

PÓTFÜZETEK  
A  
TERMÉSZETTUDOMÁNYI  
KÖZLÖNYHÖZ.

KIADJA  
A K. M. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT.

SZILY KÁLMÁN  
KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK :  
ENTZ GÉZA, PASZLAUSZKY JÓZSEF és WARTHA VINCZE.

XXVII—XXXI. PÓTFÜZET.

45 RAJZZAL.

AZ 1894. ÉVI, XXVI. KÖTETHEZ.

---

BUDAPEST.

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT.  
(Budapest, VII., Erzsébet-körút 1. szám).

1894.

# TARTALOMJEGYZÉK.

## NAGYOBB CZIKKEK.

- ALFÖLDI FLATT KÁROLY. Weszelszki A. múlt századbéli magyar botanikus 133.  
BORBÁS VINCZE. A hévízi tündérrózsza keletkezésének analogonja 146.  
— »Pars pro toto« a növénynevekben 193.  
DÉGEN ÁRPÁD. Néhány magyar Ricciáról 170.  
FARKAS JENŐ. az idegsejtekről (3 rajzzal) 159.  
FILÁRSZKY NÁNDOR. Adatok Budapest flórájához 117.  
FRANCÉ REZSŐ. A choanoflagelláták szervezete (9 ábrával) 112.  
HEGYFOKY KABOS. A száraz és esős idő járása 207.  
HELLER ÁGOST. Hertz Henrik Rudolf (arczképpel) 49.  
— A chemiai energiáról (Ostwald) 139.  
HELLER RICHARD. A német fizika-technikai birodalmi intézet működéséről 33.  
ISTVÁNFFI GYULA. A leydeni Clusius-Codex 30.  
KOHÁNYI GYULA. A geográfiai szélesség változandósága 127.  
MARGÓ TIVADAR. Sir R. Owen élete és működése (arczképpel) 97.  
PAVLICSEK SÁNDOR. A búza- és rozsliszt keverékének kimutatása (2 rajzzal) 22.  
PFEIFER IGNÁCZ. A fény és az elektromosság (Poincaré) 61.  
RÁTZ ISTVÁN. A Dochmius férgéről 153.  
RICHTER ALADÁR. A Lyon városi botanikus kert 136.  
STAUB MÓRICZ. Még valami a tavi rózsák múltjából (7 rajzzal) 216.  
SZELÉNYI KÁROLY. A fény hatása gombákra 166.  
TELLYESNICZKY KÁLMÁN. A jégbarlangok keletkezéséről 86.  
THAN KÁROLY. A chemiai affinitásról (2 ábrával) 1.  
VÁNGEL JENŐ. Az édesvízi mohállatok (11 rajzzal) 69.  
— A Balaton mohállatai 110.

## KISEBB CZIKKEK.

Alföldi Flatt Károly, Ásványi Lajos, Bóbita Endre, Dégen Árpád, Francé Rezső, Istvánffi Gyula, Kiss Károly, Molnár Nándor, Paulovics Vilmos, Rátz István, Richter Aladár, Szarvasy Imre, Téglás Gábor, Tomka Emiltől.

## TÁRGYJEGYZÉK.

**I. Az állattan köréből:** Az édesvízi mohállatok (11 rajzzal) 69. — Szarvasmarha és bivaly korcsai (képpel) 90. — A festő baktériumokról 94. — Sir R. Owen élete és működése (arczképpel) 97. — A Balaton mohállatai 110. — A choanoflagelláták szervezete (9 ábrával) 122. — A Dochmius-férgekről 153. — Tőkehal pusztító-gomba 181. — Hordozható zoológiai állomás (2 rajzzal) 226. — Ismerte-e Linné a kolumbácsi legyet? 229.

**II. Az ásvány- és földtan köréből:** A jégbarlangok keletkezéséről 86. — Római bányászok sírleletei Dácziából 190.

**III. A chemia köréből:** A chemiai affinitásról (2 ábrával) 1. — A buza- és rozsliszt keverékének kimutatása (2 rajzzal) 22. — A fény és az elektromosság 61. — A festő baktériumokról 94. — A chemiai energiáról 139. — A legújabb üvegről 177. — Idegen fény hatásáról exponált fotografiai lemezen (3 ábrával) 179. — Az indican előfordulása s kimutatása 188. — A solanin és capsicin mikrochemiai reakcióiról 235.

**IV. Az élettan köréből:** A gyuladásról 47. — A sejtmag élettani jelentősége 47.

**V. A fizika köréből:** A német fizika-technikai birodalmi intézet működéséről 33. — Hertz Henrik Rudolf (arczképpel) 49. — A fény és az elektromosság 61. — A geografiai szélesség változandósága 127. — A legújabb üvegről 177. — A villámcsapás és a fák 189. — A száraz és esős idő járása 207. — A jénai üvegből készült hőmérők 0 pontjának emelkedéséről 223. — Az elektromosság sebessége 240.

**VI. A növénytan köréből:** A leydeni Clusius-Codex 30. — A »gramen hungaricum«-ról 44. — Egy Linné-ereklye (fac-similé-vel) 89. — Dr. Wettstein, »Beiträge zur Flora Albaniens« 92. — Adatok Budapest flórájához 117. — Weszelszki A. múlt századbéli magyar botanikus 133. — A Lyon városi botanikus kert 136. — A hévvízi tündérrózsa keletkezésének analogonja 146. — A fény hatása gombákra 166. — Néhány magyar Ricciáról 170. — A záporosók káros hatásának meggátlása a hegyi szőlőkben 175. — Tőkehalpusztító-gomba 181. — A világosság hatása a virágok kifejlődésére 184. — A növénylevelek megmelegedése 187. — Az indican előfordulása s kimutatása 188. — A villámcsapás és a fák 189. — »Pars pro toto« a növénynevekben 193. — Még valami a tavi rózsák múltjából (7 rajzzal) 216. — Adicea microphylla (L.) Európának új bevándorolt növénye (képpel) 230. — A fontainebleau botanikai állomás 232. — A solanin és capsicin mikrochemiai reakcióiról 235. — Két eredeti Linné-féle növény a m. n. múzeum növénytani gyűjteményében (fac-similé-vel) 238.

---

**Megjegyzés.** A tartalom betűrendes jegyzéke a Természettudományi Közlöny XXVI-ik kötetének tárgymutatójába van beosztva.

Megjelenik évenként 5—6 füzetben, 3 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal; időnként szövegek között ábrákkal illusztrálva.

# PÓTFÜZETEK

A

## TERMÉSZETTUDOMÁNYI KÖZLÖNYHÖZ.

É V N E G Y E D E S F O L Y Ó I R A T .

E folyóiratot a társulat tagjai évi 1 frt ráfizetéssel kapják; előfizetési ára, a Természettudom. Közlönyvel együtt, 6 frt.

XXV. KÖTETHEZ.

1894. FEBRUÁRIUS

1. PÓTFÜZET.

### A chemiai affinitásról.\*

Dr. Eugenio Piñerúa, a santiagoói\*\* egyetemen a chemia professzora, a spanyol kormánytól megbízott, hogy a mult iskolai évben a nevezett egyetemen megnyitó beszédet tartson. E beszéde tárgyául a chemiai affinitásra vonatkozó ismereteinknek történeti fejlődését választotta.

Az affinitás kérdése a legutóbbi években történt nagy chemiai felfedezések óta megoldása felé nagy haladást tett ugyan, de végleg megoldottnak egyáltalában még nem tekinthető; sőt a legújabb rohamos fejlődés következtében a kérdés bizonyos értelemben elhomályosodott, a mennyiben a szaktudósok nézetei erre vonatkozólag egymástól gyakran igen eltértek. Ez indította Piñerúa professzort arra, hogy különféle illetékes szaktudósok véleményét levélben kikérje. Ezeket megnyitó beszédében összeállítva, sikerülten használta fel a kérdés mostani állásának tisztázására. Piñerúa engemet is megtisztelt ilyen kérdező levéllel, és feleletem viszonzásául szíves volt 238 lapra terjedő beszédét megküldeni.

Az önállólag megjelent munka czime: »*Los grandes problemas de la quinica contemporanea, y de la filosofia natural por el dr. E. Pinerúa y Alvarez. Santiago, 1893.*« Öt fejezetre van felosztva, melyek közül az első bevezetésül szolgál, a második a legrégebb népek felfogását ismerteti a természet jelenségeiről, nevezetesen a testek összetétele felől, és történeti alapon áttér az ide vágó új tudományos rendszerekre, melyekben a legkiválóbb filozófusok és természetbuvárok nézeteit jellemzi. A harmadik fejezetben az anyag, erő, idő és tér fogalmát fejtegeti. A negyedikben a modern chemiai atomismusról, Clausius kinetikai elméletéről és az elemi test fogal-

\* Előadta a szerző a K. M. Term. Tud. Társulat ásványtani-chemiai értekezletén 1893. november 28-ikán.

