdeti koncentrációkból indulunk ki, legtöbb esetben elegendő egyetlen anyag koncentrációját eleinte kisebb, majd nagyobb időközökben meghatározni. A meghatározásra vagy physikai, vagy analitikai módszert választunk aszerint, hogy az adott körülmények között melyik alkalmasabb. A meghatározásnak ugyanis pontosnak és gyorsnak kell lennie, hogy se a concentratio, se az idő meghatározásában a megengedhetőnél nagyobb hibát el ne kövessünk. E célzt legbiztosabban akkor érjük el, ha valamely eljárással a reakciót bármely pillanatban megállítani, vagy legalább annyira meglátni sikerül, hogy a meghatározás közben a mérési hibákat meghaladó további concentratioeltolódás nem következik be. Ilyen eljárás lehet például olyan reakciónál, melyek csak savanyú, vagy lúgos közegben gyors lefolyásúak, az oldat meglúgosítása vagy megsavanyítása, vagy az oldat hirtelen lehűtése, vagy egyik reactiocomponens kicsapása vagy nem reagáló vegyületté alakítása stb. Analitikai módszerül lehetőleg a titrálást választjuk. Ha a koncentrációt physikai eljárással határozzuk meg, az erre alkalmas sajátság megválasztásánál ugyanazon szempontokat kell figyelembe vennünk, melyekről már a chemiai egyensúly fejezetében (362. lap) megemlékeztünk. Így a gázreakciók lefolyását, ha azok a molekulaszám megváltozásával járnak, legkényelmesebben a nyomás változásának megfigyelése útján követjük. Magas hőmérsékleten végbemenő gázreakciókat az áramlási módszerrel tanulmányozhatunk, melynek lényege abban áll, hogy a vizsgálandó gázt ismert sebességgel ismert térfogatú, a kísérleti hőmérsékletre hevített edényen vezetjük át, capilláris be- és kivezető cső alkalmazásával gondoskodván arról, hogy a hevítés időtartama élesen határolt és a kilépő gáz lehülése oly gyors legyen, hogy a reactio a kilépés pillanatában megállítsassék. Az átáramolt gáz összetételét analitikai úton, vagy a molekulaszám megváltozásával járó reakciók esetében annak térfogatából állapíthatjuk meg.¹

A gázreakciónál igen sokszor zavar az a körülmény, hogy a reactioedény fala katalyzáló hatást gyakorol, sőt előfordulhat, hogy a reactio mérhető sebességgel csak az adsorbeált gázrétegben megy végbe. Az edény falától származó zavaró hatásokat arról ismerhetjük fel, hogy a reactio sebessége az edény alakjától, illetőleg térfogatának és felületének viszonyától, valamint az edény anyagától függ; sok esetben ugyanazon edényben is a sebesség értéke különbözőnek adódik aszerint, amint új, vagy már többször használt edényben folyik le a reactio. Ilyenmő zavaró hatások fennállásakor a mért sebesség chemiai és diffusiós folyamatok sebességének eredője, vagy tisztán diffusiós folyamatok sebessége is lehet; utóbbi esetben magasabbrendű reactio is a mono-

¹ V. ö. Bodenstein és Wolgast, *Zeitschr. f. phys. Chemie* 61, 422 (1908); Bodenstein és Dunant, u. o. 61, 437 (1908).

molekulás typos szerint folyhat le és hőmérsékleti coefficiense a chemiai folyamatokéhoz képest kicsiny értékű. Sok gázreakciónál a vízgőznek már csekély nyomai is jelentékeny katalyzáló hatást gyakorolnak. Mindeme hibaforrások gázok vizsgálatakor gondosan figyelembe veendőek.

A chemiai statikában és kinetikában használatos eljárásokat e fejezetben csak általánosságban jellemeztük, mert a physikai chemia e körébe tartozó vizsgálatok csak behatóbb forrástanulmányokkal kapcsolatosan járhatnak sikerrel és gyakorlati példákon való, csak némileg is kimerítő ismertetésük e munka célját és keretét meghaladná.¹ Mint kezdők által physikai-chemiai practicumban is könnyen tanulmányozható reactiót csupán a *czukorinversiót* és az *estereknek lúgoktól való bomlását* írjuk le röviden.

