

# A CHEMIAI HŐNEK ÉS AZ ÁRAMMUNKA HŐAEQUIVALENSÉNEK VISZONYÁRÓL GÁLVÁN ELEMÉKNÉL.

(Az I. táblával.)

*Lécy Ede tándrjelölttől*

## I.

Már régóta ismeretes azon körülmény, hogy a gálván elemek electromotoricus ereje és a bennök zárt áramkörnél fellépő chemiai processusok által fejlesztett energia között bizonyos összefüggés van; de annak eldöntése, hogy vajjon az összes chemiai energia fellép-e, mint electromosság, hosszú időn át, főképen a thermochemiai adatok elégtelensége miatt, nehézségekbe ütközött.

Helmholtz<sup>1)</sup> és utána Thomson<sup>2)</sup> leginkább a sokszor megvizsgált Daniell-elem magatartása után, azt következtették, hogy valamennyi gálván elemnél a normális chemiai processusok által fejlesztett összes energia hozzájárul az áram képzéséhez; s ezt, mint törvényt, általános érvényességűnek vették fel.

Hosszú időn át tartotta magát ezen, főképen Thomson által kifejttet elmélet, noha már Bosscha<sup>3)</sup> kimutatta, hogy Favre bizonyos kísérletei ellentétben állanak azzal; majd Edlund,<sup>4)</sup> Raoult<sup>5)</sup> és Thomsen<sup>6)</sup> találták, hogy a kísérleti eredmények nem egyeznek meg az elmélettel; de ezen mutatkozó eltéréseket mindig más okból igyekeztek kimagyarázni.

<sup>1)</sup> Ueber die Erhaltung der Kraft. 1847. Helmholtz.

<sup>2)</sup> Thomson: Phil. Mag. 1851.

<sup>3)</sup> Bosscha: Pogg. Ann. 103. 108.

<sup>4)</sup> Edlund: Pogg. Ann. 159.

<sup>5)</sup> Raoult: Ann. de chèn. et de phys. 2. 1864.

<sup>6)</sup> Thomsen: Thermochem. Untersuch. 3.

Braun<sup>1)</sup> volt az, ki 1878-ban nagyszámú kísérleteinek adataira támaszkodva, a Thomson-féle elmélet tarthatatlanságát minden kétséget kizárólag beigazolta.

Ő abból indult ki, miszerint nincsen kényszerítő ok feltenni, hogy chemiai energia teljesen mechanikai munkába menjen át, mert ez még ott sem történik meg, hol, mint pl. valamely gázgépben a gáz robbanásánál, a teljes átalakulásra valamennyi kedvező feltétel jelen van. Sőt, nagyszámú kísérletei után azon eredményhez jutott, hogy az csak véletlen, ha valamely elemben, mint pl. a Dániell-félében az összes chemiai energia áramenergiába megy át, mert vannak elemek, hol ezen átalakulás csakis részleges; de sőt talált combinációkat, melyeknél az electromotoricus erő nagyobb, mint azt a vegyi hőállagból (Wärmetönung) Thomson elmélete szerint kiszámítva várunk lehetne; ez utóbbiak tehát az áram átmeneténél lehülnek.

Ugyanezen eredményhez jutottak Wright<sup>2)</sup> és Hallock<sup>3)</sup> is.

A legújabb időben Helmholtz<sup>4)</sup> ismételten, körülményesen foglalkozván a kérdéssel, az erő megmaradásának elvéből és a Clausius-Carnot-féle elvből azon melegmennyiségre —  $Q$  — melyet egy nem polarisáló elemhez hozzáadni, illetve attól elvonni kell, hogy hőmérséke, míg rajta az —  $J$  — electromos mennyiség átmegy, állandó maradjon, a következő kifejezést nyerte:

$$Q = a \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} J,$$

hol  $a$  a munkaegység hőaequivalense,  $\vartheta$  az absolut temperatura

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

az illető elem electromotoricus erejének temperatura coefficientense.

E képletből következik, hogy  $Q$  csak akkor lehet = 0, vagyis csak akkor megy át az összes chemiai energia áramenergiába, ha:

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0, \text{ vagyis } p = \text{const.},$$

<sup>1)</sup> Braun: Wied. Ann. 5. 1878.

<sup>2)</sup> Wright: Phil. Mag. 14. 1882.

<sup>3)</sup> Hallock: Wied. Ann. 16. 1882.

<sup>4)</sup> Helmholtz: Gesammelte Abhandlungen 2.

tehát, ha az electromotoricus erő a temperaturával nem változik. Ellenben, ha az electromotoricus erő növekedő temperaturával növekszik, akkor az elemhez meleget kell vezetni, hogy temperaturája állandó maradjon; ez esetben tehát az elem hőelnyeléssel dolgozik; míg, ha növekedő hőmérséklettel az elem electromotoricus ereje csökken, akkor, hogy hőmérséke áramátmenetnél állandó maradjon, meleget kell elvonni tőle, vagyis az elem hőkisugárással dolgozik. — Teljesen megegyező ezzel a van THoff<sup>1)</sup> eredménye is.

Ezen Helmholtz-féle theoria alapján ismét többen hozzáfogtak a kérdést kísérleti úton megvizsgálni és Czapski,<sup>2)</sup> Gockel<sup>3)</sup> és Jahn<sup>4)</sup> voltak azok, kik rendkívüli pontossággal kísérleti meghatározásokat tettek.