\*\* Santiago Spanyolország Galicia tartományának fővárosa, melynek egyeteme 1532-ben alapított.

máról szólva, bővebben ismerteti az elemek periódikus rendszerét és osztályozását. Mindezen fejezetekben szerző az illető tárgyakat történeti alapon és nagyszámú irodalmi forrásra való utalással tárgyalja. Az illető helyeken saját, gyakran érdekes és világosan körvonalazott nézeteit iktatja be. Végül az egész műnek mintegy harmadrésze az ötödik fejezetből áll, mely a chemiai jelenségekkel általában és különösen az affinitással foglalkozik. Mivel e fejezetben korunk szak tudósainak ide vágó nézete saját nyilatkozataikban van összeállítva, a tárgy fontosságánál fogva nem érdektelen, ha a fejezetnek ezt a részét kissé bővebben ismertetem meg.

E fejezet elején a szerző a régi népek nézeteit fejtegeti az affinitásról, a mely a tudomány fejlődéstörténetében igen hosszú korszakon át uralkodó volt. E korszakra nézve jellemző, hogy a chemiai jelenségek magyarázatára a természetfeletti, csodaszerű (misterioso) hatalmak közvetlen beavatkozását fogadták el. Első volt *Albertus Magnus*, ki az affinitás nevével jelölte azt az okot, mely két vagy több test egyesülését megvalósítja. Ezután röviden érinti *Becher*, *Stahl*, *Boërhave*, *Bergmann-Scheele*, *Boyle*, *Newton* ide vonatkozó nézeteit, nagyobb jelentőséget tulajdonítván *Fourcroy* és különösen *Berthollet* felfogásának. Szintén röviden érintve *Kirwan*, *Wenzel*, *Wollaston*, *Thénard*, *Dumas*, *Faraday*, *Ampère* ide vágó dolgozatait, áttér *Berzelius* ismert elektrochemiai teoriájára, és jellemzi ennek helyesbítését *Helmholtz* felfogásával. Ezzel kapcsolatban közli *Elias H. Bartley* nézetét (New-York, 1893. július 20),\* melynek tartalma lényegében a következő: ... »*Az affinitás szerintem nem egyéb, mint az anyagi atomoknak vonzó ereje a mely maguknak az atomoknak sajátos polárosságból ered. Ez a polárosság hasonlít a mágneséhez, azzal a különbséggel, hogy a pólusok száma változó, és hogy hatásuknak a módja szintén különböző. Az atómmágneseknek ellentétes pólusai (a vegyületekben) egymást semlegesítik ... A polárosság ereje átalakulhat fénynyé, hővé, elektromosságá, mechanikai energiává stb. Ezek nyilvánulásának közvetítésével annak erőssége megmérhető. A molekula a mágnességhez hasonló erőtől egyesített atomok csoportja.*« E felfogáshoz hasonló módon magyarázza *Walter Spring* (Liège, 1893. május 13) a chemiai vonzást, a mennyiben az atomokat körül folyó elektromos áramok kölcsönhatásának tulajdonítja, hasonlóan ahhoz, mikor a vas és aczél mágneses állapotot ölt.

Miután a thermodynamika és a disszocziáció nagy vívmányainak és a thermochemiai vizsgálatok eredményének hatását a chemiára

\* A rekeszjelbe foglalt jegyzetek az egyes tudósok levelének helyét és keltét fejezik ki.

néhány vonással vázolta volna, áttér az affinitás kérdésének legújabb felfogására, melyre vonatkozólag az illetékes szaktudósoknak írásban kikért véleményeit közli. Ezek közül nagyobbrészt az eredeti szövegezésben, de néhány esetben rövidítve, a következőket emelem ki:

G. Magnanini (Modena, 1893. július 1.) azt tartja: . . . »*hogya a kémiai affinitás legvalószínűbben ugyanazon energiatípusokhoz tartozik, mint a hő*«. W. Ramsay (London, 1893. június 22) nézete szerint »igen valószínű, hogy az energiának csak egyetlen neme van, de jelenleg kénytelenek vagyunk igen különféle fajait elismerni«. . . . Miután kifejezte, hogy minden jobban ismert energiatípus két tényezőre bontható, így folytatja: . . . »*Azt gondolom, hogy a kémiai energiának két tényezője az affinitás és az atomtömeg, de nem vagyok biztos benne . . . a kémiai energiát úgy tekintem, mint az energiának önálló külön fajtát. Megtörténhetik véletlenül, hogy az affinitásnak és egy más fajta energiának, például a hőnek egyik tényezője között kapcsolatra bukkanunk, de mindeddig nem sikerült ezeket az analógiákat és kapcsolatokat megmagyarázni.*« Calderon y Arana, a spanyol központi egyetem tanára, lényegileg azt mondja: »Elismerem, hogy a hő, az elektromosság és a mechanikai hatások átváltoztathatók kémiai különös erővé, az energiamegmaradás törvénye szerint. De hogy az affinitás egy önálló valami, ebből nem következik szükségképpen.«

A szerző ezután M. Berthelot-nak »*Essai de mécanique chimique*« című munkája és külön közlése (Páris, 1893. május 18) alapján ismert nézeteit fejti ki, melyek szerint a kémiai reakciókban kicserélt hőmennyiségek mértékeül szolgálnak a fizikai és kémiai munkák összegének. Ebből folyólag nevezett kémikus a *rokonságot* azon hatások eredőjének tartja, melyek két vagy több különböző testnek egy homogén testté való egyesüléséből állanak elő. Kapcsolatban ezzel felsorolja és értelmezi azon fő tételeket, melyeket Berthelot fönnidézett művében nagy terjedelemmel fejtett ki. Végül behatóan ismerteti, az ellenvetésekkel együtt, Berthelot-nak elhíresedett legnagyobb munkaelvét, mely szerint »*minden önként lefolyó kémiai reakció mindig azon testrendszer létesítésére törekszik, mely a legnagyobb hőfejlesztéssel jár*«. Ezt Berthelot más alakban így formulázza: *Minden kémiai reakció, mely előzetes (preliminár) munka és idegen energia hozzájárulása nélkül hőt fejleszt, szükségképpen önként folyik le.* Ez a reakciók szükségességének tétele.

Ezután ismerteti A. Ditte (Páris, 1893. május 29 és június 7) nézeteit, a ki teljesen egyetért St. Cl. H. Deville tanárának és Berthelotnak nézeteivel az affinitásról. Ferreira da Silva, a liszaboni akadémia tagja, az angol és német kritikák szerint, mint

a többbit, úgy a Berthelot-féle felfogást is ideiglenesnek tartja, de ez jelenleg még legjobb a tudomány terén.

A szerző is azt tartja, hogy Berthelot thermochemiai vizsgálatai nagy haladást jeleznek a chemiában. Felfogása sok tényt megmagyaráz, de számos kivétel is áll vele szemben. E tekintetben fel-  
említi Thomsen és Ostwald vizsgálatainak eredményeit, melyek konstatálták, hogy a savak erőssége és telítési hőjük között nincsen összefüggés. Különösen hangsúlyozza a reciprok reakciók létezését. Utóbbiakban ugyanazon hőfokon a hőcsere pozitív vagy negatív lehet, csupán a reagáló testek mennyiségi viszonyának változása miatt. Ezen az alapon szerző kimondja, hogy a thermikus maximum nem lehet döntő oka a reakció irányának. Thomsen és Berthelot thermochemiai magyarázatai nem vezettek semmiféle kielégítő eredményre. Ugyanebben a nézetben van Calderon Arana madridi és Mascareñas Hernandez barcelonai egyetemi professzor.

Ugyanily értelmű véleményeiket közölték vele egyenkint a következő tudósok: R. Carracido (Madrid, 1893. augusztus 19) a fennforgó nehézségeket kiemelve és Berthelot meg Van't Hoff tételeinek tökéletlenségeit hangsúlyozva, lényegében véve ezeket mondja: *»Nekem úgy látszik, hogy a chemiai affinitás különféle bonyolódott összeműködő okoknak az eredője, és ezek nem speczifikus jelleműek, melyek a jelenségek külön fájának felelnének meg.«* Szerző azután így folytatja: Megkeresett kollegámnak jogosult nézete igen elfogadható; mielőtt azonban magam eszméit jelezném, előbb közlöm azon tudósokét, kik jelenleg Európában a tudományos mozgalomnak élén állanak.

H. Schiff (Florenz, 1893. július 10) szerint az affinitás kérdése a chemiában a legfontosabb. Azt tartja, hogy a thermikus jelenségeket a legjobban tanulmányozták . . . . *»de a felett kételkedem, hogy a thermikus adatok elégségesek volnának az affinitás értékének megítélésére«* . . . . Végül azt mondja: *»az affinitás nem egyéb mint a fizikai energiák bonyolódott csoportjának eredője, ezekről jövőben a chemia fejlődése meg fogja mondani, hogy melyek azok a valódi összetevők, a melyek ezt az eredőt létesítik. De az utóbbi pontban jelenleg keveset vagy mitsem mondhatunk«*.

E. Paterno, professzor és államtanácsos (Róma, 1893. június 25) és G. Magnanini professzor (Modena, 1893. július 1) hasonló eszméket fejtenek ki a thermochemiai theoria elégtelenségére vonatkozólag; az utóbbi az Arrhenius-féle elektro-kinetikai hipothézis pártolója. Az első nézetének rövid foglalatja: *»Nem hiszem kedves kollega, hogy a thermochemiai jelenségeknek egyszerű és közvetlen mérése elégséges volna az affinitás meghatározására«*. Magnanini pedig

ezt mondja: »*A kérdéses affinitás nem egy erő, hanem valami különös alakja az energiának*«.