A *czukorinversio* időbeli lefolyását a nádczukor azon sajátága alapján követhetjük, hogy optikai forgatóképessége a hydrolysiscekor keletkező invertczukorétól eltérő és hogy az oldat forgatóképessége mindkét czukor koncentrációjával arányos. Ha tehát a nádczukor eredeti, a $t = 0$ időnek megfelelő koncentrációját $[A]_0$ -val és forgatóképességét $+\alpha_0$ -val jelöljük, a teljes inversio után pedig a forgatóképesség $-\alpha'_0$ (a nádczukor jobbra, az invertczukor balra forgat), akkor $[A]_0$ mol nádczukor átváltozásának a forgatóképességnek $\alpha_0 - (-\alpha'_0) = \alpha_0 + \alpha'_0$ -val való változása felel meg. Ha t idő alatt a nádczukornak x molja változott át és a t időpontban észlelt forgatóképesség α , akkor x mol nádczukor inversiójaker a forgatóképesség változása $\alpha_0 - \alpha$, úgy hogy a concentratio változásának és a forgatóképesség változásának arányosságából következik

$$\frac{[A]_0}{x} = \frac{\alpha_0 + \alpha'_0}{\alpha_0 - \alpha}.$$

Minthogy továbbá az inversio sebességi állandója

$$k = \frac{1}{t} l \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$$

és az előbbi egyenletből

$$\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = \frac{\alpha_0 + \alpha'_0}{\alpha_0 - \alpha},$$

ez érték helyettesítésekor adódik

$$k = \frac{1}{t} l \frac{\alpha_0 + \alpha'_0}{\alpha_0 - \alpha}.$$

A sebességi állandó meghatározására tehát csak a $t = 0$ időnek (α_0), a t időnek (α) és a teljes inversiónak megfelelő forgatóképességet (α'_0) kell észlelnünk.

A nádczukorból körülbelül 20%-os oldatot készítünk, melyet megszűrünk és a thermostatban a kísérleti hőmérsékletre melegítünk; egy-

¹ Bővebb irodalmi adatok találhatóak a 364. lapon idézett szakmunkákban.

idejűleg a thermostatba helyezük előmelegítés céljából a katalysatorul használandó savakat, pl. 2 n. sósavat, 2 n. kénsavat és a cukoroldat hígítására szánt tiszta vizet is. A forgatóképességet szabályozható hőmérsékletű polarizáló csőben (196. lap, 100. rajz) mérjük, melynek köpenyén Luther-féle szivattyú segítségével a thermostat vizét áramoltatjuk át. A vizsgálandó reactioelegyet előzetesen a thermostatba helyezett száraz kis lombikban állítjuk elő. Eczélből abba pipettával 10 cm^3 cukoroldatot mérünk és az oldathoz bő nyílású pipetából ugyanannyi savat folytatunk, majd az egészet gyorsan összerázzuk. Az időszámítás kezdőpontjául ($t = 0$) azt a pillanatot választjuk, mikor a savoldat fele a pipetából a cukoroldatba folyt. Nyomban az elegyítés után a folyadékot a polarizáló csőbe öntjük és eleinte sűrűbben, majd ritkábban, pl. 10, 20, 40, 80, 130 stb. perczzel az elegyítés után a forgatóképességet észleljük. Az első észleléseket a forgatóképesség gyors változása miatt célszerűen úgy végezzük, hogy az analysatort a látótér egyenlő megvilágításának megfelelő értékén túl forgatjuk, majd, miután azt az időpontot megállapítottuk, melyben a látótér részeinek megvilágítása egyenlővé vált, az előre beállított forgásszöveget pontosan leolvassuk. A teljes inversiónak megfelelő forgatóképességet célszerűen a kísérleti hőmérsékleten tartott oldatnak 2—3 napi állása után, vagy, ha ez nehézségekbe ütköznék, a reactioelegynek lazán bedugaszolt lombikban fél óráig 80° -ra való melegítése és lehütése után határozzuk meg.¹ A forgatóképesség kezdeti értékének meghatározása céljából a cukoroldat 10 cm^3 -ét ugyanannyi vízzel elegyítjük és az elegy forgatóképességét észleljük.