Czapski arra törekedett, hogy úgy qualitativ, mint quantitativ beigazolja a Helmholtz-féle törvényt, tehát azt, hogy azon elemeknél, melyeknél nem megy át az összes chemiai meleg árammunkába, az electromotoricus erő a hőmérséklet növekedésével csökken, s viszont azon elemeknél, melyek részben saját hőtartalmuk árán dolgoznak, az electromotoricus erő növekedő temperaturával növekszik.

Vizsgálta tehát az elemek electromotoricus erejének változását a hőmérséklettel s a chemiai melegre nézve a Thomsen-féle számokat vezette be.

Végeredményül azt találta, hogy a Helmholtz-féle törvény minden egyes kísérleténél, qualitativ, igazolva lett, a mennyiben az árammunka hőértékét — a temperatura coefficienteknek megfelelően — mindig nagyobbnek, vagy kisebbnek találta az áramátmenetnél fellépő chemiai energiánál; de quantitativ pontos eredményeket a thermochemiai adatok hiányossága miatt nem nyerhetett, a mi könnyen megérthető, ha meggondoljuk, hogy ezen adatok csak ritkán vonatkoznak oly körülményekre, minők között a kísérlet végeztetik.

Sok tekintetben azonos célra törekedett Gockel. Ő abból kiindulva, miszerint vannak elemek, melyeknél nem megy át az összes chemiai energia áramenergiába, melyeknek tehát az áramátmenetnél fel kell melegedniök; s viszont másoknak, melyek részben saját hő-

1) van THoff: Études de dynamique chimique, Amsterdam, 1884.

2) Czapski: Wied. Ann. 21.

3) Gockel: Wied. Ann. 24.

4) Jahn: Wied. Ann. 28.

tartalmuk árán dolgoznak, le kell hűlniök — célul tűzte ki, egyrészt megvizsgálni azt, minő törvények szerint történik ezen felmelegedés, illetve lehűlés; másrészt, hogy vajjon azon különbség, mely az összes chemiai meleg és annak árammunkába átmenő része között létezik, nem fogható-e fel, mint Peltier-féle meleg? Tehát elméleti és kísérleti úton megvizsgálni akarta, hogy e *secundär-hőnek* nevezett különbség nem azonos-e az elemben áramátmenetnél a heterogen testek érintkezési felületein el-, illetve feltűnő meleggel?

Míg elméleti úton a Helmholtz-féle eredményt összehangzásba tudta hozni a Peltier-melegnek Thomson<sup>1)</sup> által kifejtett és Bouty<sup>2)</sup> által kísérletileg igazolt képletével; addig kísérleti eredményei csakis qualitativ bizonyítottak feltevése mellett, quantitativ ellenben nem.

Legutóbb és legtökéletesebben rendezte be idevágó kísérleteit Jahn.

Ő a chemiai meleget azon viszonyokra vonatkozólag határozta meg, melyek között a kísérletet végezte, még pedig galvanicus úton, a mennyiben az áram intenzitásából Joule törvénye szerint meghatározta az összes áramkörben fejlődött meleget, a szabad meleget pedig egy jécaloriméterben direct észlelte.

Módszere, mely kevésben tér el a Raoult módszerétől, a következő volt.

A caloriméterben lévő kis elem egy, a caloriméteren kívül lévő vezetővel záratott, mely vezető, absolut mérték szerint igazított galvanométert foglalt magában, s ezzel mérte az áramerőt; ezen áramkörnek két pontjától, melyek távola az elem sarkaitól csak igen csekély volt, egy második, oly nagy ellenállású áramkör ágazott el, hogy az áram az első körben nem szenvedett észrevehető változást, midőn a második áramkör nyitvatott, vagy záratott.

Az ellenállásból és az elágazási pontokon mért potenciál-differenciából meghatározta az áram intenzitását az első áramkörben, melyből Joule törvénye szerint az áramkörben fejlődött meleget számította ki, ehhez hozzáadva az elem által fejlesztett s a caloriméterben mért szabad meleget, megkapta az összes chemiai meleget, s azt a pozitív sarkon kiválasztott fém egy aequivalensére átszámította.

<sup>1)</sup> Thomson: Phil. Mag. 11. 1856.

<sup>2)</sup> Bouty: Journal de physique. 9. 1880.

Ha a megvizsgálandó elem electromotoricus ereje igen kicsi volt, akkor az első áramkörbe még egy állandó elemet igtatott be, hogy az áramot erősítve pontosabban meghatározható hőfejlődést hozzon létre. Igen természetes, hogy most már a chemiai meleg meghatározására a második elemnek megfelelő és Joule törvénye alapján kiszámított melegmennyiséget le kellett vonnia.

Az elem electromotoricus erejét direct az által mérte, hogy az első áramkör nyitása után megmérte az áramerőt a második áramkörben, először ellenállás nélkül és azután egy ismert ellenállás beigtatása mellett, s ebből az áram munkáját 0°C-ra és a positiv sarkon kiválasztott fém atomjára meghatározhatta.

Az elemeknek megfelelő temperatura coefficientenseket Jahn csak részben határozta meg, részben pedig a Gockel adatait vette át. Ilyen irányú meghatározásait a Fechner-féle módszerrel olykép eszközölte, hogy két azonos elem közül, az egyiket olvadozó jégben, a másikat pedig alkohol gőzök által hevített légfürdőben helyezte el s aztán az utóbbit egymásután különböző temperaturára hozta.