Than Károly, a budapesti egyetem tudós tanára (1893. június 30) azt tartja, hogy az affinitás kérdése a legfontosabb az általános chemiában. »Meg vagyok győződve, úgy mond, hogy a mechanikának törvényei a legnagyobb jelentőségűek manapság a tudománynak minden valódi fejlesztésére, különösen pedig a chemiai affinitás nagy kérdésének felderítésére. A tudomány mai állásában kissé nehéz az affinitást szigorúan definiálni. Azt hiszem nem igen tévedek, ha azt a következőképen fejezem ki: *A chemiai változást szenvedő testrendszer affinitása a rendszer potenciális energiájának az a része, mely szabad energia alakjában jelenik meg, mikor a reactio megfordítható módon folyik le.*\* A szabad energia pedig az összes energiának az a része, a mely ilyenkor külső munkává, vagyis az energiának akármely más fajává átalakulhat. Számos esetben bebizonyult, hogy a chemiai hatás intenzitása kizárólag a szabad energiának attól a maximumától függ, melyet a megfordítható átalakulás természet. Ennélfogva fel vagyunk jogosítva azt mondani, hogy *a chemiai affinitás nem egyéb, mint a chemiai rendszernek szabad energiája.*«

Dr. W. Ostwald professzor (Leipzig, 1893. június 5) a következőket mondja: . . . »Nagy tévedésben vannak azok, a kik a chemiai affinitást, mechanikai értelemben véve, erőnek vagy ehhez hasonlóknak tekintik. Jelenleg ezt úgy kell felfognunk, mint az energiának egy alakját. Azon fáradoztak, hogy ennek mennyiségét a thermochemia elveinek alkalmazásával meghatározzák; de ez a tan, a melyet Berthelot védelmez, nem szolgálhat arra, hogy a chemiai jelenségeket kielégítőleg megmagyarázza. E szerint azt hitték, hogy a reakciók alatt fejlődő egész hő mértékéül szolgálhat a chemiai rendszerek *értékesíthető vagy átalakítható energiájának*. Ez annyival kevésbé fogadható el, mert ezen energiának átalakítható része, az úgynevezett chemiai energia, mely a testekben van, néha nagyobb, gyakran pedig kisebb mint thermikai energiájuk. . . . Ennek daczára a chemiai jelenségek mindig úgy folynak le, hogy *a szabad energia csökken, és ilyen értelemben ez szolgálhat a chemiai affinitás definitívjára.*«

»Nézetem szerint két mód van az *átalakítható chemiai energiának* megmérésére. Az első átalakítása *elektromos energiává*. Az

\* Az általánosság kedvéért a »szabad energia« kifejezést használtam és nem annak a mértékét, a maximális munkát, mert a szabad energiának egész mennyisége reversibilis átváltozáskor nemcsak külső munkává, hanem egyenértékű elektromos energiává vagy esetleg más energiafajjává is átalakulhat.



ilyen elemeknek elektromindító ereje közvetlen mértéke a chemiai jelenségekben az értékesíthető energiának. A második mód abban áll, hogy mechanikai energiává alakítjuk át. Az oldott anyagok osmotikus nyomása és volumenergiája felől szerzett mostani ismereteink alapján kimondhatjuk, hogy az oldott testek egyenértékű mennyiségének *átalakítható chemiai energiája kipuhatható a mechanikai alakban értékesíthető energiának azon mennyiségével, mely a chemiai folyamat tartama alatt létesült.*»

W. Ostwald eme tanának, mely a legmodernebb chemiai tudomány vívmányait foglalja össze, az a felsőbbsege van, hogy az anyag szerkezetére vonatkozó minden hipotézistől független és azonfelül, hogy csupán oly mennyiségekre vonatkozik, melyek biztosan megmérhetők.

Dr. L. Meyer egyetemi professzor (Tübingen, 1893. május 19), mint a szerző már előbb kifejtette, nem pártolja az affinitásnak thermochemiai felfogását. Hajlandó hinni, hogy a chemiai reakciók lényegileg kinetikai módon folynak le, *de e pillanatban nem lehet mellőzni a testek atomjai között működő vonzóerőt.*

A. Lieben, híres bécsi professzor (1893. június 4) azt tartja, hogy mostanig nemcsak nem tudjuk, mi a chemiai affinitás, de hatásának törvényeit sem ismerjük. Ugyan-e nézetben van Spanyolországban a barcelonai egyetem tudós chemiatanára Dr. J. R a m o n d e L u a n c o, ki egyébiránt hajlandó azt hinni, hogy *a vegyülés vonzása, a Newton-féle attractionnak egy különös alakja.*

V. H. Van't Hoff, a kitűnő hollandi chemikus azt mondja: »a szokásos felfogás szerint az *affinitás* az az erő, mely chemiai változást törekszik létesíteni; mértéke az a munka, a melyet létesíthet.« . . . . Alkalmazzunk a folyamatra megfelelő ellenállást (például nyomást, ha a változás térfogatnövekedéssel jár) és emeljük ezt arra az értékre, mely a reakció megakadályozására szükséges, akkor megkapjuk az általa létesített munkának határértékét. De az ekként létesült munkát a thermo-dinamikában *szabad energiának* nevezik, mellyel a nevezett affinitás *azonos.*« . . . . »Ugyanez áll oly chemiai folyamatokra, melyek elektromos energiát fejlesztenek . . . . mert ha az ilyen folyamatokat meg akarjuk akadályozni, az ellenirányú áram elektromindító erejét azon magasságra kell felemelnünk, melyet a folyamat létesíteni bir. »Épen ezért mondhatjuk, hogy az affinitás = a reakciót fejlesztő munkával = a szabad energiával = az elektromindító erővel.« »Gázalakú vagy oldott rendszerek esetében az affinitás a koncentrációtól, szilárd és folyós testek rendszereiben pedig csupán a hőmérséktől függ.«

O. Petterson a híres stockholmi professzor (1893. június 10) a többek között ezt írja:

. . . . . »Elegendő okunk van elfogadni, hogy az úgynevezett affinitás az az erő, mely az atomok között hat, maguknak az atomoknak a funkciója, és hogy ez hatását bizonyos irányokban vagy erővonalakban végzi« . . . . .

Svante Arrhenius (Upsala, 1893. június 9) svéd tudósnek nézete az affinitásról lényegében véve hasonló ahhoz, melyet már régebben G. Williamson londoni professzor mondott ki. Arrhenius elmélete szerint nincs olyan kémiai affinitás, mely a kölcsönösen átalakuló molekulák atomjai között hat, hanem a reakcióknak csak egy mechanikai vagy helyesebben kinetikai állapotuk van. Ezt szerző az ezüstnitrát és nátriumchlorid példáján világosítja fel és kiemeli, hogy jelenleg nagyszámú tudós elfogadta a *kinetikai elektro-kémiai* elméletet a reakciók magyarázatára.

Végül Dr. G. Hagemann (Kopenhága, 1893. július 16) nézetét következőkben foglalja össze: . . . . »A molekulák bizonyos mozgó egyensúlyban lévő rendszerek, melyeknek állapota benső kapcsolatban van a hőmérsékkel és a nyomással« . . . . .

A szerző ezek után azt mondja, hogy, összeállítva a legkitünőbb európai chemikusok véleményét az affinitásról, kitűnik, hogy jelenleg igen csekély azoknak a száma, a kik Berthelotnak thermo-kémiai elméletét pártolják. Mind a mellett azt hiszi, hogy a reakcióhők ismerete nagyfontosságú marad, kivált mióta Horstmann a thermodynamika tételeit alkalmazta a thermo-kémia jelenségeire. A Horstmanntól felállított összefüggés és a temperaturafüggvény alkalmazása a kémiai reakciókban kicserélt hő tanulmányozására fontos haladás korszakának a kezdetét jelzi, melyet szerző a kémiai tudomány matematikai vagy racionális korszakának nevez.

