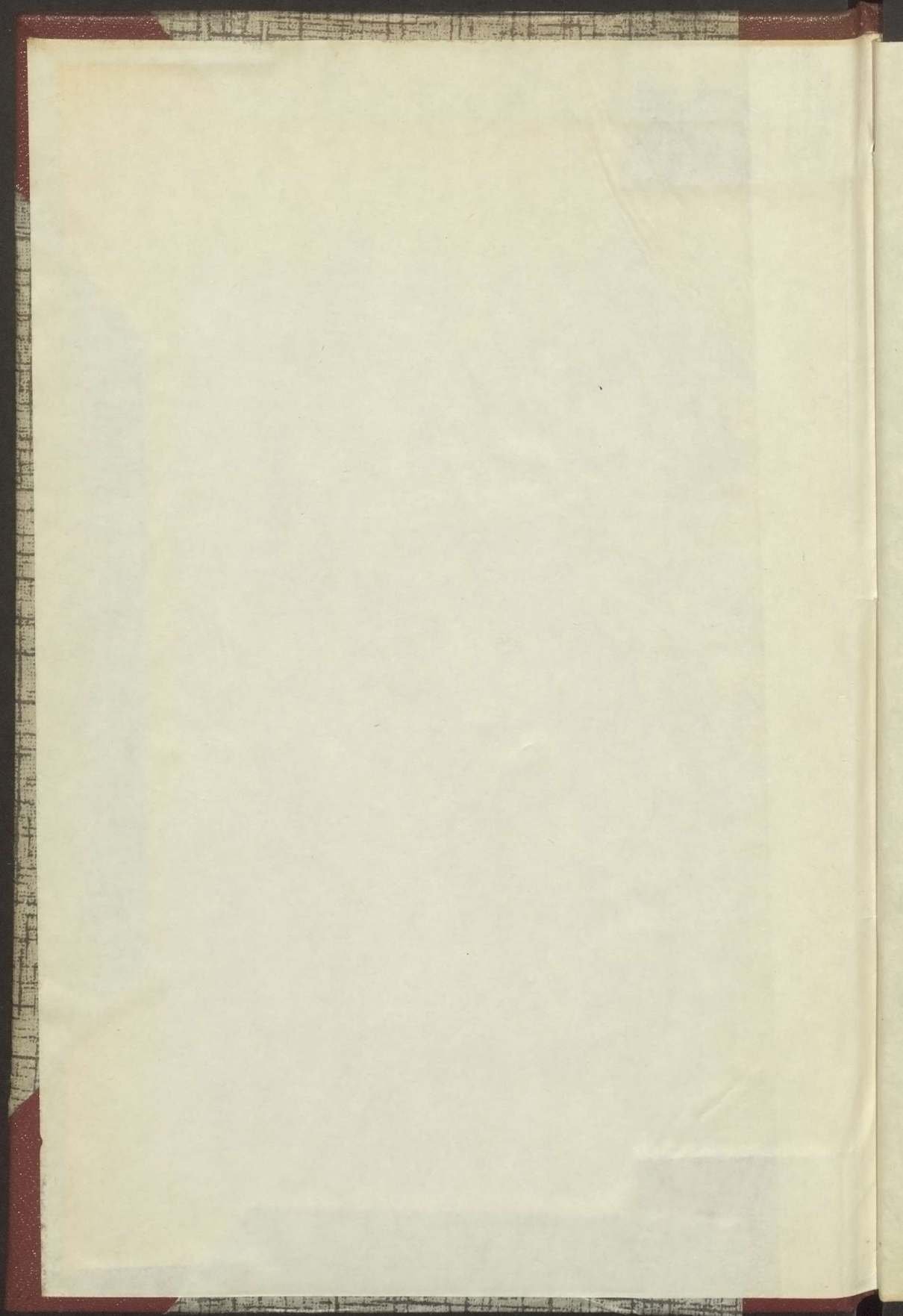
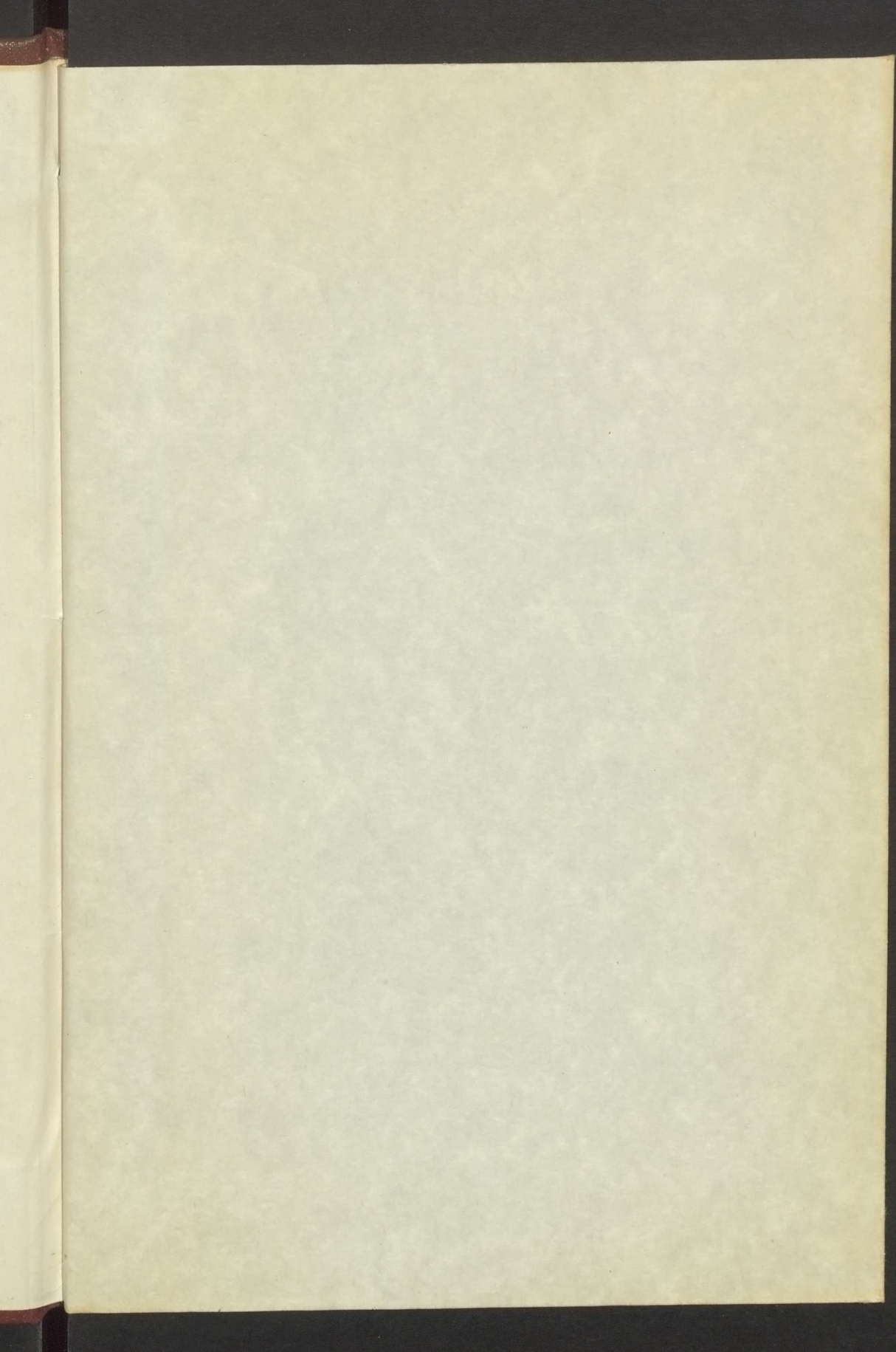