A sebességi állandó kiszámításakor a természetes logaritmus helyett a Brigg-félet használhatjuk. A talált állandók középértékéből a természetes logaritmusnak megfelelő k értéket 2.303-del való szorzás útján kapjuk meg.

Aethylacetat és lúg egymásra hatásának sebessége. E reactio töményebb oldatban kényelmetlenül gyors lefolyású, ezért körülbelül $1/40$ n. lúgból és $1/60$ n. aethylacetatoldatból indulunk ki. A lúgnak carbonattól mentesnek kell lennie; ha carbonatot tartalmazna, addig csepegtetünk hozzá tömény barytvizet, míg ennek egy további cseppje már csapadékot nem idéz elő. A csapadék leülepedése után a folyadék tisztáját bürettával felszerelt palaczkba öntjük, a bürettát pedig natronmeszes

¹ Monomolekulás reakciónál ahhoz, hogy az anyag fele átváltozzék, $t = \frac{12}{k}$ idő kivántatik meg (370. lap), ennél 10-szer nagyobb idő lefolyása után a reakciót gyakorlati szempontból teljesnek tekinthetjük; $t = \frac{10 \cdot 12}{k}$ értéknek a $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$ egyenletbe való helyettesítésekor ugyanis $[A]_0 - x = \frac{[A]_0}{2^{10}} = \frac{[A]_0}{1024}$.

csővel védjük a levegő széndioxidjától. A lúg titerjét $1/20 n$. sósavval állítjuk be, melyet egyúttal az alább leírandó módon a reactio megállítására is használunk. Az aethylacetatoldatot $1.47 g$ tiszta, semleges aethylacetatnak 1 literre való oldása útján készítjük. A lúgból pontosan $250 cm^3$ -t félliteres lombikba, az aethylacetatoldatból ugyanannyit $250 cm^3$ -es lombikba mérünk és mindkettőt előmelegítés céljából a thermostatba helyezük. Egyidejűleg a $1/20 n$. sósavból $15 cm^3$ -es részleteket körülbelül $200 cm^3$ -es lombikokba mérünk és azokat jégbe helyezük. A reactio megindítására az aethylacetatoldatot lehetőleg gyorsan és teljesen a félliteres lombikban levő lúgba öntjük, összerázzuk és az elegyítés időpontját ($t=0$) feljegyezzük. Az első titrálást mintegy 3 , a következőket $8, 16, 30, 50$ stb. percczel az elegyítés után végezzük oly módon, hogy bő nyílású pipettával $50 cm^3$ -t kiveszünk a reactioelegyből és azt lehetőleg gyorsan a jégbe hűtött sósavba folytatjuk.¹ A reactio megállításának időpontjául azt a pillanatot számítjuk, mikor a folyadék a pipettából félig kifolyt. Az elegyet, phenolphthaleint használva indicatorul, nyomban a $1/40 n$. lúggal megtitráljuk és az elhasznált lúgmennyiségnek és a reactioelegyben eredetileg foglalt $25 cm^3$ lúgnak az összegéből, miután azt a lúgtiter alapján $1/20 n$. oldatra átszámítottuk, a hozzáadott $1/20 n$. sósav $15 cm^3$ -ét levonva, a különbség a t idő alatt átalakult ester-, illetőleg lúgmennyiségnek (x) felel meg. A reactioelegy $50 cm^3$ -ében foglalt $25 cm^3$ lúg, $1/20 n$. oldatra átszámítva, megadja a $[B]_0$ értékét. Az aethylacetat eredeti koncentrációjának ($[A]_0$) meghatározására a reactioelegy $50 cm^3$ -ét jól záró üveg dugós üvegben negyedóránál vízfürdőn melegítjük, majd lehülés után — miután meggyőződünk, hogy a folyadéknak aethylacetatszaga már nincsen — $15 cm^3$ $1/20 n$. sósavat hozzáadva, az oldatot lúggal megtitráljuk és a számítást is az előbb leírt módon végezzük.²