A szerző véleménye szerint a helyes út, melyet a thermo-kémiának követnie kell, az, a melyen oly törvényhez jut, a mely alkalmas lesz matematikai kifejezésre. Ennek csírája szerinte bennfoglaltatik abban a kiegyenlítő elvben, melyet Van't Hoff a tudós hollandi chemikus a mozgó egyensúly elvének elnevezése alatt következő módon formulázott: *Az anyagi rendszer két különféle állapota között fennáll minden egyensúly a hőmérsék csökkenésével a két rendszernek azon része felé mozdul el, melynek képződése hőfejléssel jár.*

Ezután összehasonlítja ennek következményeit a Berthelot-féle legnagyobb munka elvével, mely szigorúan csak az abszolút zéruson érvényes. Van't Hoff elvét azután kapcsolatba állítja a Guldberg-Waage-féle tétellel, valamint a kémiai egyensúly körében végzett későbbi bűvárlatoknak eredményeivel. Végül saját nézeteit a követ-

kezőkben foglalja össze: Az úgynevezett affinitás, a vegyülés attrakciója vagy a chemiai energia eredetére nézve nem különbözik a testek azon hatásának egyéb nyilvánulásaitól, a melyekkel érzékeinkre hatnak, bármennyire különféle módon osztályozzuk is ezeket a nyilvánulásokat, a tanulmány megkönnyítésének érdekében. Nem tagadható, hogy számos egyszerű test van, a melyet egészen specifikus hatásmód jellemez. Ennélfogva kénytelenek vagyunk chemiai szempontból elfogadni, hogy az affinitás nevével jelölt energiának annyi egymásra vissza nem vezethető alakja van, a hány elem. Szerinte *az affinitás nem egyéb, mint a testekben foglalt átalakítható (transformable) azon energia, melynek következtében egymásra hatva, más egyszerűbb vagy összetettebb testek állanak elő.*

Az atómos molekula hipotézist elfogadva, azt következőképen definiálhatjuk. *»A rokonság az atómoknak szabad energiája, melynek hatása alatt, egymással egyesülve és egymásra hatva, különféle molekulás egyensúlyi rendszerek létesülnek«.*

De ezek a definíciók tulajdonképen igen keveset mondanak az affinitásnak természetéről és hatásának módjáról. Természete tekintetében semmit sem tudunk és épen ezért arról mit sem mondhatunk, mint legfeljebb azt, hogy *az a mozgásnak valamiféle neme.* De ez sem több mint szójáték és szánalmas összetévesztése igen különböző dolgoknak, t. i. *a mozgásnak és az okának, a mely azt létesíti.*

Az affinitás hatásának módja vagyis mechanizmusa, úgylátszik, kinetikai jellemű, de ez a hipotézis eddigelé nincsen annyira kifejlesztve, és nélkülözi még a szükséges általánosságot arra, hogy a chemiában végreghesen elfogadható legyen. Azt hiszi, hogy a Guldberg-Waage, Ostwald, Van't Hoff, Kohlrausch és Arrheniustól megkezdett kutatások, meg az újabb thermochemiai fontos buvárlatok nemsokára az affinitás mértékének és erősségének meghatározására fognak vezetni.

A mondottak szerző szerint röviden kifejezik azon főtényeket és elméleteket, a melyekben jelenleg összefoglalhatók ismereteink korunknak nagy chemiai feladatairól. Ezeket nagyhírű tudósok szünet nélküli munkásságának köszönjük, a kiknek emléke iránt nagy hála van kötelezve az összes emberiség. Végül, mondja szerző, *»nem fejezhetem be előadásomat a nélkül, hogy önök előtt ezen megtisztelő helyről mély elismerésemet ki ne fejezem mind azon tudósoknak, kik fényes eszméikkel hozzájárultak szerény munkám értékének emeléséhez«.*

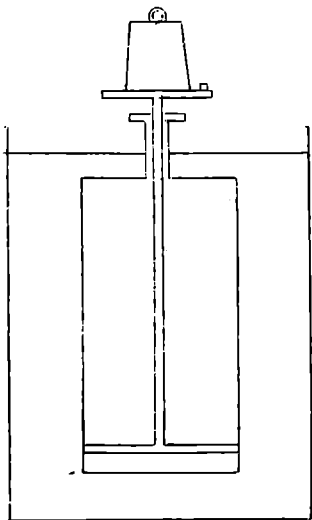
Ezeket mondja a megnyitó beszéd tudós szerzője az affinitás kérdésének mai állásáról. Fáradságos és értékes munkájával nagy mértékben hozzájárult a bonyolódott kérdés felderítéséhez, és e tekin-

tetben kiváló érdemeket szerzett. Legyen szabad ezek után a rendkívül érdekes nyilatkozatokra nekem is néhány észrevételt tennem. A felhozott husz chemikus közül néhányan azt állítják, hogy az affinitásról ma még igen keveset, vagy semmit sem tudunk. Ebben annyi igaz, hogy rendkívüli fontosságához képest a kívánatos világossággal a kérdés végleg megoldva még nincsen. Nagyobb része a nyilatkozatoknak egész általánosságban és hipotézises alakban van tartva, a mellyel a kérdés mai állását nem lehet a kellő világításban feltüntetni. Ha a kérdésre avval akarunk felelni, hogy az affinitás természetének, működésének úgy szólván mechanizmusának analitikai magyarázatát adjuk, ennek ideje még el nem érkezett és ki tudja elérkezik-e valaha. A szigorú tudománynak nem is az ilyen végső okok felkeresése a feladata; egyelőre szerényen be kell érünk a törvényszerűség felismerésével. És hogy ez nem csekély dolog, azt bizonyítja a gravitáció története. Mindenki tudja, hogy annak a természetét és mechanizmusát nem ismerjük; az, a mit róla tudunk, a hatásának a törvénye, de azt is tudjuk, hogy miféle korszakot alkotó jelentősége volt e törvény felismerésének, nemcsak a szorosabb értelemben vett természettudományra, hanem általában a világról való felfogásunkra.

Ily szellemben, t. i. az affinitásnak törvényszerű összefüggéséről a megfigyelhető változásokkal és az affinitás mennyiségének szabatos mértékéről csak négyen nyilatkoztak, ugymint Berthelot, a kihez Ditte is csatlakozik, továbbá Ostwald, Van't Hoff és én. Az elsőnek nézete, hogy az affinitásnak mértéke a reakcióhő, bár sok esetben qualitative egyezik a tényekkel, számos esetben ellentétben van velők, és a legújabb szigorú vizsgálatok eredménye szerint elvben nem helyes. A három utóbbinak megegyező véleménye az affinitásról teljes összhangban van Helmholtz-nak felfogásával a thermodynamika második föltételéről, és az affinitásról kifejezett nézetük e tételnek közvetlen folyománya. Úgy vagyok meggyőződve, hogy a kérdésnek ez a felfogása az, a mely, noha még csak a fejlődés kezdetén van, tudományos szigorúságra számot tarthat és a legújabb kutatások vivmányait a hipotézisektől függetlenül hűen fejezi ki. Ámbár az affinitás ily irányú felfogása már néhány év óta meg van alapítva, és az abból Van't Hoff-tól és másoktól is levont következtetések a legkülönfélébb törvényekkel és tényekkel mennyiségi összhangzásban vannak: mind a mellett a chemikusok legnagyobb része nem tette azt annyira sajátjává, mint a tárgy fontossága szerint kívánatos volna. Ennek oka, nézetem szerint, egyrészt abban van, hogy az említett felfogás szigorú megalapítása nagyobbbrészt a tudománynak oly területén történt, mely a chemia leiró és gyakorlati irányával foglalkozók nagy részére nézve idegenszerű. Másik és főoka talán

az, hogy az idevágó fogalmak meg az új vívmányok eredménye, mint rövidségük miatt a főnebb közölt vélemények is, többnyire implicite nyertek kifejezést. Ezek sok tekintetben nem elégségesek arra, hogy a specziálisan ez irányban nem foglalkozók világos képet kapjanak a dolog lényegéről, és így a közérdeklődést felköltsék.

Legyen szabad ennél fogva fennebb közölt nyilatkozatomnak megvilágítása érdekében, az ide vágó fogalmakat és e fogalmak jelentőségét néhány lehetőleg egyszerű példán közérdekű alakban kifejtennem. Ezek a fogalmak azok, melyeket nagyobbbrészt Helmholtz-nak alapvető értekezéséből »Die Thermodynamik chemischer Vorgänge« (Berliner Akad. 1882.) munkában lévő tankönyvem czéljaira dolgoztam fel. A következők az idevágó fejezet egyes részeinek kivonatai.



1. ábra.

Képzeljünk egy dugós hengert, melynek dugója alatt 18 gr. víz van, a felette lévő tér pedig légüres; a dugó szára legyen légzárólag a henger nyakába illesztve, és tegyük fel, hogy a súlytalan dugó és szára surlódás nélkül mozoghat. A dugó szárának külső tányérkájára legyen egy nagy és egy igen kicsiny súly feltéve, melyeknek nyomása a vízre egy atmoszféránál valami csekélységgel nagyobb. Állítsuk most az egész készüléket nagy mennyiségű forró vízzel telt edénybe, a melyet lámpa segítségével állandóan e hőmérséken tartunk. Mikor az egész rendszer  $100^{\circ}$  C. fokra felmelegedett, a dugó alatti víz gőzének feszítő ereje épen egy atmoszférát tesz. Vegyük el most a kisebb súlyt az asztalkáról, úgy hogy a fennmaradt súly

nyomása, valami csekélységgel kisebb legyen egy atmoszféránál. Ekkor a gőz feszítő ereje a súlynak közelítőleg egyenlő de valamivel csekélyebb ellennyomását le fogja győzni, és a dugót meg a súlyt lassankint fel fogja tolni, tehát ennek nehézsége ellenében külső munkát fog végezni. E közben a víznek elpárolgása miatt le kellene hűlnie, de a forró vízfürdő az elpárolgás hőjét folyvást pótolja. Ehhez képest az elpárolgó víz környezetéből bizonyos hőmennyiséget vesz fel. Mikorra az egész víz mennyisége  $100^{\circ}$ -os gőzzé változott és a henger üregét kitöltötte, a súly, melynek nehézségét  $P$ -vel jelölhetjük,  $s$  úton át emelkedett fel; a változáskor létesült munka mennyisége  $e$  szerint lesz  $P \cdot s = L$ . Jelöljük az e közben felvett hőmennyiségét  $Q$ -val,  $U$ -val pedig a 18 gr. víz belső energiájának azt a

megváltozását, mely az elpárolgás miatt állott elő. A thermodynamikában a felvett hőt és a létesített külső munkát pozitíveknek tekintik, ellenben a testek belső energiájának növekedését negatív jellel szokás kifejezni. Ehhez képest az energiamegmaradás törvénye szerint  $Q = L - U$ , a felvett hő egyenlő a végzett munkának és a belső energia növekedésének összegével, vagy, a mi egyre megy

$$U = L - Q \quad 1)$$

hol e három energia-mennyiség ugyanazon egységekben és pedig a chemiában szokásos hőegységekben van kifejezve.