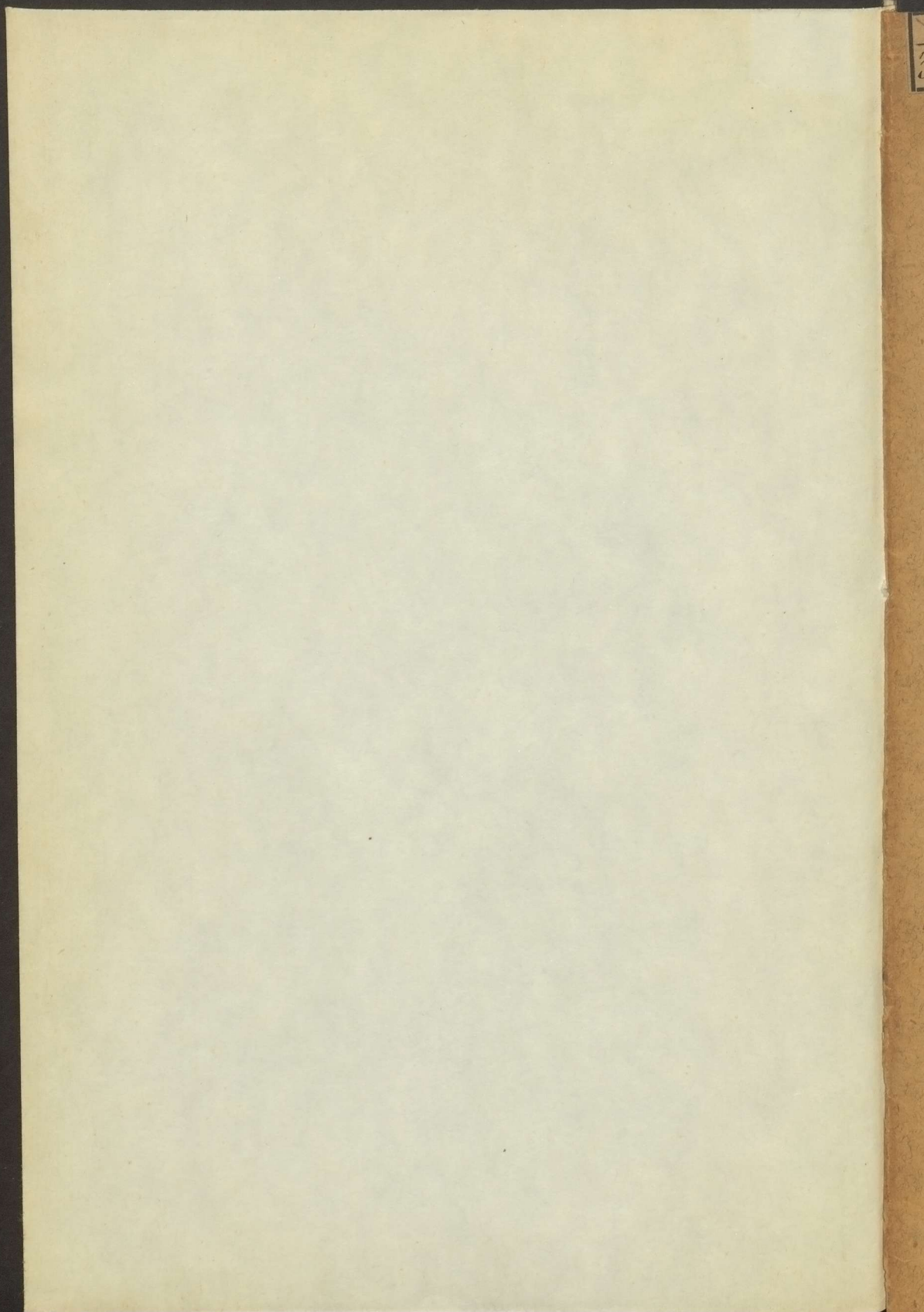