A sebességi állandót a

$$k = \frac{1}{t([A]_0 - [B]_0)} \log \frac{([A]_0 - x)[B]_0}{([B]_0 - x)[A]_0}$$

képletből számítjuk ki. Hogy a talált állandók középértékéből k abszolút értékét megkaphassuk, 2.303 -del való szorzás útján a természetes logaritmusra kell áttérnünk és figyelembe kell vennünk, hogy a bimolekulás reactiók sebességi állandójának értéke a választott koncentratioegységtől is függ. Ha utóbbinak a mol/liter -t választjuk, akkor, minthogy k kiszámí-

¹ Aethylacetat savanyú oldatban, különösen a közönségesnél alacsonyabb hőmérsékleten, igen lassan bomlik.

² Ha a reactioelegy készítésekor nem a lúgból, hanem az aethylacetatból az egyenértékűnél nagyobb mennyiséget alkalmaztunk, akkor az eljárás csak annyiban módosul, hogy az aethylacetat kezdeti koncentrációjának meghatározásakor a reactioelegyet az aethylacetat teljes elbontása céljából ismert lúgfölösleggel melegítjük.

tásánál az 50 cm^3 reactioelegyben foglalt anyagmennyiséget $1/20$ millimolokban, az 1 cm^3 -ben foglaltat tehát $1/1000$ millimolokban, az 1 literben foglaltat pedig $1/1000$ molokban fejeztük ki, a mol/liter koncentracióegységnek 1000-szer nagyobb k érték felel meg.

BETŰRENDES TÁRGYMUTATÓ.

- A**bsolut elektromágneses egységek 216
— mértékrendszer 77
Absorptioefficiens 120
— képesség 198
— meter, **Winkler**-féle 123
— spektrum 189
Accumulator 218
Adiabatikus calorimeter 165
Aequivalens vezetőképesség 328, 334
Aethylacetat és lúg egymásra hatásának sebessége 374
Amalgamálás 223
A m i c i-féle hasáb 182
Ampère 215
— -féle szabály 215
— meter 239
— meter ellenállásának meghatározása 316
— meter osztályzatának hitelesítése 273
Amylacetatlámpa, **H e f n e r**-féle 202
Analysator 191
Analytikai mérleg 8
Araeometer 64
Áramforrás 213, 218
— intenzitás 215
— mérők 230
— sűrűség-potentialgörbe 276
— szabályozó 46
Atmosferaera 49
Áttétel 40
Átváltozás hőmérséklete 104
Átviteli szám 337
Ballasztellenállás 228
Barometer 54
— állás reductiója 56
Bázis titrálása vezetőképesség mérése alapján 333
B e c k m a n n-féle hőmérő 82, 86
Belső párolgáshő 160
— sűrűlódás 133
B e r t h e l o t-M a h l e r-féle bomba 164
Bomlásfeszültség 277
Büretta calibrálása 26
Calibrálás, bürettáé 26
— edényeké 24, 27
— mérődróté 295, 296
— mérőlombiké 25
— súlysorozaté 12
Caloria 141
— értéke joule-okban 217
— munkaegyenértéke 141
Calorifer 155
Calorimeter, adiabatikus 165
Calorimetriás mérések 141
Capacitás, condensatoré 226, 343
— ellenállásedényé 320
— meghatározására alkalmas oldatok 323
— vezetőé 226, 324
Capilláris állandó 101
— cső keresztmetszetének meghatározása 28
— depressio 98
— elektrometer 244
Centrifugális szivattyú 39, 43
CGS rendszer 77
C h a p e r o n-féle tekerceselés 227
Chemiai állandók 358
— kinetika 364
— statika 350
C l a r k-féle normal elem 222
C l a u s i u s-C l a p e y r o n egyenlete 163
Commutator 223