Ez a folyamat *isotherm* volt, mert a változás egész tartama alatt a hőmérsék állandó maradt. Ezenkívül a folyamat *reversibilis*, azaz megfordítható is volt. Megfordíthatónak nevezzük az olyan folyamatot, mely idegen energia felhasználása nélkül az ellenkező irányban is lefolyhat. Valóban ha az asztalkán lévő súlyhoz, az elhanyagolható csekélységű kis súlydarabot visszateszünk, úgy hogy ezeknek nyomása elenyésző csekélységgel nagyobb legyen a gőz nyomásánál, akkor a dugó lassanként le fog sülyedni, a vízgőz pedig 100<sup>o</sup>-os vízzé fog megsűrűdni, és a gőz belső energiája  $L - Q$ , meg a súly lesülyedéséből eredő felemésztett munka  $-L$  ismét hővé alakul, mely a forró vízfürdőbe megy át. E két hőrészet összege  $L - Q - L$  ugyanaz a  $-Q$  hőmennyiség, melyet a folyamat első szakaszában az elpárolgó víz munkavégzése közben felvett. Ekkor az egész rendszer minden tekintetben a kezdeti állapotába jutott vissza, a folyamatnak két szakasza együttvéve tehát egy *körfolyamatot* tesz.

A rendszerünktől a körfolyamat első szakaszában létesített munka értéke *legnagyobb*, ha a változás *reversibilis* módon folyik le. Mert ha az előbbinél sokkal kisebb súlyt teszünk az asztalkára, akkor ezen kevesebb súlyt emelte fel csak a kiterjedő gőz, és evvel arányosan kevesebb munkát is fejlesztett. De ez a kevesebb munka magában véve nem is elégséges arra, hogy a folyamat megfordított irányban történhessék, mert a kisebb súlynak a nyomása kisebb lévén a gőznek ellenkező nyomásánál, lehetetlen hogy ezt legyőzze, és így a vízgőzt megsűrítse, ekkor tehát a folyamat meg nem fordítható. Ha az asztalkára nagyobb nehézségű súlyt teszünk mint a gőz nyomása, akkor gőzképződés, és így az átváltozás első szakasza, tehát a munkalétesítés is lehetetlen. A mondottakból világos, hogy a létesíthető *maximális munka csak akkor áll elő, ha a folyamat reversibilis módon történik*, vagyis, ha a súly ellennyomása épen akkora, mint a gőz nyomása.

Ismételjük most a fönnebb leírt körfolyamatot oly módon, hogy a dugó asztalkájára semmi súlyt sem adunk. Ekkor, minthogy semmi ellennyomás nincsen, a víz rohamosan fog gőzzé változni és a hen-

gernek légüres terét gyorsan betölti a nélkül, hogy munkát végezett volna. Ez a folyamat természetesen szintén meg nem fordítható, mert a megfordításhoz szükséges mechanikai munkából semmi sem létesült. Az a hőrésztlet, mely reverzibilis átalakuláskor  $L$  mechanikai munka termelésére fordított, most a heves elpárolgás miatt a vízgőz részeinek kinetikai (mozgási) energiát szolgáltatott, de ez a gőzrészecskék heves ütközése és súrlódása miatt ismét hőenergiává változott és a hőmérsék kiegyenlítése után a vízfürdőbe ment vissza. Egészben véve tehát most ezzel a hőrésztlettel  $L$ -et, kevesebb hőmennyiséget, t. i.  $U$  h. e. vett fel a víz, mint a reverzibilis átváltozásokor, a mikor ez  $Q$  volt.

Valamely testrendszer energiájának azt a részét, mely isotherm és reverzibilis átváltozásokor mechanikai munkává alakítható, Helmholtz *szabad energiának* nevezi. Ez az elnevezés a mechanikai munkának azt a sajátosságát jellemzi, hogy ez mindenféle más energiafajjá, tehát a véges tömegeknek kinetikai energiájává, elektromos, sugárzó, kémiai vagy hőenergiává teljesen, azaz korlátlanul és így *szabadon* átváltoztatható; ellentétben a hőenergiával, a mely csak bizonyos feltételek alatt és ekkor is a körülményektől megszabott *korlátolt* mennyiségben alakítható át mechanikai munkává. A fönnebbi definíció szerint a *szabad energiának mértéke az a maximális munkamennyiség, a melyet a rendszer isotherm átváltozásokor létesít.*

Fönnebbi kísérletünknek első szakaszában keletkezett  $L = P \cdot s = 746$  hőegységnyi munka,\* a mely a  $100^0$ -ú víznek egy atmoszfera külső nyomás alatt, tehát reverzibilis módon történő elpárolgásokor állandó ( $100^0$ ) hőfokon létesült, megméri a 18 gramm  $100^0$ -ú víznek a szabad energiáját a leírt átváltozásra nézve. Azt mondhatjuk tehát, hogy mikor a 18 gr.  $100^0$ -ú víz ugyanazon hőfokú vízgőzzé változott, szabad energiája 746 h. e.-nyi értékkel csökkent, a mennyiben szabad energiájának ekkora mennyisége külső munkává változott át. Ugyanekkor belső energiája  $U = L - A = 8909$  hőegységgel szaporodott. A vízgőz ezen belső energiája (a vízgőz g. molekula rejtett hőjének és a termelt munkának a különbsége) az adott körülmények között, t. i.  $100^0$ -on és 1 atm. külső nyomás alatt semmiképen sem alakítható munkává. Ezért Helmholtz a vízgőz energiájának ezt a részletét *kötött energiának* nevezte. Ha megfordítható módon a gőzt ismét vízzé alakítjuk, akkor az adott körülmények között az energiának ez a részlete ismét csak hővé alakulhat vissza és a most felhasznált munkából keletkező hővel együtt (melyeknek összege  $U - L = Q = 9655$  h. e.) átmegy a vízfürdőbe.

\* Mindenütt a  $18^0$ -ra vonatkozó középhőegység van értve.

A forró víz elpárologtatásával végzett körfolyamatunkban a tapasztalás bizonyítja, hogy ha a körfolyamatnak mind a két szakasza isotherm és reverzibilis módon folyik le, az első szakaszban keletkezett munka  $+L$  épen akkora volt, mint a második szakaszban felemészített  $-L'$ , azaz, hogy a kettőnek összege zerus.

$$L - L' = 0 \quad 2)$$

Ez a tény egy nagy általános érvényű tapasztalati törvény megértésére vezet bennünket. A perpetuum mobile lehetetlenségéből bizonyították be tudvalevőleg az energiamegmaradás törvényét. Az energiamegmaradás törvényével azonban nem ellenkeznek egy olyan gépezetű rendszer, mely állandó hőmérsékű környezetéből hőenergiát felvéve, azt szünet nélkül egyenértékű mechanikai munkává alakítaná át. Az ilyen gép, minthogy a természetben állandó hőmérséken úgyszólván végtelen mennyiségű hőenergia van, az ennek rovására fejlesztett munkával önmagát szünet nélkül mozgásban tarthatná és a részeinek surlódására felhasznált munka ismét hővé alakulna vissza. Ez tehát egy nem lenne a perpetuum mobilének, mely az energiamegmaradás törvényével ellentétben nem volna; rövidség kedvéért nevezzük ezt a képzelhető gépet *hő-perpetuum-mobilének*. *A tapasztalás és kísérlet egyaránt kétségbevonhatatlanul bizonyítja, hogy a hő-perpetuum-mobile szintén lehetetlen.* Ennek legegyszerűbb kifejezése a fönnebbi 2) egyenlet. Mert tegyük fel, hogy egy másik oly gépet szerkeszthetünk, melyben a 18 g. 100<sup>o</sup>-ú víznek megsűrítésére isotherm és reversibilis módon  $L$ -nél kisebb  $-L'$  munkát kellene felhasználnunk; ezt a két szerkezetet úgy egyesíthetnők, hogy a gőzzé alakítást az első géppel, ellenben a visszaalakítást a másodikkal végeztetnők. Minthogy ekkor a felemészített munka kevesebb a létesülőnél,  $L - L'$  munkanyereség állana elő. De ezt a körfolyamatot tetszés szerint ismételve, világos, hogy a két szerkezet egyesítésével oly gépet létesítettünk volna, mely a környezet hőjét állandó hőfokon tetszés szerinti mennyiségben munkává alakítaná. Ez a hő-perpetuum-mobile volna; mivel pedig ez lehetetlen, bármiféle szerkezetű és anyagú rendszerre nézve szükségképen kell hogy  $L = L'$  legyen, tehát hogy:

$$L - L' = 0$$

Általánosan ezt a tételt a következő módon fejezhetjük ki:

*Az isotherm és reversibilis körfolyamatokban a mechanikai munkák összege zerus.*

Ez nem egyéb mint a thermodynamika második főtételének egy külön alakja. E tételt nem isotherm, de reversibilis körfolyamatokra.



rendesen  $L = Q \frac{T - T_1}{T}$  alakjában szokták kifejezni, hol  $L$  a körfolyamat alatt létesült munkák összege,  $Q$  az isotherm szakaszban felvett hő,  $T$  a nagyobb,  $T_1$  az alacsonyabb hőfok, melyek között a reversibilis körfolyamat történt. Ha a körfolyamat isotherm, vagyis ha  $T = T_1$ , akkor  $L = 0$  úgy mint fönnebb találtuk.