635.279











Chem.

327.1

# OLDATOK MOLEKULÁRIS FELÜLETI ENERGÁJÁRÓL.

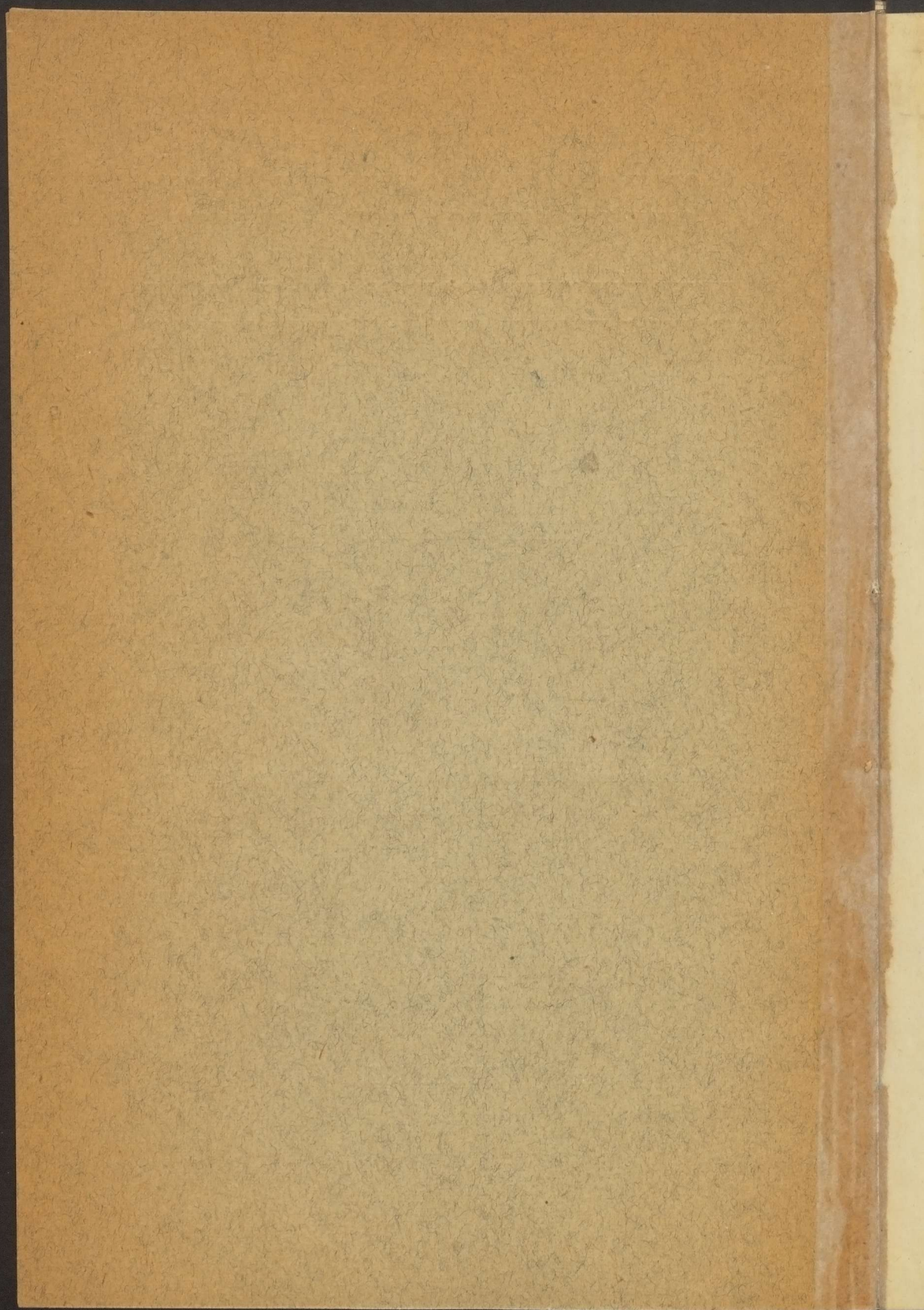
PEKÁR DEZSŐ-től.

*Különlenyomat a Matematikai és Természettudományi Értesítő  
XIX. kötetéből.*

BUDAPEST.

1901.







# OLDATOK MOLEKULÁRIS FELÜLETI ENERGIAJÁRÓL.

PEKÁR DEZSŐ-től.

*Különlenyomat a Matematikai és Természettudományi Értesítő  
XIX. kötetéből.*

BUDAPEST.

1901.

~~Chem.~~  
~~307. A~~



635.279



MUSEUM KÖNYVTÁRA  
II. Nyomd. Művelőknapió  
1901. év 263. sz.



## OLDATOK MOLEKULÁRIS FELÜLETI ENERGIÁJÁRÓL.\*

(A kén molekulasúlya.)

Első kedves kötelességemnek tartom, hogy e helyen is köszönetet mondjak professoromnak, br. Eötvös Loránd úr-ő excellenciájának azon sokoldalú szíves támogatásért, a melyben munkám folyamán engem részesíteni kegyeskedett.

\*

### I. Bevezető rész.

Célom volt megvizsgálni azt, hogy vajjon *foliadék-elegyekre* illetve *oldatokra* nézve nem áll-e fenn hasonló törvényszerűség, mint a melyet a *foliadékok molekuláris felületi energiájára* vonatkozólag Eötvös megállapított.\*\*

E szerint a *normál foliadékok molekuláris felületi energiája a hőmérséklettel arányosan és egyformán változik*. Legyen a felületi feszültség  $f$ , a molekulafelület  $\lambda^2 = v^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{\mu}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$ , hol  $\mu$  a folyadék molekulasúlyát,  $s$  a folyadék sűrűségét,  $\frac{\mu}{s}$  tehát a molekulatérfogatot jelenti. A felületi feszültség és a molekulafelület szorzatára a molekuláris felületi energiára,  $f\lambda^2$ -ra vonatkozólag e törvény értelmében

$$\frac{d(f\lambda^2)}{dt} = \frac{f_1\lambda_1^2 - f_2\lambda_2^2}{t_2 - t_1} = k \text{ illetve } \frac{d(f\lambda^2)}{dt} = k \quad 1.$$

\* Dolgozat a budapesti kir. m. tudományegyetem physikai intézetéből.

\*\* Mathematikai és Természettudományi Értesítő 4. 1885/6. Wiedemann Ann. 27. 1886.

egyenlet áll fenn, a melyben  $t$  a hőmérsékletet,  $k$  pedig bizonyos, valamennyi normál folyadékra nézve ugyanazon értékű, állandó számot jelent.

E tételt, mely a *molekuláris felületi energia temperatura-coefficiensének állandóságát* fejezi ki, Eötvös a megfelelő állapotoknak a VAN DER WAAFS-félétől eltérő definitiója alapján elméleti úton azon feltevésből vezette le, hogy a megfelelő állapotban, tehát a hasonló összetétel állapotában lévő testek mechanikai értelemben is, azaz a megfelelő részeik között működő erőket és energiájukat illetőleg is hasonlóak. E levezetést nem részletezem. Igen nagy számú folyadékkal végzett kísérletek e tétel helyességét igazolták.