- Compensatiós módszer 268, 309
 Compensator 272
 Compenzáló készülék, Wils more-féle 272
 Concentrációs elem 254
 Condensator 211, 226, 343
 — capacitása 226, 343
 — energiatartalma 212
 Condenzált rendszer 105
 Convergentia hőmérséklete 87
 Coulomb 215
 Coulometer 240
 Csavar 23
 Csillapodó lengések észlelése 2
 Cupron-elem 219
 Cukorinversio 373
Dalton törvénye 120, 131
 Depolarisator 250
 Dielektromos állandó 342
 — — meghatározása 345
 — — számértéke, különböző anyagoké 350
 Diffusio 135
 — állandó 136
 — — elektrolyteké 141
 Dilatometer 109
 Dimensio 77
 Dispersio 177, 182
 Dissociatio állandó, complex ionoké 255
 — — elektrolyteké 329
 — — vízgőzé 353, 358
 — foka, elektrolyteké 327
 Donna n-féle kolorimeter 206
 Duboscq-féle — 205
 Dugaszcondensator az ellenállásminimum javítására 325
 Dugók paraffinozása 326
 Dyne 77
Edény calibrálása 24
 — kigőzölése 326
 Effectus 217
 Égéshő 164
 Egyensúlyi állandó 350
 — — és reakcióhő 351
 — — kiszámítása Nernst hőtétele alapján 358
 Egyensúlyok kísérleti meghatározása 360
 Elágazó vezeték ellenállása 216
 Elegítéshő 157
 Elektrodfolyamat 247
 Elektrod, másodfajú 250
 — megfordítható 249
 Elektrodok előállítása 263
 Elektrodpotential 247, 257
 Elektrolyt dissociatioállandójának meghatározása 329
 — dissociatiofokának meghatározása 327
 Elektrometer 242
 Elektromos áram 213
 Elektromos mérések 211
 Elektromosság elektrostatikai és elektromágneses egysége 343
 Elektromotor fordulatszámának csökkentése 119
 Elektromotoros erő 214, 246
 — — és egyensúlyi állandó 248
 — — és reakcióhő 257
 — — mérése 243, 268
 Ellenállás 215, 289
 — edény capacitása 320
 — — capacitásának meghatározására alkalmas oldatok 323
 — edények 321
 — elágazó vezetőké 216
 — hőmérő 312
 — kemencze 43
 — meghatározása 289
 — — elektrolyteké 316
 — — fémeké 291
 — — galvánelemé 333
 — — galvanometeré, ampèremeteré, voltmeteré 316
 Ellenállás, manganin-, platina-, platina-iridium-dróté 296, rézdróté 294
 Ellenállások 222
 Elnyelő képesség 198
 Emissio-képesség 198
 E ö t v ö s törvénye 96
 Erg 77
 Érzékenység, mérlegé 9
 Észlelési hibák 6
 Etalon 1
 Extinctioefficiens 209
 Extrapolatio 131
 Ezüst-coulometer 240
Fagyáspontcsökkenés meghatározása 82
 — törvénye 80
 Fajhő, állandó térfogatra vonatkozó 152
 — — nyomásra — 152