Ugyancsak a hő-perpetuum-mobile lehetetlenségéből általános érvénnyel levezethető az a tétel, hogy idegen energia hozzájárulása nélkül, tehát önként csak olyan változások folyhatnak le, a melyek munkafejlesztéssel járnak. Végeztessük a fönnemlített körfolyamatot ellenkező irányban, azaz induljunk ki a 100<sup>o</sup>-ú vízgőzből és tegyük föl, hogy a súlynak az asztalra helyezése nélkül, tehát önként, azaz munkaemésztés nélkül történhetnék meg a gőznek vízzé sűrűsödése. Ezután hagyjuk a vizet isotherm és reversibilis módon, tehát munkafejlesztéssel gőzzé változni. Ha ez lehetséges volna, oly isotherm és reversibilis körfolyamatot végeztünk volna, a melyben, munka nem használtatott fel, hanem csak termett. De ez ismét a hő-perpetuum-mobile volna; mivel ez lehetetlen és ezt az okoskodást minden hasonló körfolyamatra alkalmazhatjuk: határozottan állíthatjuk, hogy a természetben idegen munka hozzájárulása nélkül, *azaz önként csak olyan változások folyhatnak le, a melyek munkafejlesztéssel vagy általánosabban a szabad energiának csökkenésével járnak.* Az ilyen önkéntes folyamatoknak visszaalakítására pedig mindenkor ugyanannyi külső munkának a felhasználása kívántatik meg, mint a mennyi a szabad energia csökkenésének megfelel.

A fönneleírt példán kívül ilyen folyamatok a gázoknak kiterjedése a vacuumban, a különmemű gázoknak diffúziója egymásba, a hőnek magasabb hőfokról alacsonyabbra történő átmenete és az önként lefolyó chemiai reakciók. Mindezek olyan folyamatok, melyek a szabad energia csökkenésével járnak, és az így önként megváltozott rendszerek végállapotukból a kezdeti állapotukba csak határozott munkamennyiség felhasználásával vihetők vissza. A víz szabad energiájának csökkenése ugyanakkora, akár reversibilis, akár irreversibilis úton történik a gőzzé való változás. A különbség, mint láttuk, csak abban áll, hogy első esetben a szabad energia munkává, az utóbbiban pedig hővé alakul. Az irreversibilis módon képződött vízgőznek reversibilis és isotherm megsűrítésére épen annyi munkát kell felhasználnunk, a mennyit az isotherm és reversibilis körfolyamatnak első szakaszában a szabad energia fejlesztett. A szabad energia mennyiségét tehát a visszaváltozáskor felhasznált munka mennyiségével is megmérhetjük. Ez a maximális munkamennyiség, a mely az isotherm és reversibilis átmenetkor létesül, teljesen és egyértelműleg meg van határozva a

rendszernek kezdeti és végállapotával. Minthogy pedig ez a maximális munka mértéke a szabad energiának, bármiként történt is a szabad energiának csökkenése, t. i. a reversibilis vagy irreversibilis úton, a csökkenés értéke ugyanaz. E szerint kimondhatjuk, hogy *»bármely rendszer szabad energiájának változása kezdeti és végállapotával teljesen meg van határozva, és az úttól, melyen az átmenés történt, független.«* Ez a tétel természetesen a kémiai folyamatokra nézve is érvényes és látható, hogy kémiai reakciókban a szabad energia változása egészen hasonló tételben fejezhető ki, mint a reakcióhő, vagyis az összes energia változása.

A mondottak után lássuk, hogy a kifejtett tételek alapján miként határozhatjuk meg a kémiai affinitás fogalmát és értékét. Az a tétel, hogy az önként lefolyó változások mindig a szabad energia csökkenésével járnak, a termodinamika második tételének következménye, és ez arra kényszerít bennünket, hogy az önként lefolyó változásoknak legközelebbi okát épen a szabad energia csökkenésében keressük. Az energiának minden jól ismert fajtát tudvalevőleg két tényezőre bonthatjuk fel, ú. m. a potenciális\* és a tartalmi tényezőre. Így a gázok kiterjedési (vagy volum) energiájának, potenciáltényezője a nyomás, tartalmi tényezője a volum. Az utóbbi értékének különfélesége a rendszer különféle részeiben semmi hatással sincsen a változás előidézésére. Ha például két gáz egy hengerben mozogható dugóval van elkülönítve, egészen közönyös, hogy az egyik gáz térfogata nagyobb-e vagy kisebb, mint a másiké; mert ha nyomásuk egyenlő, változás önmagától az ilyen rendszerben nem áll elő. Arra, hogy önkéntes változás létesülhessen a rendszer egyes részeiben a potenciáltényezőnek, esetünkben a két gáz nyomásának, szükségképen különbözőnek kell lenni. Ha ez a változás reversibilis módon folyik le, akkor az ilyen folyamat mechanikai munkát létesít. Ennek a maximális mennyisége arányos egyrészt a potenciáltényezők különbségével, másrészt a tartalmi tényező változásával. Így a vizgőzzel végzett folyamatunkban, a  $100^{\circ}$ -ú víznek feszítő ereje  $P$  volt az állandó potenciálkülönbség, a mennyiben a dugó felett lévő vácuumban a nyomás zérus volt; a térfogat változása,  $V$  pedig a tartalmi tényező változása volt. A kettőnek szorzata,  $PV$  adta azt a maximális munkamennyiséget  $L$ , mely reversibilis lefolyáskor csak úgy létesülhetett, ha a dugóra a súly nehézsége a gőz nyomásával egyenlő, de ellenkező irányú erővel hatott. Ily feltétel, tehát a hőmérsék állandósága és a reversibilitás feltétele alatt, mint láttuk,  $L = PV$ . Ez az a maximális munkamennyiség, a mely az elpárolgó víz és vízfürdőből

\* Ostwald ezt intenzitási tényezőnek nevezi.

álló rendszer szabad energiájának egyenértékű átváltozása következtében állott elő. Ha a munka fejlesztésének megfelelő szabad energia csökkenését —  $F$ -el jelöljük, következik, hogy  $PV = -F$ . Osszunk el ennek mindkét tagját  $V$ -vel, akkor lesz:

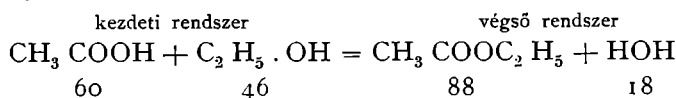
$$P = \frac{-F}{V} . \quad 3)$$

$V$  a tartalmi tényező változása lévén, ha a maximális munkát, vagy a mi érték tekintetében egyre megy, a szabad energia csökkenését evvel osztjuk, tulajdonképen azt kerestük ki, mennyi volt a szabad energia csökkenése a tartalmi tényező (itt a térfogat) változásának egységére számítva. Ez, mint látjuk, egyenlő  $P$ -vel. De  $P$  nem egyéb mint a potenciáltényező értéke, esetünkben a meleg vízgőznek a nyomása, vagyis *maga az a nyomóerő, a mely a változást létesítette.*

A teljes analogia alapján, mely a különféle energiafajoknak megfelelő tényezői között fennáll és ezen tényezők fennjelzett sajátságainak megfontolásával beláthatjuk, hogy az, a mit itt kifejtettünk, minden energiafajra nézve érvényes. Ez alapon általában kimondhatjuk, hogy:

*Minden önként lefolyó változásban, mikor a tartalmi tényező értéke az egységgel változott meg, az ez alatt keletkezett maximális munka vagyis a szabad energia csökkenése azt az erőt méri meg, mely a változást létesíti.*