Már az elméleti levezetés feltételeiből következik, hogy e törvény csupán azon folyadékokra érvényes, a melyek «egyszerűen összetettek», azaz a melyeknek molekulái nem asszociálódnak bizonyos molekula-complexusokká. Az ilyen folyadékokat az *asszociálódó folyadékokkal* szemben *normál folyadékoknak* nevezhetjük. Az *asszociálódó folyadékoknál* a  $k$  értéke a hőmérséklettel emelkedik; bizonyos határhőmérséklet felett azután állandóvá lesz. A *normál folyadékoknál* a  $k$  elegendő szigorúsággal állandó; kevésbé szigorúan áll fenn azonban az, hogy a  $k$  értéke a különböző folyadékokra nézve ugyanaz. Valószínűnek látszik, hogy a  $k$  még bizonyos módon a molekulatérfogattól függ és pedig kisebb molekulatérfogat esetén kisebb, nagyobb molekulatérfogat esetén nagyobb az átlagos leggyakoribb értéknél. Ha a felületi feszültség egységeül azt választjuk, mely a folyadék felületében 1 mm-nyi hosszon a milligramm súlyával egyenlő erőt fejt ki, egyébként pedig a szokásos egységeket használjuk, akkor  $k = 0.227$  az átlagos érték.\*

Később W. RAMSAY és J. SHIELDS hasonló irányú kísérleteket végeztek; \*\* a nyert eredmények az Eötvös-féle törvénynek teljesen megfeleltek.

\* Ha az összes adatokat a C. G. S. rendszerben fejezzük ki, az átlagos érték:  $k = 0.227 \cdot 9.81 = 2.23$  erg.

\*\* Phil. Trans. Roy. Soc. London. 184. 1893; Chem. News 69. 1894; Zeitschrift f. phys. Chemie 12. 1893.



E törvény módot nyújt arra, hogy a *foldadékknak mint foldadékknak határozhatjuk meg a molekulasúlyát*. Az 1. alatti első egyenletből ugyanis

$$\mu = \left\{ \frac{k(t_2 - t_1)}{\frac{f_1}{s_1^{\frac{2}{3}}} - \frac{f_2}{s_2^{\frac{2}{3}}}} \right\}^{\frac{3}{2}} \quad 2.$$

A molekulasúly meghatározására elegendő tehát, ha két hőmérsékleten a felületi feszültség, valamint a folyadék-sűrűség értékét ismerem. A megvizsgált folyadék normál voltát az alacsonyabb és magasabb hőmérsékleten meghatározott molekulasúly állandósága dönti el.

E törvény alapján továbbá *a foldadékok kritikus hőmérsékletét is elegendő pontossággal meghatározhatjuk*. Jelentse ugyanis  $T$  azon hőmérsékletet, a melyre nézve  $f\lambda^2 = 0$ , akkor az 1. alatti egyenletből következik:

$$f\lambda^2 = k(T - t). \quad 3.$$

A  $T$  hőmérséklet körülbelül összeesik a folyadék kritikus temperaturájával. Elegendő közelítéssel mondhatjuk tehát, hogy *a normál foldadékok molekuláris felületi energiája egyformán arányos a kritikustól lefelé számított hőmérséklettel*.

A capillaris észlelések alapján kiszámított  $T$  hőmérséklet rendszeren a kritikushoz alacsonyabb. Organikus foldadékokra vonatkozólag az eltérés  $4-8^\circ \text{C}$ .

*Folyadékelegyekre* vonatkozólag ezen irányban eddig a következő megfigyelések történtek. Eötvös\* az aether és szénkéneg keverékével végzett hozzávetőleges kísérleteket, melyek szerint erre vonatkozólag szintén fennáll az 1. egyenlet, ha molakulatérfogatnak a  $\frac{v_1 + cv_2}{1 + c}$  középértéket veszszük, hol  $v_1$  és  $v_2$  az egyes molekula térfogatokat,  $c$  pedig a keverési viszonyt jelenti. W. RAMSAY és E. ASTON\*\* a toluol és piperidin, a benzol és tetrachlormethan,

\* A fennebb idézett értekezésben.

\*\* Proc. of the Royal Society 1894; Zeitschrift f. phys. Chemie 15. 1894. Ezen értekezés csaknem munkám befejezéseig elkerülte figyelmemet Szerzők a capillaris állandót a vékony csövekben felemelkedő folyadékoszlop magasságából határozták meg.

a chlorbenzol és aethylendibromid, végül a chloroform és szénkéneg elegyekkel kísérleteztek. Az eredmény ugyanaz, mint a mire saját kísérleteim vezettek, melyeket más elegyekkel és egy-szersmind oldatokkal végeztem. A kísérleteimben alkalmazott módszer eltér attól, a melyet fennebb említett szerzők használtak. Az eredményt később részletezem. Egyelőre röviden annyit jegyezzünk meg, hogy ha az elegy, illetve oldat molekulasúlyának a  $\mu = \frac{\mu_1 + c\mu_2}{1 + c}$  középértéket veszszük — hol  $\mu_1$  és  $\mu_2$  a molekulasúlyokat,  $c$  pedig a molekuláris keverési viszonyt, a molekulák számának viszonyát jelenti —, akkor ezek is megfelelnek az 1. egyenletnek.

## II. Az észlelés módja.

Az alkalmazott módszerek, melyek segélyével üvegesőbe zárt folyadékokra nézve az összes szükséges adatokat meghatározhatjuk, Böhrvösthől valók. Miután e módszerek eddig jobbra nincsenek közölve, kénytelen vagyok azokat itt kissé részletesen tárgyalni.