- Fajhő, gázoké 153
 — higanyé 155
 — közepes 152, 352
 — különböző anyagoké 145
 — meghatározása 153
 — valódi 152, 352
- Fajlagos ellenállás 289
 — forgatóképesség 197
 — vezetőképesség 289
- Fajsúly 57
- Farad 344
- Fekete sugárzás 199
 — test 198
- Félműanyagok 192
- Felületi feszültség 96
 — — mérése 98
- Fényabsorpció 204
- Fény sugárzása 198
- Fényszűrő 194
- Fény törése 197
- Feszültségesés 213
- Feszültségkülönbség 212, 246
 — mérése 243, 268
- Feszültségmérők 242
- Feszültség szabályozó 48
- Fick törvénye 136, 137
- Folyadék hőmérők 30
- Folyadékoszlop nyomásának hőmérsékleti redukciója 50
- Folyadékpotencialok 262
 — kiküszöbölése 263
- Fonálhőmérő 33
- Fonálkereszt 19
- Forgatóképesség 196
- Forráspont 110
- Forráspontemelkedés meghatározása 92
 — törvénye 91
- Forráspont meghatározása 114
- Forráspontok táblázata 35, 37
- Forráspont redukciója normális nyomásra 115
- Fraunhofer-féle vonalak hullámhossza 172, 173
- Galván-elem belső ellenállásának meghatározása 333
 — — megfordítható 249
- Galvanometer, Deprez-d'Arsonval-rendszerű 234
 — ellenállásának meghatározása 316
 — érzékenységének meghatározása 238
- Galvanometer érzékenysége, lengő tekercsűé 234
 — — túl galvanometeré 232
 — lengő mágnesű 230
 — mutató 239
- Galvanoskóp 239
- Gauss-féle kettős súlymérés 12
- Gázállandó számértéke 77, 249
- Gázinterferometer 185
- Gáztörvény 65
- Geissler-cső 173, 177
- Gömb kapacitása 343, 344
- Gőznyomás 110
 — meghatározása 111, 120
- Grafitellenállás 229
- Hajszálcső keresztmetszetének meghatározása 28
- Határáram 276
- Hefner-féle amylacetat-lámpa 202
- Hegesztés 266
- Hektowatt 217
 — óra 217
- Helyettesítő súlymérés 12
- Henry törvénye 120, 132
 — Dalton törvénye 121
- Higanyfonál-correctio 32
- Higany kiterjedési együtthatója 50
- Higanymeniscus leolvasása 28
- Higitáshő 157
- Hittorff módszere 335
- van't Hoff törvénye 79
- Holborn-Kurlbaum-féle pyrometer 204
- Holt menet 24
- Homogen fény 173
- Hosszúságmérés 18
- Hőcapacitás 144
 — oldatoké 144
- Hőmérő, Beckmann-féle 82, 86
 — osztályzatának ellenőrzése 34
- Hőmérséklet 29
 — mérése, ellenálláshőmérővel 310
 — — thermoelemmel 282
 — szabályozása 36
- Hőmérséklet szabályozó 40, 45, 48
- Hullámhossz meghatározása 189
- Húros inductorium, Nernst-féle 319
- Hüfner-féle spektrophotometer 210
- Hydrogen-elektrod 264
 — fejlesztő, elektrolytos 89