Most már a secundär-hő értékét a chemiai hő és az árammunka hőértékének különbségéből képezte s összehasonlította azt azon értékkel, melyet a secundär-meleg Helmholtz-féle képletéből a temperatura coefficientens segítségével nyert.

Ez úton kikapott eredményei a Helmholtz-féle törvényt úgy qualitativ, mint quantitativ teljesen igazolják.

Értekezésemnek célja, — megvizsgálni a viszonyt, mely a chemiai meleg s az árammunka hőaequivalense között galvan-elemeknél létezik — szorosán összefügg az eddig elmondottakkal, s végeredményeiben oda irányúl, hogy a chemiai hő és az árammunka hőértéke közötti különbséget egy az eddig használtaktól eltérő módszerrel határozzam meg s azt hiszem, még a Jahn felettébb pontos meghatározásai után sem végzek háládatlan munkát, midőn egyrészt kísérleti eljárásomat, másrészt a nyert eredményeket, a Jahn-féle eredményekkel összehasonlítva, ismertetem.

Midőn ezt tennem, egyszersmind nem mulaszthatom el köszönetemet kifejezni Nagyságos Dr. Abt Antal egyetemi tanár úrnak, kísérleteim folyamán tanúsított szives támogatásáért és böles tanácsaiért.

II.

Kitűzött célom eléréséhez a következő adatok kísérleti meghatározása kívánatik, ismerni kell:

1. A megvizsgálandó elemben zárt áramkörnél fellépő chemiai processusok által fejlesztett chemiai meleget.

2. Az áram munkáját, illetőleg a vele aequivalens hőértéket.

A kettő különbsége megadja a secundär hőt, vagyis azt a meleg-mennyiséget, melyet az elemhez hozzáadni, illetve attól elvonni kell, hogy hőmérséke ne változzék, míg rajta az áram áthalad.

A követett módszer ezen adatok meghatározására oda irányúl, hogy úgy az elemben, mint a zárívben fellépő összes meleg caloriméterben méressék, a mi az által éretik el, hogy maga az elem, továbbá az árammunkát mérő voltaméter a vezetékkel együtt a caloriméterben helyeztetik el.

Ilyformán a chemiai meleget a positiv sarkon kiválasztott fém mennyiségéből következőképen nyerem.

Tegyük fel, hogy az elem a calorimeterben  $t$  perczig maradt zárva, s ezen idő alatt  $m$  a positiv sarkon kiválasztott fém mennyisége és  $Q$  a caloriméterben jelentkező meleg; akkor, ha  $W$  jelenti caloriákban az egy aequivalens kiválasztott fémre vonatkozó chemiai meleget; úgy:

$$W = \frac{\sigma \cdot Q}{m},$$

hol  $\sigma$  az illető fém chemiai aequivalensét jelenti.

Mert, ha  $t$  percz alatt  $m$  mennyiségű fémnek  $Q$  caloria felelt meg, akkor az idő egysége alatt  $\frac{m}{t}$ -nek megfelel  $\frac{Q}{t}$  és ugyanakkor  $\sigma$ -nak megfelel a chemiai meleg  $W$ ; honnan:

$$\sigma : W = \frac{m}{t} : \frac{Q}{t} ;$$

vagyis:

$$W = \frac{\sigma Q}{m}.$$

Ezen képletből  $\sigma$  ismeretes,  $Q$  a caloriméterben direct észleltetik,  $m$  pedig a kísérletek befejeztével súlymérésekből lesz meghatározva.

Ezen eljárás controlja gyanánt szolgálhat az, ha kísérlet után mérjük az elemhez tartozó fémek súlyváltozásait s azokat, az ismert égésmelegekkel szorozva, kiszámítjuk az egy atom kiválasztott fémnek megfelelő chemiai meleget.

Az áram munkáját ezüst voltaméterben mérem az áram által bizonyos idő alatt kiválasztott ezüst mennyiségéből.

Meghatározási alapúl az egy Ampère erősségű áram által egy perc alatt kiválasztott ezüst-mennyisége — Kohlrusch<sup>1)</sup> meghatározása szerint 67·09 mgr. — s az ennek megfelelő hőérték — 1125·77 caloria — szolgál. Miből, ha az általam megvizsgált elem árama  $t$  perc alatt  $e$  ezüst mennyiséget választ ki, a megfelelő munkát —  $L$  — két atom ezüstre caloriákban, a következő képlet adja:

$$L = 2 \cdot \frac{1125 \cdot 77}{67 \cdot 09} \cdot \frac{e}{t},$$

vagy, ha:

$$2 \cdot \frac{1125 \cdot 77}{67 \cdot 09} = a$$

akkor:

$$L = a \cdot \frac{e}{t},$$

hol  $a$  ismert állandó érték,  $e$  a kiválasztott ezüst mennyisége, kísérletek után eszközölt súlymérésekből nyeretik,  $t$ , a kiválasztás ideje, tetszés szerint megválasztható.

A secundär-meleg, —  $S$  — most már nem más, mint a kettő különbsége:

$$W - L = \pm S.$$

Hogy a kísérletek, a kifejtett alapelv szerint, pontosan keresztülvihetők legyenek, egy czélszerűen összeállított caloriméterre, egy ezüst voltaméterre, lehetőleg vegytiszta anyagokra, s a megvizsgálandó kis elem oly berendezésére volt szükség, hogy az a caloriméterben

<sup>1)</sup> Kohlrusch: Leitf. d. prakt. phys. 1887.

tetszés szerint zárható és nyitható legyen, a nélkül, hogy onnan kivétsések.