Ismeretes, hogy a bevezető részben említett mértékrendszert használva:

$$f = \frac{a^2}{2} (s - \sigma) \text{ és } \lambda^3 = v^3 = \left( \frac{\mu}{s} \right)^{\frac{2}{3}},$$

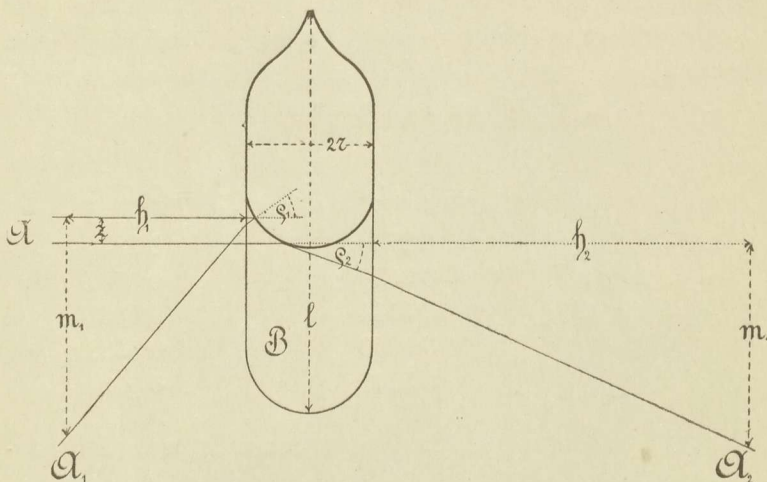
hol a még eddig nem használt  $a^2$  a capillaris állandót,  $\sigma$  pedig a gőz sűrűségét jelenti. Miután a molekulasúly ismeretes (vagy épen meghatározandó), a molekuláris felületi energia meghatározására a capillaris állandót, továbbá a folyadék és a gőz sűrűségét kell lemérnünk.

1. A capillaris állandó meghatározása reflexió módszerrel\* összehasonlítás útján történt. A függélyesen álló  $B$  csőben foglalt folyadék szintje alatt (l. 1. ábra: a csövet a többi méretekhez képest jóval nagyobb-nak és aránytalanul szélesnek rajzoltam)  $A_1$  és  $A_2$ -ben egy-egy fényforrás illetve megvilágított vízszintes rés van elhelyezve. Ha az  $A$  oldalon lévő kathetometer távcsövét vízszintesre állítván a meniscusra irányítjuk, abban az  $A_1$  illetve  $A_2$

\* Műegyetemi Lapok 4. 1867.



résnek a meniscus felületéről reflectált képét látjuk. Ezen a meniscus felső illetve, alsó részéről vízszintes irányban reflectálódó két réskép egymástól való vertikális távolságát jelöljük  $z$ -vel. A  $z$  mindössze pár millimeter; ezt a kathetometer mikrometer csavarjával mérjük le. Jelöljük továbbá azon szögeket, melyet az  $A_1$  illetve  $A_2$ -ből jövő, az ábrában feltüntetett sugár a meniscus közelében, tehát a folyadékban belül, a vízszintessel képez,  $\rho_1$  illetve  $\rho_2$ -vel, a mely szögek a megfelelő beesési szögek kétszeresével



1. ábra.

egyenlők. A  $\rho_1$  és  $\rho_2$  értéke az  $A_1$  és  $A_2$  helyzetén kívül természetesen még a *folyadék törésmutatójától* függ.

A törésmutató tekintetbe vételével állítsuk az  $A_1$  és  $A_2$  réseket akként, hogy  $\rho_1$  és  $\rho_2$  külön-külön mindig ugyanazon értékű legyen. Ez esetben két különböző folyadékra nézve, ha

$$\frac{z}{r} = \frac{z'}{r'}, \quad \text{akkor} \quad \frac{a}{r} = \frac{a'}{r'},$$

hol  $r$  és  $r'$  a csövek sugarát  $a$  és  $a'$  pedig a capillaris állandókból vont négyzetgyököt jelenti. Ez alapon, ha valamely folyadékra nézve meghatározzuk a  $\frac{z}{r}$  viszonyt, s ehhez ismert capillaris

állandójú folyadékkal megtöltött oly sugarú csövet keressünk, hogy a  $\frac{z'}{r'}$  viszony ugyanaz legyen, akkor a fentebbi második egyenlet alapján a capillaris állandót könnyen kiszámíthatjuk. A sugár leméréséről majd a sűrűség meghatározásánál szólunk.

Összehasonlításra vizes csöveket használtam; a víz capillaris állandóját az észleléskor uralkodó hőmérsékleten az

$$a^2 = 15.233 - 0.02742 t - 0.000013 t^2$$

Eörvös megállapította formulából számítottam ki. Minthogy ez további meghatározásaimnak alapját képezi, különböző sugarú vizes csöveknél a  $z$  értékét lehetőleg nagy gondnal és több ízben lemértem s ez alapon a következő adatokat állapítottam meg: \*

	$\frac{z}{r} = 0.2501$	$\frac{a}{r} = 0.2593$
Feltéve, hogy:	0.2760	0.2855
$\rho_1 = 16^\circ 41'$	0.3611	0.3787
$\rho_2 = 5^\circ 6'$	0.4144	0.4463
	0.4810	0.5388
	0.5249	0.6094

Hogy a meghatározás lehetőleg egyszerű legyen, ezen adatokból a legkisebb négyzetek módszerével a következő formulát számítottam ki:

$$\frac{a}{r} = 0.10015 + 0.34 \left( \frac{z}{r} \right) + 1.195 \left( \frac{z}{r} \right)^2.$$

Ha tehát gondoskodtunk arról, hogy az  $r$  sugarú csőben foglalt megvizsgálandó folyadék felületére a résekből jövő fény akként essék be, hogy  $\rho_1 = 16^\circ 41'$ ,  $\rho_2 = 5^\circ 6'$  legyen, akkor a  $z$ -t lemérvén, ezen formula alapján az  $\frac{a}{r}$ -et kiszámíthatjuk; ezzel egyszersmind a capillaris állandót meghatároztuk. Ezen empirikus

\* A  $\rho_1$  illetve  $\rho_2$  azért nem kerek szám, mert a  $h_1$ ,  $m_1$  illetve  $h_2$ ,  $m_2$  távolságokat alkalmasan megválasztottam, s a szögeket csak utólag számítottam ki.



formula kellő pontosságáról ismert capillaris állandójú folyadékokon végzett mérésekkel meggyőződtem.

Hogy a réseket kellően állíthassuk, ismernünk kell a folyadék törésmutatóját.