A chemiai átalakulások szintén természetes folyamatok lévén, kétségtelen, hogy ennek a törvénynek szintén hódolnak. Az a tény, hogy minden jól ismert energiafaj két tényezőre bontható, feljogosít bennünket arra, hogy a chemiai energiát is ilyenekre, t. i. tartalmi és potenciális tényezőkre bontsuk fel. A chemiai energia az átalakulásban szereplő anyagoknak mennyiségével arányos lévén, az anyag mennyisége a chemiai energia egyik tényezője. Mivel az anyag viszonyos *mennyisége* a chemiai reakciók létesülését és irányát nem szabja meg, ez a tényező a *tartalmi tényező*. Tudvalevőleg az elemi alkatrészek minősége meg nem semmisíthető, azaz egyik elem minősége a másikévá át nem változtatható. Ennélfogva ez a tartalmi tényező minden egyes vegyületre elemi összetétele szerint más és más, az egyes vegyületre nézve úgyszólván egyéni. E miatt minden egyes chemiai rendszerre nézve a tartalmi tényező egységeül legcélszerűbben a gramm-molekula súlyokban kifejezett azon mennyiségeket fogadhatjuk el, melyek a chemiai egyenleteknek egyik oldalán vannak felírva. Így az eczetéther képződésének egyenletében

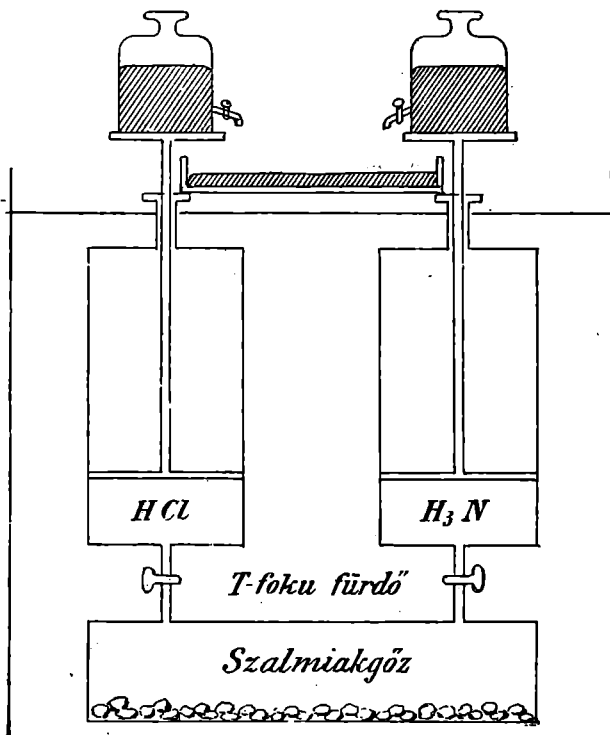




módon előáll vagy eltűnik, akkor a keletkezett vagy felemésztett maximális munka  $\pm 2 T cal$ . Alkalmazzuk ezt arra a körfolyamatra, a hol a gramm-molekula víz gőzzé változik és visszaalakul  $100^{\circ} C$ -on. Legyen az első szakaszban a szabad energia csökkenése  $-F$ , a gőznek visszaalakításához szükséges munka, mint épen láttuk, lesz  $-2 T$ . De az isotherm és reversibilis körfolyamatban a mechanikai munkák összege zérus, tehát  $-F - 2 T = 0$ ; honnét, mivel  $T = 273 + 100$

$$-F = 2 T = 746 cal.$$

Ez a szabad energia csökkenése, mikor a g.-mol. víz  $100^{\circ}$ -on gőzzé változik át. Ez képviseli a fönnebiek szerint az erőt, mely a víz



2. ábra.

elpárolgását, tehát a változást létesíti. Ha a gőzképződést a chemiai változások analogiája szerint fogjuk fel, akkor ennek a thermochemiai egyenlete  $H_2O = H_2O - 9655 cal$ , hol a dült betűkkel írt képlet a gőzt,  $-9655 cal$  pedig a vízmolekula elpárolgási hőjét jelenti, a mely sokkal nagyobb mint a szabad energia csökkenése.

A szalmiaknak ammonia és sósav-gázból képződésekor a szabad energia csökkenését következőkép számí-

hatjuk ki. Képzeljünk egy edényt, mely két olyan dugós hengerrel van összekötve, a melyet a vízgőz körfolyamata alkalmával leirtunk. A csapokkal elzárt hengerekben legyen egy-egy gr.-molekula sósav és ammonia-gáz, az alsó edény vacuumában pedig legyen szilárd szalmiak. Az egész készüléket egy fürdőbe állítva, felmelegítjük oly magas  $T$  fokra, hogy a szalmiak egy része elpárolgjon. Legyen e hőfokon a gőzének összes nyomása  $P$ . Mivel a szal-

miák gőze egyenlő térfogat sósav és ammoniára van disszociálva, az egyes gázoknak parciális nyomása  $\frac{1}{2} P$ . Ugyanazon a  $T$  fokon legyen a hengerekbe zárt két gáznak nyomása egyenkint  $P'$ .

Ha a két hengerben lévő gázokat az alsó edénybe betoljuk, minthogy a hőmérsék állandó, a disszociált szalmiákgőznek a nyomása nem növekedhetik, hanem a betölt gázoknak egész mennyisége egy g.-mol. szilárd szalmiákká fog egyesülni. Mivel a hengerek gázainak és a szalmiák gőzének nyomása igen különböző, hogy bevitelkor a megfordítható körfolyamat feltételeinek eleget tegyünk, a következő műveleteket kell végeznünk.

1. A két hengerben foglalt gázt az isotherm  $T$  fokon reversibilis módon addig hagyjuk kiterjedni, míg nyomásuk  $P'$ -ről az alsó edényben foglalt gázok parciális nyomására  $\frac{1}{2} P$ -re csökkent. Ezt úgy képzelhetjük végrehajtva, hogy az asztalkákon levő edényekből a higanyt, melynek nehézsége a gázok nyomását egyensúlyozza, a higanyos edények csapjainak óvatos kinyitásával lassan és apró cseppekben hagyjuk kifolyni, az alájuk helyezett tálba.

A két gáz kiterjedése önként történik, és az ekként létesült maximális munka értéke egy ismert képlet szerint mindenik gázra  $RT \ln \frac{2P'}{P}$ , hol  $l$  a természetes logaritmust jelenti.\* A két gáz léte-

$$\text{sítette munka együttvéve lesz } = 2 RT \ln \frac{2P'}{P} \quad 1_a)$$

2. Most nyissuk ki a hengerek csapjait, ekkor, ha a higany nyomása végtelen csekélységgel nagyobb a gázok nyomásánál, a két gáz (mert nyomásuk egyenlő a szalmiák gázainak parciális nyomásával) reversibilis módon jut át az alsó edénybe. A betolást oly lassan történtenek kell képzelnünk, hogy a reakcióhőnek ideje legyen a fürdőbe átmenni, úgy hogy az edényben a hőmérsék mindig állandó maradjon. Itt a betölt két gáz állandó  $P$  nyomáson szilárd szalmiákká sűrűdik meg, tehát összesen 2 g.-mol. gáz tűnik el. Az ekkor felémésztett munka a fönnebbi 4 egyenlet szerint

$$= -2 RT \dots \quad 2_a)$$

3. Ha a szabad energia csökkenését az 1. és 2. szakaszban —  $F$ -el jelöljük, akkor a két szakasznak ellenkező irányban való visszavezetésére, a mellyel a körfolyamat befejeztük, a felhasználandó munka vagy a szabad energia növekedése

$$= + F \dots \quad 3_a)$$

\* A természetes logaritmusoknak a bázisa  $e = 2.7182818$ . A természetes logaritmust megkapjuk a közönségesből, ha ezt 2.3025851-el szorozzuk.

A fönnebbi tételből folyólag ezen isotherm és reversibilis kör-folyamatban is, a szereplő munkák összege

$$2RTl^2\frac{P'}{P} - 2RT + F = 0,$$

honnét, ha tekintetbe vesszük, hogy  $R = 2 \text{ cal}$ .

$$-F = 4T\left(l^2\frac{P'}{P} - 1\right) \text{ cal.} \quad 5)$$

Horstmann kísérletei szerint,\* ha  $T = 273 + 260^\circ \text{ C.} = 553$ , akkor  $P = 68.7 \text{ mm.}$  és ha  $P' = 760 \text{ mm.}$ , akkor a számítás megejtése után kiadódik, hogy

$$-F = 44702 \text{ cal.}$$

Ennyi a szabad energia csökkenése, mikor  $260^\circ \text{ C.}$ -on egy atm. nyomású sósav és ammoniagázból egy g.-molekula szilárd szalmiak áll elő. Ez képviseli tehát azt az erőt, mely a szilárd szalmiak képződését okozza. Az említett körülmények között tehát ez a szalmiak képződésének szabad energiája, más szóval a sósav és ammoniagázoknak affinitása. A leírt reakciónak thermochemiai egyenlete alacsony hőfokon ( $18^\circ$ ) Thomsen szerint



Ez a képződési hő lényegesen különbözik a képződés szabad energiájától. A reakcióhő csaknem független a nyomástól, míg az affinitás a 5) egyenlet szerint alacsonyabb hőfokon (kis  $P$  mellett) pozitív, magas hőfokon negatív lesz (ha t. i.  $P > 2P'$ ). Mikor pedig  $l^2\frac{P'}{P} = 1$ , vagyis mikor a disszociáció nyomása  $P = 0.75 \text{ atm.}$ , akkor a szabad energia változása, tehát az affinitás  $= 0$ . Ez, Horstmann észleleteiből interpolálva, körülbelül  $330^\circ \text{ C.}$ -on áll elő, ezen a hőfokon tehát a két gáz nem egyesül szalmiakká.