Calorimeter gyanánt csakis a Bunsen-féle jégcaloriméter szolgálhatott.

Ez, Than összeállítása szerint, nem állván rendelkezésemre, egy capillárcsőre berendezett calorimétert használtam méréseimhez, mely a Schuller és Warthá-éhoz hasonlóan, hengeralakú, vízzel telt tágabb üvegedényben volt felállítva. Ezen üvegedénynek belső falára mintegy 5 mm. vastagságú jégréteg képeztetett, s az egész, megfelelő nagyságú, kettős falú és kifolyási csővel ellátott jég szekrénybe helyeztetett.

Capillárcsövet használtam egyrészt azért, mert előre láttam, hogy kísérleteimnél csakis kisebb hőmennyiségek mérése fog előfordulni; másrészt, hogy a caloriméter járása a súlymérések kikerülésével kényelmesebben megfigyelhető legyen.

A correctiók kikerülése végett pedig — Dr. Pfeiffer Péter tanársegéd úr ajánlatára — a capillárcső végére higany-manométert alkalmaztam. (1. ábra.)

Ugyanis, ha a caloriméter az ugyanazon vízzel megtöltött edényben áll, melylyel a caloriméter is megtöltve van, miután az utóbbinak belsejében lévő jégre a küllégnyomáson kívül a caloriméter felemelkedő  $aa'$  csövének higany-oszlopa is nehezedik, e nyomás alatt, a caloriméter jégének olvadáspontja alája száll a külső edényben lévő jég olvadáspontjának, mely csakis a normalis légnyomást viseli. Ez okon mutat a caloriméter úgy Than, mint Schuller és Warthánál állandó olvadást. E higanyoszlop nyomásának compensálására lett alkalmazva a capillárcső végéhez toldott  $mm$  higany-manométer, még pedig úgy, hogy az  $aa'$  csőben, valamint a  $c$  capillár-csőben lévő légmentes higany, a manométer  $m$  csövében lévő higanytól egy, a capillárcsőbe hozott  $i$  kénsvindex által volt elválasztva. Ez által az  $aa'$  cső egy szivornyának egyik szárává alakítottatott át, mely a capillárcsővön át közlekedésben állott a másik szárral — a manométer  $m$  szárával.

Ezen berendezéssel tehát az  $aa'$  csőben levő higanyoszlop nyomása az  $m$  csőben levővel kiegyenlíthető s ezen felül, a körülmények szerinti kívánalmaknak megfelelően — az  $m'$  második manométer szár-

ban — a higanyfelszín magassága változtatható lévén: a caloriméter jegére tetszés szerint nyomást, vagy szívást gyakorolhattam.

Ilyformán az  $aa'$  higanyoszlop teljes compensálása által, elérhettem azt, hogy az  $m'$  manométer szárban lévő higanyoszlop bizonyos állása mellett a caloriméter sem fagyást, sem olvadást nem mutatott; tehát az index állandóan ugyanazt a helyet foglalta el.

Az  $m'$  csőben ez esetben a higany-felszín magasságának teljesen egyenlőnek kellene lennie a caloriméterben lévő higany felszínének magasságával; azonban tapasztalatom szerint a higanyszálnak a capillár-csőben való mozgatására 2—3 mmnyi higanyoszlop kivántatott s ez okból van, hogy az említett egyensúly állás — midőn t. i. sem fagyás, sem olvadás nem mutatkozik — a manométerben lévő higanynak a caloriméterben lévő higany felszínével nem teljesen azonos állásánál következik be.

Megjegyzendő, hogy akár a külső edényben, akár a caloriméter belső edényében lévő vízhez bármily csekély idegen anyag keveredjék, az ez által létrehozott olvadáspont-különbség az  $m$  manométer-szárban csakis igen nagy nyomások, illetőleg szívások által egyenlíthető ki.

Ha tehát, a manométerben a higany-oszlop magassága a caloriméterben lévő higanyoszlop magasságán áll akkor, midőn a caloriméter sem fagyást, sem olvadást nem mutat; ez jele annak, hogy a két edényben lévő folyadékok fagypontja teljesen azonos, a mi csak igen nehezen érhető el.

Az  $m'$  manométer cső mögött felállított mm. szálán, melynek nulla-pontja a caloriméterben lévő higany nivójával egyezett, leolvashatók voltak e két magasság közti differentiák, miket észleletemnél az alábbi I. táblázat negyedik rovata tüntet elő, még pedig + jellel a nivó feletti és — jellel a nivó alatti állásait a higanyoszlopnak.

Az indexnek, a caloriméterben történt mérések által létrehozott beszívások okozta kimozdulásai  $bb'$  rész által lettek ismét helyrehozva, még pedig oly formán, hogy a  $b'$  csap nyitvatván, a  $b'$  edényben lévő üvegszög a higanyba tolatott, ez által a beszívásoknak megfelelő higany-mennyiség pótoltatván, az index tetszésszerű állásra volt hozható. Az index helyreállítása után a  $b'$  üvegcsap állandóan zárva maradt.

A méréseknél történő beszívások értéke pontosan egy, a capil-

lárcső mögé állított, üvegre karczott, finom mm.-scalán, egy és fél méter távolságban beállított Mayerstein-féle comparatorra átalakított kathetóméter segélyével, olvastatott le.