A *törésmutató meghatározását* oly módszerrel végeztem, a melyet Eötvös ugyan már régebben használt, de a melyet nem publikált. Tőle függetlenül később GALITZINE\* ugyanezen eljárást közölte és «méthode de la lentille»-nek nevezte el. A módszer főbb vonásokban a következő:

Helyezzünk a vertikálisan álló üvegeső mögé, mely a megvizsgálandó folyadékot tartalmazza, körülbelül fél meter távolságra egy homályos üveglapot, a mire előzetesen három egymástól 10—10 cm. távolságban lévő függélyes vonalat rajzoltunk. A csőre viszonyítva a homályos üveg átellenében körülbelül három meter távolságban állítsunk fel egy elég nagy nagyítású és mikrometeres okulárral ellátott távcsövet. Világítsuk meg kellően a homályos üveglapot, s irányítsuk a távcsövet a folyadékot tartalmazó csőre, ekkor azon mint hengerlencsén keresztül a három vonal képét látjuk. E vonalak egymástól való távolságát az okulár mikrometer csavarjával mérjük le. Ha a cső tökéletesen hengeres volna, akkor a szükséges távolságokat és méreteket meghatározván, a törésmutatót már ezen adatokból közvetlenül kiszámíthatnók. Mivel azonban csöveim nem voltak tökéletesen hengeresek, a törésmutatót összehasonlítás útján határoztam meg. Ugyanis a tulajdonképeni mérés előtt a csövet előzetesen ætherrel, majd pedig szénkénnel töltöttem meg, s mindkét esetben lemértem a vonaloknak egymástól való távolságát. A használt æther, illetve szénkénnel törésmutatóját két egymástól elegendő távol fekvő hőmérsékleten az ABBE-féle totalrefractometerrel meghatároztam; ez alapon azután lemérvén az észleléskor uralkodó hőmérsékletet, az ennek megfelelő törésmutatót interpolatio útján kiszámíthattam. Ily módon megállapítottam tehát, hogy két egymástól meglehetősen eltérő törésmutatójú folyadékra vonatkozólag mekkora a vonalak egymástól való távolsága. Ha tehát ezen, hogy úgy mond-

\* Rapports présentés au congrès international de physique réuni a Paris en 1900. I.

juk, a törésmutatóra vonatkozó kalibrálás után a csövet a megvizsgálandó folyadékkal megtöltjük, s a vonalak távolságát lemérjük, akkor a törésmutatót a kalibrálási adatok alapján könnyen kiszámíthatjuk. A kalibrálás természetesen minden csővel külön-külön végzendő. Ha gondoskodunk arról, hogy a távolságok lehetőleg pontosan mindig ugyanazok, továbbá a cső helyzete is mindig ugyanaz legyen, a mi aránylag könnyen elérhető, akkor egymással jól egyező adatokat kapunk s a törésmutatót elegendő pontossággal határozhatjuk meg.

Ismervén a folyadék törésmutatóját, a réseket akként kell állítanunk, hogy  $\rho_1$  és  $\rho_2$  a megkívánt értékű legyen. Egyszerűség kedvéért a  $h_1$  és  $h_2$ -t külön-külön mindig ugyanazon értékűnek vettem és így csupán az  $m_1$  és  $m_2$ -öt kellett kellően megváltoztatnom. Az erre való egyszerű módon lehozható pontos formulával a numerikus számítás hosszadalmas. A formulát azonban a következő, a számításra alkalmas alakba hozhatjuk:

$$m' = \frac{n'}{n} m + \gamma \left( \frac{n'}{n} m \right),$$

hol  $m'$  az  $n'$  törésmutatójú folyadékra,  $m$  pedig az  $n = 1.333$ , a vízre vonatkozik; a  $\gamma$  egy a törésmutató  $n'$  értékétől és a beesési szögtől függő tényező; értéke kicsi, úgy, hogy ha nem nagy pontossággal dolgozunk, a formula második része elhagyható s ekkor tehát egyszerűen a törésmutatók arányában kell az  $m$ -et megváltoztatnunk, azaz a réseket vertikális irányban eltolnunk. Én a formula második részét is figyelembe vettem. Egyszerűség kedvéért pár törésmutatóra vonatkozólag a  $\gamma$  értékét kiszámítottam s a következő táblázatban állítottam egybe:

$n'$	$\gamma$	
	$q = 16^\circ 41'$ -re	$q = 5^\circ 6'$ -re
1.2	— 0.016	— 0.002
1.333	0.000	0.000
1.5	+ 0.023	+ 0.002
1.6	+ 0.040	+ 0.003

2. A folyadék és a gőz sűrűségének meghatározása. Töltsünk meg két csövet ugyanazon folyadékkal különböző mennyiségben,



s a levegőt kiűzvéen belőlük, forrasztjuk le azokat. Legyen ugyanazon hőmérsékleten  $p_1$  illetve  $p_2$  a beforrasztott anyag tömege,  $v_1$  illetve  $v_2$  a folyadék,  $w_1$  illetve  $w_2$  a gőz térfogata,  $s$  a folyadék,  $\sigma$  pedig a gőz sűrűsége, akkor:

$$\begin{aligned} v_1 s + w_1 \sigma &= p_1, & v_2 s + w_2 \sigma &= p_2, \\ \text{honnan} & & & \\ s &= \frac{p_1 w_2 - p_2 w_1}{v_1 w_2 - v_2 w_1}, & \sigma &= - \frac{p_1 v_2 - p_2 v_1}{v_1 w_2 - v_2 w_1}. \end{aligned}$$

Ha tehát két ugyanazon folyadékot tartalmazó csőre vonatkozólag meghatározom a bennük foglalt anyag tömegét, a folyadék és a gőz térfogatát, akkor ezen adatokból a sűrűségeket kiszámíthatom.

A tömegmérésről csupán annyit jegyzek meg, hogy a méréseket mindenkor légüres térre redukáltam.