A mondottakból világos, hogy az, a mit mai értelemben chemiai rokonságnak nevezünk, nem olyan erő, mely ugyanazon testrendszerre nézve is minden körülmények között állandó. Sőt inkább ezt első sorban a hőmérsék függvényének kell tekintenünk, melynek értéke ezenfelül a halmazállapot, a nyomás meg a térfogattal, tehát a koncentrációval változik. Röviden, az affinitás a rendszer állapótával változó.

Ha  $P$  alatt oldatokban az osmotikus nyomást,  $V$  alatt az oldószer térfogatát értjük, akkor oldott rendszerekre nézve az affinitás értékét hasonló elvek szerint határozhatjuk meg.

\* Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1869. II. köt. 137. l.

\*\* A cursiv képletek gázállapotot, a kövérek szilárd állapotot jeleznek.

A thermodynamikának második főtételét először Horstmann (1869), később pedig T. Gibbs alkalmazta a kémiai reakciókra. A szabad energia fogalmát és jelentőségét pedig Helmholtz fönnidézett nagyszabású értekezésében (1882) derítette ki. Mielőtt ezek ismeretesek voltak, a thermochemiával foglalkozó chemikusok, nevezetesen J. Thomsen (1853) és Berthelot (1867) a reakcióhőt tekintették a rokonság mértékének. Az utóbb nevezett buvárok felfogásukat arra a tapasztalatra alapították, hogy a jól ismert kémiai reakciók legnagyobb része hőfelesztő (exothermikus) és ezt általánosították. Ennek az általánosításnak folyamánya, hogy minden önként végbemenő kémiai folyamat hőfejléssel jár. Az eddig mondottak szerint nem kételkedhetünk, hogy ez a felfogás ily egyszerű alakjában tarthatatlan.

Egyes folyamatok, minő az illékony folyadékok elpárolgása, továbbá a káliumhidroszulfátnak képződése kénsavból és káliumszulfátból, valamint a sósav hatása a nátriumszulfátra stb. mindmégannyi folyamat, melyek önként folynak le és nagy lehűléssel, tehát hőemésztéssel járnak. A megfordítható folyamatoknak legnagyobb része alacsonyabb hőfokon hőfelesztő ugyan, de magasabb hőfokon mind hőemésztő; mindezek a nevezett felfogással egyenes ellentétben vannak. Ezt az eredményt a thermodynamika második tételének alkalmazása derítette ki, a kémiai reakciókban. E tétel pedig általános érvényű szigorú törvény, melynek eddig minden következménye mennyiségi szigorral bevállott a jól tanulmányozott reakciókban. Ugyanennek folyamánya az is, hogy a szabad energia csökkenését kell a kémiai rokonság mértékének tekintenünk. Nem az összes energiának, hanem a szabad energiának változása szabja meg azt, hogy a reakció önként folyik-e le vagy nem, és hogy mily értelemben történik meg. Minden teljesen irreversibilis folyamatban egészen hővé változik a szabad energia és ha csupán csak a szabad energiarézsleteket vennők tekintetbe, minden többi energia-változást pedig számon kívül hagynánk, mondhatnók, hogy az önként történő kémiai folyamatok, ha irreversibilis módon folynak le, mind hőfelesztők. A felhozott kivételesebb esetekben a szabad energia csökkenéséből előálló hőfelesztés azonban csekélyebb, mint a sűrűség és halmazállapot változásából, tehát nem tisztán kémiai változásokból létesülő hőemésztés, a minek következménye, hogy az egész reakció is hőemésztő. Mikor például a víz vacuumban, tehát irreversibilis módon párolog el, a szabad energiából eredő hő 746 cal.; ellenben a gőz belső energiájának növekedése 8909 h. e. hőt emészt fel, ezért a folyamat egészen véve hőemésztő.

A valóságban úgy áll a dolog, hogy az alacsonyabb hőfokon



önként és irreversibilis módon történő reakcióknak túlnyomólag nagy számú eseteiben a szabad energia csökkenéséből eredő hőkeletkezés rendesen sokszorta nagyobb a többi energia változásainál. Ehhez képest az ilyen esetekben a Thomsen és Berthelot-féle felfogás legalább minőségileg egyezik a szabad energia csökkenésével, tehát tapasztalati szabályul elfogadhatjuk; tévesnek kell azonban tartanunk azt, hogy ez a szabály a szigorú elmélet irányadó elvének rangjára emeltessek.

A mondottak szerint az általános chemia legfontosabb feladatai közé tartozik a reakciókat kísérő szabad energia csökkenésének lehetőleg pontos és sokoldalú meghatározása.

THAN KÁROLY.

## A buza- és rozsliszt keverékének kimutatása.\*

A liszt- és korpakereskedés terén sokszor felmerül az a kérdés, vajjon valamely liszt nem buza- és rozslisztnek, s a korpa nem kétféle korpának a keveréke-e. A fogyasztó közönség igen gyakran fordul a szakértőkhöz azzal a kérdéssel, vajjon például rozslisztjében nincs-e buzaliszt, vagy rozskorpájában nincs-e buzakorpa s ha van, milyen mennyiségben.

E kérdések megoldása nem könnyű feladat, különösen, ha lisztről van szó. Az alkalmazható módszerek közül mindenki először is a mikroszkópi módszerre gondolna, a mely a két gabona-termésnek anatómiai tulajdonságaira támaszkodva, leginkább szolgálhat biztos útmutatással az árúk minőségének megítélésében.

Tényleg első sorban ez a módszer hivatott a felvetett kérdések megoldására. Volt is már egy ízben alkalmam a lisztek mikroszkópi vizsgálatának mibenlétét a Közlönyben röviden kifejteni,\*\*

\* Előadta a szerző a növényteni értekezleten 1892. december 12-ikén.

\*\* A Term. tud. Közlöny VI. pótfüzetében »Az élelmiszerek hamisításának megállapításáról.«

és ha a buza és rozskeményítőszemei alakra annyira különböznenek egymástól, mint a mennyire eltér a buza keményítőjének alakja pl. a kukoricza vagy zab keményítőjétől, akkor legalább annak a kérdésnek a megoldása, hogy egyáltalában van-e a rozslisztben buzaliszt, vagy megfordítva, semmi nehézséget sem okozna.

A liszt a buza s rozsszemekből, a mint tudjuk, úgy készül, hogy a buza és rozsszemek burkát, mint korpát eltávolítják, még pedig annál gondosabban, mennél finomabb lisztet készítenek, s lisztté a gabona szemeknek csak keményítőt tartalmazó bele válik.

A keményítő szövetsejtjeinek alkotásában pedig semmi jellemző sincs, s a buza- és rozskeményítő-szemek is annyira hasonlítanak egymáshoz, hogy azok alapján bajos ítéletet mondanunk.

A buzának és rozsnak anatómiai különbségei épen azokban a szövetelemekben nyilvánulnak, a melyeket, mint korpát, a liszttől elválasztanak s ennélfogva még a közönséges lisztekben is csak elvétve találhatók, a finomabbakban pedig valóban csak elenyésző kis mennyiségben vannak meg.



# Creative Commons License Deed

Nevezd meg! - Így add tovább! 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0)

Ez a [Legal Code \(Jogi változat, vagyis a teljes licenc\)](#) szövegének közérthető nyelven megfogalmazott kivonata.

[Figyelmeztetés](#)



## A következőket teheted a művel:

szabadon másolhatod, terjesztheted, bemutathatod és előadhatod a művet

származékos műveket (feldolgozásokat) hozhatsz létre

kereskedelmi célra is felhasználhatod a művet

## Az alábbi feltételekkel:



**Nevezd meg!** — A szerző vagy a jogosult által meghatározott módon fel kell tüntetned a műhöz kapcsolódó információkat (pl. a szerző nevét vagy álnévét, a Mű címét).



**Így add tovább!** — Ha megváltoztatod, átalakítod, feldolgozod ezt a művet, az így létrejött alkotást csak a jelenlegivel megegyező licenc alatt terjesztheted.

## Az alábbiak figyelembevételével:

**Engedélyezés** — A szerzői jogok tulajdonosának engedélyével bármelyik fenti feltételtől [eltérhatsz](#).

**Közkinccs** — Where the work or any of its elements is in the [public domain](#) under applicable law, that status is in no way affected by the license.

**Más jogok** — A következő jogokat a licenc semmiben nem befolyásolja:

- Your fair dealing or [fair use](#) rights, or other applicable copyright exceptions and limitations;
- A szerző [személyhez fűződő](#) jogai
- Más személyeknek a művet vagy a mű használatát érintő jogai, mint például a [személyiségi jogok](#) vagy az adatvédelmi jogok.

- **Jelzés** — Bármilyen felhasználás vagy terjesztés esetén egyértelműen jelezned kell mások felé ezen mű licencfeltételeit.