- Hydrogen-hőmérő 30
 Interferometer 184
 Interpolatio 128
 Interpolatiós képlet 131
 Ionmozgékonyosság 334
 Izzólámpaellenállás 230
 Jégcalorimeter 168
 Jenai hőmérőüveg 32
 Joule 217
 Joule-féle hő 213
 — hőegyenértéke 217
 — munkaegyenértéke 217
 — törvénye 217
 Kalomelektrod előállítása 263
 — potenciálja 260
 Kapcsolók 222
 Kapocsfeszültség 214
 Kathetometer 20
 Kavarók 39, 119
 Készülék kén és magasabb forráspontú
 anyagok forráspontjának mérésére
 286
 — víz forráspontjának mérésére 34
 Kirchhoff törvénye 198
 Kiterjedési együttható, gázoké 66
 — — higanyé 50
 Kohlrausch különböző mődszere 306
 — törvénye 335
 Kollimator 184
 Kolorimeter, Donnán-féle 206
 — Duboscq-féle 205
 — Krüss-féle 206
 — polarisatiós 207
 Konstantan 226
 König-féle spektrophotometer 211
 Középcaloria 141
 Középhiha 6
 Kryohydratos hőmérsékletek táblázata 36
 Laurent-féle polarisator 193
 Leclanché-elem 219
 Lemezcondensator capacitása 343, 344
 Lengés eljárás 8
 Léghíjas térre való reductio 10
 Líter-atmosphaera 78
 Líter, Mohr-féle 27
 — valódi 27
 Lummer-Brodhun-féle kettős hasáb
 206
 Lummer-Kurlbaum-féle platinázó
 oldat 267
 Luther-féle szivattyú 39, 43
 Magnanini-féle oldat 345
 Mangánin 226
 — -drót ellenállása 296
 Manometerek 49
 Maradékáram 276
 Másodfajú elektrod 250
 Megfordítható elektrod 249
 — elem 249
 Megoszlási törvény, Nernst-féle 132
 Meniscus correctio 28
 Mérési hibák befolyása az eredményre 3
 Mérleg 1
 — érzékenysége 9
 — Mohr-Westphal-féle 62
 Mérődrót calibrálása 295
 Mérő ellenállás 225
 Mérőlécz hőmérsékleti együtthatója 18
 Mérőlombik calibrálása 25
 Merülő refractometer, Zeiss-féle 181
 Mikrofarad 344
 Mikromérleg 8
 Milliampéremeter 239
 Molekula-fagyáspontcsökkenés, külön-
 böző oldószereké 81
 — -forráspontemelkedés, különböző
 oldószereké 91
 — -hő 352
 — -refractio 184
 Molekulasúly meghatározása, gázoké 77
 — — homogen folyadékoké 96
 — — oldott anyagoké 78, 132
 Munka hőegyenértéke 141
 Natrium-láng 172, 194
 Nehézség 1
 Nemzetközi egységek 215, 216
 Nernst-féle pyrometer 204
 Nernst hőtétele 354
 Nicol-féle prizma 190
 Nikkelchrom-drót 44
 Nikkeldrót kemencze 44
 Nonius 22
 Normal elem 219
 — — Clark-féle 222
 — — Weston-féle 219
 — ellenállás 227
 — hőmérő 31
 — potential 257
 — térfogat 67
 Nyomás mérése 49

- Nyomásszabályozó 37
Ocular-mikrométer 24
 Ocular, R a m s d e n-féle 19
 Ohm 215
 O h m törvénye 215
 Oldáshő 157
 Oldékonyság 116, 120
 — csökkenésének törvénye, N e r n s t-féle 79
 — meghatározása, folyadékoké 125
 — — gázoké 119
 — — szilárd anyagoké 126
 — — koncentrációs elemmel 254
 — — vezetőképesség mérésén alapján 331
 Olvadáshő 156
 Olvadáspont 102
 — meghatározása 103
 Olvadáspontok táblázata 35, 285
 Öninductio 225, 226, 324
 Optikai mérések 170
 — pyrometer 200
 Oxygen-fejlesztő, elektrolytos 89
Pánczélgalvanometer 231, 233, 235
 Parallaxis 19
 Párolgáshő 160
 Passivitas 279
 Phasis szabály 105, 131
 P l a n c k törvénye 200
 Platina-drót beforrasztása üvegbe 311
 — — ellenállása 296
 — hegesztése 266
 — -iridiumdrót ellenállása 296
 Platinázó oldat, L u m m e r és K u r l b a u m-féle 267
 Polariméteres mérések 190
 Polarisatio 274
 — meghatározása 280
 — síkja 191
 — zavaró hatása ellenállás mérésekor 319
 Polarisációs kolorimeter, K r ü s s-féle 207
 Polarisator 191
 Polarizáló csövek 195
 — készülék, L a u r e n t-féle 192
 — — L i p p i c h-féle 193
 Polározott fény 191
 Potential 212
 — elektrosztatikai és elektromágneses egysége 343
 — esés 213
 Potential-különbség 212, 246
 — — mérése 243, 268
 Pyknometer 60, 64
 Pyrometer, H o l b o r n és K u r l b a u m-féle 204
 — N e r n s t-féle 204
 — optikai 200
 — S i e m e n s és H a l s k e-féle 287
 — W a n n e r-féle 200
Rázószerkezet 118
 Reactióhő és egyensúlyi állandó 351
 — — elektromotoros erő 257
 — meghatározása 163
 Reactio rendszáma 365
 Reactiosebesség 364
 — integrálegyenletei 367
 — meghatározása 371
 Reducált térfogat 67
 Refractio 171
 — fajlagos 184
 Refractometer, P u l f r i c h-féle 173
 Relatív hiba 7
 Rendes sugár 190
 Rendkívüli sugár 190
 Rendszám meghatározása 369
 Rézcoulometer 241
 Rézdrót ellenállása 294
Saccharimeter 197
 Sav basicitásának meghatározása 331
 — titrálása vezetőképesség mérése alapján 333
 S c h u l t z-féle test 211
 Sebességi állandó 364
 Shunt 239
 S i e m e n s - H a l s k e-féle pyrometer 287
 S n e l l i u s törvénye 170
 Sósav átviteli számának meghatározása 339
 Specifikus ellenállás 289
 — extinctioefficientns 210
 — forгатóképeség 197
 — vezetőképesség 289
 Spektrograph 189
 Spektrometer 172, 189
 Spektrophotometer, H ü f n e r-féle 210
 — K ö n i g-féle 211
 — V i e r o r d t-féle 210
 Spektrumanalysis 188
 Stalagmometer, T r a u b e-féle 100