A térfogatmérés czéljából a csöveket előzetesen ki kellett kalibrálnom. E végből azokra egymástól körülbelül két cm. távolságban vagy hat vonalkát éttettem be, melyeknek pontos távolságát kathetometerrel mértem le. Kalibrálásra biztosan nedvesítő folyadékot, alkoholt használtam; a párolgás elkerülése végett a csövet, kivéve az alkohol lehetőleg gyors betöltésekor, bedugaszolva tartottam. A kalibráló folyadékot részletenkint előzetesen pontosan kimért körülbelül 1 cm<sup>3</sup>-es pipettával vittem a csőbe, s mindenkor kathetometerrel lemértem a meniscus legalsó pontjának távolságát a hozzá közel eső valamelyik vonaltól. Ezen adatokból a cső különböző helyein az 1 mm.-nek megfelelő térfogatot, valamint a cső sugarát kiszámíthattam. A cső aljától vett, továbbá a folyadék térfogatok kiszámításánál, mivel aránylag kis térfogatokról van szó, a meniscus térfogatát okvetlenül tekintetbe kellett vennem. Erre ezen részlet befejezésekor térek át.

Az előzetes kalibrálás után a megvizsgálandó anyagot a csőbe beforrasztjuk. Lemérvén már most a meniscus legalsó pontjának valamelyik vonaltól való távolságát, ebből a kalibrálási adatok alapján, a meniscus-térfogat tekintetbe vételével, a folyadék térfogatát kiszámíthatjuk. Hogy a beforrasztott cső egész belső térfogatát ismerjük, nem kell egyebet tennünk, mint a csövet beforrasztott végével lefelé állítván, a meniscus helyét valamelyik

vonalhoz képest meghatároznunk. Mivel a cső egyébként ki van kalibrálva, s a folyadék térfogatát már ismerjük, ez alapon a beforrasztás felé eső rész térfogatát s egyszersmind a cső egész belső térfogatát kiszámíthatjuk. A cső egész térfogatának és a folyadék térfogatnak különbsége természetesen a gőz térfogatát adja. Magasabb hőmérsékleteken való észleléskor az üveg kiterjedésének megfelelő térfogat-nagyobbodást tekintbe vettem.

A *meniscus-térfogatokat* a következő formulák alapján számítottam ki:

$$u = \pi (a^2 r - r^2 h) \text{ és } \frac{h}{a} = 2.735e^{-1.324 \frac{r}{a}}^*$$

hol az eddig nem használt betűk értelme:  $u$  a meniscus-térfogat,  $h$  az  $r$  sugarú csőben fölemelkedő folyadékoszlop magassága (a külső szintől a meniscus aljáig),  $\pi$  és  $e$  ismert jelentőségű számok. Hogy a számítást egyszerűsítsem, e formulák alapján tabellát készítettem, a miből, ismerve a cső sugarát és a folyadék capillaris állandójából vont négyzetgyököt, a meniscus-térfogatot interpolatio útján nyerjük.

A táblázatban (l. 220. l.), úgy a vertikális, mint a horizontális sorok különbségei tizedes pont nélkül bennfoglaltatnak. Ha pár század köbmm. hibát megengedünk, akkor az interpolatio egyszerű arányosság útján történhet és a második különbségek tekintetbe nem veendők, miért is ezek a tabellában nincsenek feltüntetve. Jelen méréseknél ugyanis elegendő, ha a meniscus-térfogatokat csupán egész köbmm.-ig számítjuk ki.

A mi az interpolatióra szükséges adatokat illeti: A cső sugara az előzők alapján ismeretes; a vizsgált folyadékok capillaris állandója amúgy is meghatározandó; a calibráló alkohol capillaris állandóját pedig két egymástól távolabb fekvő hőmérsékleten megmértén, az észlelés hőmérsékletének megfelelő értéket ez alapon számítottam ki.

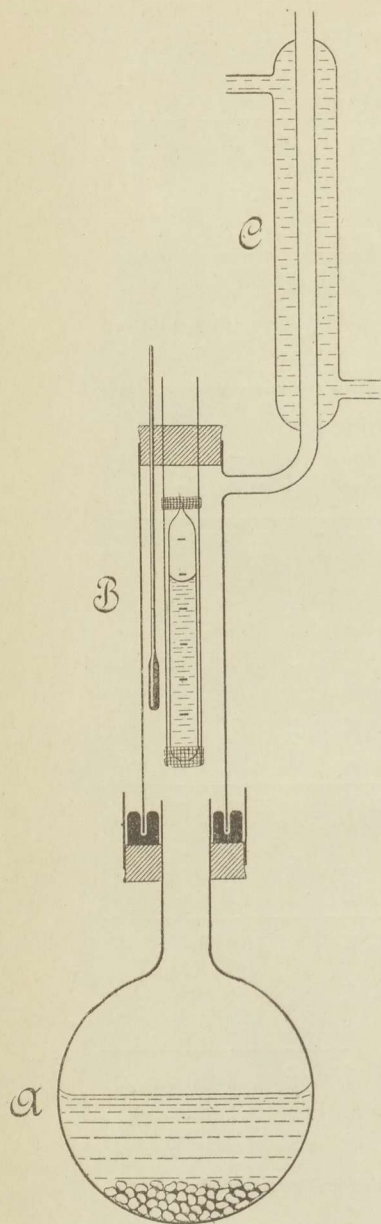
3. Az észlelés módjára vonatkozólag még a mondottakon kívül egyetmást meg kell jegyeznünk.

\* Eötvös empirikus formulája, a melyet az  $\frac{r}{a} = 2.1$ -re a BASHFORTH tabelláiból vett és az  $\frac{r}{a} = 5$ -re a Poisson formulából kiszámított  $\frac{h}{a}$  értékek alapján állapított meg.