Hogy ezen berendezéssel mennyire sikerült a correctiókat ki-küszöbölnöm, annak illusztrálására közlöm táblázatba foglalva észleléseim néhány adatát.

### I. Táblázat.

Sorszám	D a t u m	A szoba hő- mérséke °C-ban	A manométer higany- oszlopának magassága mm.-ekben	Az észlelés tartama perc-ekben	A index eltérése m/m.	
					össze- sen	1 perc alatt
1	1890. Jan. 5.	7.0°	+ 150.0	120'	— 3.8	— 0.03166
2	" " 5.	7.1°	+ 76.0	90'	— 1.5	— 0.01666
3	" " 6.	6.8°	+ 26.0	480'	— 3.0	— 0.00627
4	" " 7.	6.2°	+ 12.0	240'	— 0.8	— 0.00333
5	" " 7.	6.3°	+ 6.0	180'	— 0.3	— 0.00166
6	" " 8.	6.0°	— 16.0	240'	+ 1.0	+ 0.00414
7	" " 9.	6.3°	— 5.0	360'	+ 0.5	+ 0.00138
8	" " 10.	5.9°	0.0	600'	+ 0.5	+ 0.00083
9	" " 12.	5.6°	+ 2.6	1020'	— 0.5	— 0.00049
10	" " 14.	6.4°	+ 2.2	720'	+ 0.4	+ 0.00055
11	" Febr. 16.	7.0°	+ 2.6	360'	+ 0.2	+ 0.00055
12	" " 26.	3.8°	+ 2.6	600'	+ 0.3	+ 0.00050

Ezen táblázat két utolsó rovatában a + jel fagyást, a — jel pedig olvadást jelent.

A táblázatból látható, hogy 2.6 mm.-nyi nyomás mellett a caloriméter olvadása, illetve fagyása oly kis mértékben változik, hogy középértéke percenként alig 0.0005 mm-t teszen ki, a mi capillárcsővem térfogatát számításba véve 0.001 mgr. higany súlybeli változásnak felel meg percenként, mit ha calorikiakra átszámítunk, oly kis értéket nyerünk, melyet az észleleteknél minden aggodalom nélkül figyelmen kívül hagyhatunk.

Megjegyzendő azonban, hogy az egyensúly-állapot nem volt hosszú időn át változatlanul megtartható, mert, mint méréseim folyamán megfigyeltem s mint a táblázatból is látható, a correctió, ér-

tékét túl nem haladva, + és — között változott, mi arra mutat, hogy a jégnek teljesen olvadás, vagy fagyásmentes állapota nem állandó, vagy ez esetben előttem ismeretlen okból módosult.

A méréseknél, mivel a kihülés hosszabb időn át tartott, hogy annak a bevégeztét élesebben megfigyelni lehessen, ezélszerűnek találtam a coloriméternek inkább csekély fagyását tartani meg, mely kezdetben 2·2, később 2·6 mm. nyomásnál volt elérhető. A manométer csövét meglehetősen tágnak választottam, miáltal azt értem el, hogy az esetben, ha az index a hajcső egész hosszán át beszívódott is, ez a manométerben alig észrevehető magasság-csökkenést okozott s így a pontosság ezáltal is csak igen keveset szenvedett.

A kísérleteknél, mint hőegység, a víznek 0° és 100° közötti középfajhője szolgált, minek a capillár-csőre vonatkozó értékét előbb calibrizálás által, a Bunsen-féle képlet segítségével majd ezen nyert érték ellenőrzése végett, kísérleti úton határoztam meg.

A calibrizálás eredményeit a következő táblázat tünteti fel:

## II. Táblázat.

Sorszám	A higanyszál hossza mm.-ben			A higanyszál súlya Gr.	A hőegységnek megfelelő mm.
	a h a j c s ő		középértékben		
	egyenes végén	hajlított végén			
1	145·2	145·0	145·10	0·3127	7·217
2	122·1	122·0	122·05	0·2631	7·233
3	152·2	152·0	152·10	0·3277	7·225
A hajcső hossza 505·2 mm.				Középérték	7·225

Ezen meghatározás szerint tehát a capillár-csőben a hőegységnek a középérték gyanánt nyert 7·225 mm.-nyi beszívás felel meg.

Ugyanezen érték meghatározására a következő kísérleti eljárást alkalmaztam.

Ismert súlyú és hőfokú vizet légmentesen kis üvegedénybe zárva a mellékelt rajzlap 2-ik ábrája által feltüntetett hevítő és ejtő készülékből a caloriméterbe ejtettem.

A hevítő készülék (2. ábra) egy kettősfalú üvegedény volt, mely két üvegsőből parafadugók segítségével állítottott össze, felső és alsó végén a hevítő gőz be- illetve kivezetésére szolgáló két csővel el látva; a belső szűkebb hengerben *a* és *b* czélszerűen meggörbített üvegpálczákból álló és a hevítő közepéig érő csipesz volt parafadugón megerősítve, mely a vízzel telt kis *e* edényt *c* rugó segítségével mindaddig tartotta, míg a *d* emeltyűkar megfordítása után az üveg szabaddá válva — mivel az egész a caloriméter kiálló csöve fölött volt concentricusan felállítva — a calorimétercsőbe hullt. A csipeszt tartó dugón át tizedfokok szerint osztott finom hőmérő *h* nyult alá, közvetlenül a kis edény mellé, melyen a felhevítés foka pontosan le olvastatott.