- Stefan-Boltzmann törvénye 199
 Sterilizálás 38
 Sugárzó képesség 198
 Súly 5
 — mérés, Gauss-féle 12
 — — helyettesítő 12
 — — lengéssel 8
 — sorozat calibrálása 12
 Sűrűlódás csökkentése forgó kavaronál 128
 Sűrűlódási együttható 133
 Sűrűség 57
 — mérése, folyadékoké 60
 — — gázoké 68
 — — gőzöké 71
 — — szilárd testeké 64
 — számértéke, gázoké 68
 Szabad energia 246
 Szabályozó ellenállás 229
 Számítási szabályok 3
 Száraz elem 219
 Színszóró képesség 177, 182
 Szívó-fúvó készülék 39
 Szorítók 222
 Táramérleg 8
 Távcső 19
 Telefon 319, 347
 Tensio 110
 — csökkenés törvénye 79
 — meghatározása 111, 120
 Térfogatmérés 24
 Termikus utóhatás 32
 Thermoelektromotoros erő, különböző fémeké 283
 Thermoelemek 282
 Termostatok 36
 Thomson hídmódszere 304
 — képlete 105
 Titrálás, koncentrációs elemmel 256
 Tizedes mérleg 8
 Tömeghatás törvénye 350
 Törésmutató 171
 Törőképesség 171
 — fajlagos 184
 Tügalvanometer 230
 Tükörleolvasás 236
 Túlfeszültség 278
 Turbinakavaró 39
 Valószínű hiba 6
 Vándorlási sebesség 335
 Vezetőképesség 215, 289
 — elágazó vezetőké 216
 — meghatározása, elektrolyteké 316
 — — fémeké 291
 — -víz 325
 Vierordt-féle spektrophotometer 210
 Viszonylagos hiba 7
 Vízcalorimeter 142
 Vízérték, calorimeteré 145
 Víz forráspontjának mérése 34
 Vízfújtató 39
 Vízgőz disszociációállandója 353, 358
 Vízinterferometer 187
 Víz sterilizálása 38
 Volt 216
 Voltampère 217
 Voltcoulomb 212, 217
 — hőegyenértéke 217
 — munkaegyenértéke 217
 Voltmeter 243
 — osztályzatának hitelesítése 273
 Wanner-féle pyrometer 200
 Watt 217
 Weston-féle normal elem 219
 Wheatstone hídmódszere 291
 — hídmódszerének pontossága 300
 Wien eltolódási törvénye 199
 — -Planck törvénye 200
 Wollaston-féle prizma 201