Most már a felhevítés és beejtés megtörténte után, leolvastam a hajcső mögötti szálán az okozott beszívás nagyságát s abból kiszámítottam mm.-ekben a hőegységnek megfelelő beszívás értékét.

Megjegyzendő azonban, hogy itt még figyelembe kellett venni azon beszívást is, melyet a felhevített üvegedény okozott. Hogy ennek értékét megkapjam s a nyert összes beszívás értékéből levonhassam, ugyanazon üvegfajból megmért darabkát a hevítóból a caloriméterbe ejtettem s észleltem az általa okozott beszívást. A felhevítés fokából, a beszívásból, továbbá az üvegdarab és üvegedény súlyából megkaptam az edénynek megfelelő beszívás értékét, melyet a kísérlet többszöri ismétlése után 100°C-ra reducálva, középértékül 77·6 mm.-nek találtam.

Az alábbi táblázat 5-ik rovatának adatai már ezen érték levonásával, csakis a víz által okozott beszívások értékét tüntetik fel.

III. Táblázat.

Sorszám	A felhevítés foka °C.	A beszívás nagysága mm.-ben			A hőegységnek megfelelő mm.
		összesen	100°C-ra redukálva	az üvegnek megfelelő rész levonásával	
1	97·95	372·9	380·7	303·1	7·321
2	98·10	373·5	380·7	303·1	7·321
3	97·65	372·0	380·9	303·3	7·324
A beejtett víz súlya: 0·414 gr.		Középérték		7·322	

Mint látni, az itt nyert középérték nagyobb a calibrirozás által nyert értéknél, a mi abban leli magyarázatát, hogy míg a calibrirozásnál a cső száraz volt, addig itt az indexül használt kénsav kis mértékben a hajcső falára tapadt, mi által a higanyszál vékonyabbá válván, a hőegységnek hosszabb beszívás felelt meg. — Méréseimnél a callibrirozás és beejtésből nyert végeredmények középértéke — 7.273 mm. — szolgált számítási alapul.

Az ezüst voltaméter *a* ezüstcsészéből és *b* ezüstspirálból állott, oly nagyságban, hogy a caloriméterbe a kis elemmel együtt akadály nélkül bevihető legyen. A csésze ezüstnitrattal ( $\text{AgNO}_3$ ) megtöltve, az elem negatív sarkával, a spirál pedig, mely a csészébe annak oldalával concentricusan volt beállítva, a pozitív sarokkal kötött össze.

A kis elemet a voltaméterrel együtt a rajzlap 3-ik ábrája tünteti elő. Összeállításánál az volt irányadó, hogy a caloriméterben tetszés szerint zárható és nyitható legyen, a nélkül, hogy onnan kivétessék, *e* és *f*, a két edény, üvegből, melyek közül *f* alsó nyílásán hólyagpapírral volt zárva; *c* a pozitív, *d* a negatív electrod, melyek az ábrában feltüntetett módon a voltaméterrel voltak összeköthetők; *g* és *h* két üvegpálcza, melyek közül *h* az alsó edényt tartó lemezzel állott összeköttetésben, *g* pedig a pozitív electroddal összekötve arra szolgált, hogy segítségével a pozitív electrod és vele az elem egész felső része kiemelhető és betolható volt, miáltal az elem nyitása és zárása eszközöltetett. Az *f* edény felső nyílása parafadugóval záratott s annalfogva egy gummi-gyűrű által a vezetéken megerősített.

A használt anyagok vegytisztaságára a lehetőségig gond lett fordítva, azok nagy részben a természettani intézet tulajdonát képezők voltak, csakis a réz vétetett kereskedésből.

Egy kísérlet menete most már a következő volt:

Kísérlet előtt egy R u p r e c h t-féle rendkívül érzékeny mérlegen, melyen a mg. századrészeit még jól lehetett mérni, lemérettek a voltamétert és az elemet alkotó fémek s a készülék a 3-ik ábra által feltüntetett alakban összeállított, s alkalmas, hóval körülvett hűtő-edénybe helyeztetett. Az elem ekkor még állandóan nyitva volt s a hűtőből hosszabb — pár órai — állás után, szintén nyitva, a caloriméterbe helyeztetett.

Behelyezés előtt a caloriméter állása észleltetett s ha a kis elem

betétele netalán változást okozott volna az index állásában, mindaddig várni kellett, míg a még meglévő csekély hőmérsékleti differenciák kiegyenlítődtek.

Kiegyenlítés után az időnek és az index állásának pontos feljegyzése mellett záratott az elem és tetszésszerűen időtartamra zárva hagyatott.

Nyitás után ismét várni kellett addig, míg az áram által felmelegített vezeték és folyadékok ismét  $0^{\circ}\text{C}$ -ra lehültek és ez, tapasztalat szerint, meglehetősen hosszú időt vett igénybe, mivel főként a folyadékok nehezen hültek ki.

Mikor az index hosszabb idő után már nem változtatta többé helyzetét, annak állása ismét leolvastatott a mm-szálán s az elem ki lett véve.

Kivétel és szétszedés után, az egyes részek destillált vízzel óvatosan lemosattak, kiszárítottak s aztán a mérlegen lemérettek, még pedig úgy az elemet, mint a voltamétert alkotó mindkét fém.

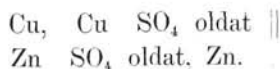
A voltaméternél a csésze súlyszaporodásai rendszerint csak igen keveset tértek el a spirál súlyvesztéseitől, s azért a netalán ebből előálló hőmérsékleti differenciák, mint elenyésző kis mennyiségek, számításon kívül hagyattak; annyival is inkább, mert egyrészt a legnagyobb óvatosság daczára is megeshetett, hogy e csekély súlykülönbségek a vízzel történt mosásnál állottak be, másrészt, mert ezen különbségek értékei hőértékben kifejezve sohasem múlták felül az  $\frac{1}{100}$ -ad caloriát s a többlet néha a csészén, máskor a spirálon mutatkozott.

A mérési eredményekből most már, az adott képletek segélyével, könnyen lehetett a kívánt adatokat kiszámítani.

### III.

Ezen eljárás szerint, a kitűzött cél szempontjából, vizsgálatott:

1. A Daniell-féle elem; összetétele:



Vegyztizta réz nem állván rendelkezésemre, a használt rezet kísérlet előtt, galvanicus úton, vastag rézréteggel vontam be. A zink

minden kísérlethez frissen amalgámozottatott. A két folyadék közül a rézgálicz-oldat 0° C-nál tömény volt, a zinkgálicz-oldatnak pedig oly concentrációja használtatott, melynél 1000 rész folyadékra 1/2 gramm aequivalens só számítottatott; fajsúlyaik:

Rézgálicz-oldat: 1.174; Zinkgálicz-oldat: 1.095.

A használt fémek chemiai aequivalenseire pedig a következő számokat vettem:

Cu = 63.17; Ag = 107.66; Zn = 64.90.

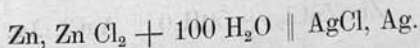
Ezen elemmel három kísérletet végeztem, melynek adatait az azokból nyert középértékekkel együtt a IV. táblázatban foglalom össze. Minden egyes kísérletnél az elem a caloriméterben 30'-ig volt zárva.

#### IV. Táblázat.

Sorszám	A voltaméterben kiválasztott ezüst súlya mgr.	Az elemben kiválasztott réz súlya mgr.	A beszívódás értéke		Chemiai meleg	Az árammunka hőértéke	Secundár meleg
			mm.	caloria			
1	45.0	13.7	78.9	10.85	50.029	50.340	— 0.311
2	45.6	15.0	87.3	12.00	50.536	51.011	— 0.475
3	45.4	14.3	82.9	11.40	50.359	50.786	— 0.427
Középérték:					50.308	50.712	— 0.404

Mint ezen táblázat három utolsó rovatából kitűnik, a Daniell-elemnél az árammunka felülmúlja a chemiai meleg értékét; az elem tehát hőelnyeléssel dolgozik.

2. Warren de la Rue-féle elem; összetétele:



Ezen combinatiónál a kis elem szerkezete némi módosítást szenvedett, a mennyiben a felső edényt teljesen mellőztem s a zárást és

nyitást azáltal eszközöltem, hogy a zinklemezt tetszés szerint az alsó edény zinkchloridjába toltam, vagy onnan kiemeltem. Az elem positív sarkát egy csésze-alakú ezüstedény képezte, mely vezetői összekötésben állott a voltaméter spiráljával. A csésze szilárd ezüst-chloriddal lett szorosán megtöltve s szabad részein guttaperchéval gondosan bevonva. Az elem zárásánál a csésze is az alatta álló, zinkchloriddal telt edénybe merült, de mert ezüstchlorid zinkchloridban teljesen oldhatatlan, az elem electrolytjei, electromotorigus ereje, valamint chemiai melege ezáltal semmi változást sem szenvedhettek, mivel az oldási meleg ki volt zárva.

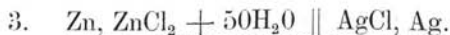
Mivel itt a kiválasztott ezüst súlyát direct mérni nem lehetett, annak értéke az aequivalensek szerint a zinkfogyasztásból határozott meg.

Az elem itt is minden kísérletnél 30'-ig tartatott zárva.

### V. Táblázat.

Sorszám	A voltaméterben kiválasztott ezüst súlya mgr.	Az elemben kiválasztott ezüst súlya mgr.	A beszívódás értéke		Chemiai meleg	Az árammunka hőértéke	Secundär meleg
			mm.	caloria			
1	43·5	58·0	103·0	14·16	52·566	48·662	+ 3·904
2	43·3	58·2	104·0	14·30	52·904	48·427	+ 4·477
3	43·3	58·4	105·5	14·50	53·460	48·427	+ 5·033
Középérték:					52·976	48·505	+ 4·471

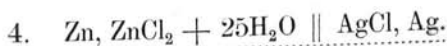
A chemiai meleg, valamint az árammunka a kiválasztott ezüst 2 atomjára vonatkozik.



Ezen elem a zinchlorid-oldat koncentrációjától eltekintve, teljesen azonos az előbbennivel, s a kísérlet körülményei is ugyanazok.

VI. Táblázat.

Sorszám	A voltaméterben kiválasztott ezüst súlya mgr.	Az elemekben kiválasztott ezüst súlya mgr.	A beszívódás értéke		Chemiai meleg	Az árammunka hőértéke	Secundár meleg
			mm.	caloria			
1	42·0	66·2	112·0	15·40	50·090	46·984	+ 3·106
2	42·1	66·0	110·6	15·20	49·588	47·085	+ 2·503
3	42·4	69·2	117·1	16·10	50·096	47·420	+ 2·676
Középérték:					49·924	47·163	+ 2·761



VII. Táblázat.

Sorszám	A voltaméterben kiválasztott ezüst súlya mgr.	Az elemekben kiválasztott ezüst súlya mgr.	A beszívódás értéke		Chemiai meleg	Az árammunka hőértéke	Secundár meleg
			mm.	caloria			
1	39·5	53·2	83·6	11·50	46·544	44·185	+ 2·359
2	39·8	53·3	84·4	11·60	46·861	44·521	+ 2·340
3	39·0	53·1	82·2	11·30	45·822	43·628	+ 2·194
Középérték:					46·409	44·111	+ 2·298

Mindezen három utolsó combinatiónál arról győződtek meg a kísérlet adatai, hogy az elem hőkisugárzással dolgozik, mivel a chemiai meleg mindeniknél felülmúlja az árammunka hőértékét; de ez adatokból Helmholtz azon törvényét is beigazolvva látjuk, mely szerint azon elemeknél, melyeknél erős hőfejlődés közt oldódó sók jönnek alkalmazásba, az oldatok magasabb concentrációjá-

val az electromotoricus erő csökken. Zinkchlorid vízben erős hőfejlés közt oldódik.

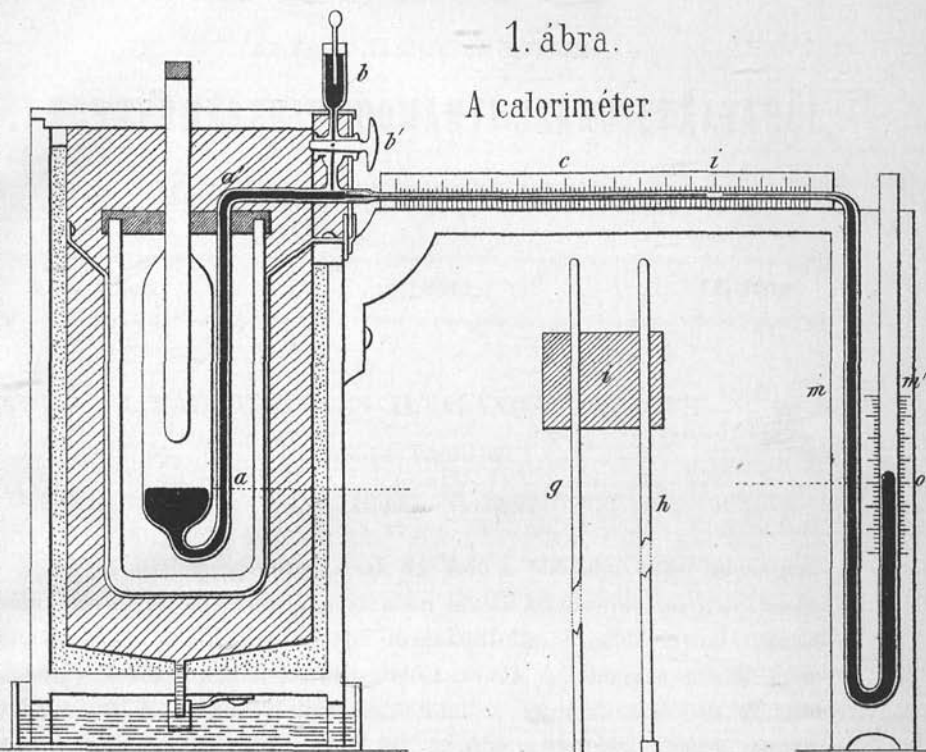
Hogy követett eljárásom által a pontosság milyen fokban éretett el, annak kimutatására talált eredményeimet összefoglalva s a Jahn eredményei mellé állítva, alábbi táblázatban közlöm.

VIII. Táblázat.

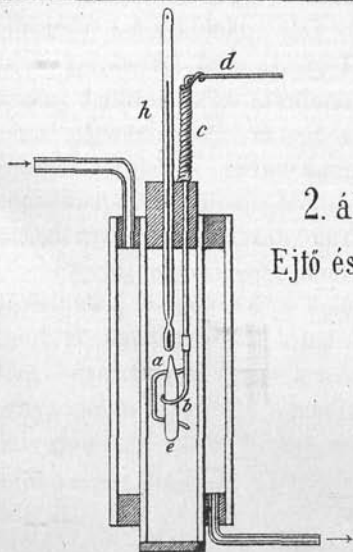
Megvizsgált elemek	Saját eredményeim			Jahn eredményei		
	chemiai meleg	áram munka	secundär meleg	chemiai meleg	áram munka	secundär meleg
Cu, Cu SO <sub>4</sub> oldat    Zn, Zn SO <sub>4</sub> oldat	50.308	50.712	— 0.404	50.110	50.526	— 0.416
Ag, Ag Cl    Zn, Zn Cl <sub>2</sub> + 100 H <sub>2</sub> O	52.976	48.505	+ 4.471	52.170	47.506	+ 4.664
Ag, AgCl    Zn, Zn Cl <sub>2</sub> + 50 H <sub>2</sub> O	49.924	47.163	+ 2.761	49.082	46.896	+ 2.186
Ag, Ag Cl    Zn, Zn Cl <sub>2</sub> + 25 H <sub>2</sub> O	46.409	44.111	+ 2.298	47.147	44.908	+ 2.239

Az összehasonlításnál mutatkozó eltérések magyarázatukat a kísérleteknél használt anyagok különböző voltában találják.

1. ábra.  
A caloriméter.



2. ábra.  
Ejtő és hevítő.



3. ábra.  
Az elem.