Meniscus-térfogat mm.<sup>3</sup>-ben.

	r mm.-ben									
	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	6.0	
a	mm <sup>3</sup>	mm <sup>3</sup>	mm <sup>3</sup>	mm <sup>3</sup>	mm <sup>3</sup>	mm <sup>3</sup>	mm <sup>3</sup>	mm <sup>3</sup>	mm <sup>3</sup>	
1.6	36.81 102 37.83 101 38.84 101 39.85 100 40.85 99 41.84 99 42.83 98 43.81 98 44.79 479	354 369 385 400 416 432 447 463 480 496	363 383 403 423 443 463 483 503 523 543	379 399 419 439 459 479 499 519 539 559	395 415 435 455 475 495 515 535 555 575	411 431 451 471 491 511 531 551 571 591	427 447 467 487 507 527 547 567 587 607	444 464 484 504 524 544 564 584 604 624	460 480 500 520 540 560 580 600 620 640	476 496 516 536 556 576 596 616 636 656
1.7	40.35 117 41.52 117 42.69 116 43.85 116 45.01 115 46.16 114 47.30 114 48.44 114 49.58 476	363 383 403 423 443 463 483 503 523 543	379 399 419 439 459 479 499 519 539 559	395 415 435 455 475 495 515 535 555 575	411 431 451 471 491 511 531 551 571 591	427 447 467 487 507 527 547 567 587 607	444 464 484 504 524 544 564 584 604 624	460 480 500 520 540 560 580 600 620 640	476 496 516 536 556 576 596 616 636 656	492 512 532 552 572 592 612 632 652 672
1.8	43.81 134 45.15 133 46.48 132 47.80 132 49.12 131 50.43 130 51.74 130 53.04 130 54.34 473	388 408 428 448 468 488 508 528 548 568	404 424 444 464 484 504 524 544 564 584	420 440 460 480 500 520 540 560 580 600	436 456 476 496 516 536 556 576 596 616	452 472 492 512 532 552 572 592 612 632	468 488 508 528 548 568 588 608 628 648	484 504 524 544 564 584 604 624 644 664	500 520 540 560 580 600 620 640 660 680	516 536 556 576 596 616 636 656 676 696
1.9	47.19 150 48.69 149 50.18 150 51.68 149 53.17 148 54.65 148 56.13 147 57.60 147 59.07 468	413 433 453 473 493 513 533 553 573 593	429 449 469 489 509 529 549 569 589 609	445 465 485 505 525 545 565 585 605 625	461 481 501 521 541 561 581 601 621 641	477 497 517 537 557 577 597 617 637 657	493 513 533 553 573 593 613 633 653 673	509 529 549 569 589 609 629 649 669 689	525 545 565 585 605 625 645 665 685 705	541 561 581 601 621 641 661 681 701 721
2.0	50.47 167 52.14 166 53.80 167 55.47 166 57.13 166 58.79 166 60.45 165 62.10 165 63.75 459	438 458 478 498 518 538 558 578 598 618	454 474 494 514 534 554 574 594 614 634	470 490 510 530 550 570 590 610 630 650	486 506 526 546 566 586 606 626 646 666	502 522 542 562 582 602 622 642 662 682	518 538 558 578 598 618 638 658 678 698	534 554 574 594 614 634 654 674 694 714	550 570 590 610 630 650 670 690 710 730	566 586 606 626 646 666 686 706 726 746
2.1	53.65 183 55.48 184 57.32 184 59.16 184 61.00 184 62.84 183 64.67 183 66.50 184 68.34 448	463 483 503 523 543 563 583 603 623 643	479 499 519 539 559 579 599 619 639 659	495 515 535 555 575 595 615 635 655 675	511 531 551 571 591 611 631 651 671 691	527 547 567 587 607 627 647 667 687 707	543 563 583 603 623 643 663 683 703 723	559 579 599 619 639 659 679 699 719 739	575 595 615 635 655 675 695 715 735 755	591 611 631 651 671 691 711 731 751 771
2.2	56.73 200 58.73 201 60.74 200 62.74 201 64.75 201 66.76 202 68.78 202 70.80 202 72.82 437	488 508 528 548 568 588 608 628 648 668	504 524 544 564 584 604 624 644 664 684	520 540 560 580 600 620 640 660 680 700	536 556 576 596 616 636 656 676 696 716	552 572 592 612 632 652 672 692 712 732	568 588 608 628 648 668 688 708 728 748	584 604 624 644 664 684 704 724 744 764	600 620 640 660 680 700 720 740 760 780	616 636 656 676 696 716 736 756 776 796
2.3	59.66 217 61.83 218 64.01 218 66.19 218 68.37 220 70.57 220 72.77 221 74.98 221 77.19 426	513 533 553 573 593 613 633 653 673 693	529 549 569 589 609 629 649 669 689 709	545 565 585 605 625 645 665 685 705 725	561 581 601 621 641 661 681 701 721 741	577 597 617 637 657 677 697 717 737 757	593 613 633 653 673 693 713 733 753 773	609 629 649 669 689 709 729 749 769 789	625 645 665 685 705 725 745 765 785 805	641 661 681 701 721 741 761 781 801 821
2.4	62.44 235 64.79 235 67.14 236 69.50 236 71.86 238 74.24 239 76.63 240 79.03 242 81.45 413	538 558 578 598 618 638 658 678 698 718	554 574 594 614 634 654 674 694 714 734	570 590 610 630 650 670 690 710 730 750	586 606 626 646 666 686 706 726 746 766	602 622 642 662 682 702 722 742 762 782	618 638 658 678 698 718 738 758 778 798	634 654 674 694 714 734 754 774 794 814	650 670 690 710 730 750 770 790 810 830	666 686 706 726 746 766 786 806 826 846
2.5	65.08 252 67.60 253 70.13 254 72.67 255 75.22 256 77.78 258 80.36 260 82.96 262 85.58 398	563 583 603 623 643 663 683 703 723 743	579 599 619 639 659 679 699 719 739 759	595 615 635 655 675 695 715 735 755 775	611 631 651 671 691 711 731 751 771 791	627 647 667 687 707 727 747 767 787 807	643 663 683 703 723 743 763 783 803 823	659 679 699 719 739 759 779 799 819 839	675 695 715 735 755 775 795 815 835 855	691 711 731 751 771 791 811 831 851 871
2.6	67.60 270 70.30 270 73.00 272 75.72 273 78.45 275 81.20 276 83.96 278 86.74 282 89.56 398	588 608 628 648 668 688 708 728 748 768	604 624 644 664 684 704 724 744 764 784	620 640 660 680 700 720 740 760 780 800	636 656 676 696 716 736 756 776 796 816	652 672 692 712 732 752 772 792 812 832	668 688 708 728 748 768 788 808 828 848	684 704 724 744 764 784 804 824 844 864	700 720 740 760 780 800 820 840 860 880	716 736 756 776 796 816 836 856 876 896



2. ábra.

Az észlelés három hőmérsékleten történt. Eleintén elektromos melegítőkkel igyekeztem a szükséges *állandó temperaturákat előállítani*. A rendelkezésemre álló melegítőkben azonban a levegőt nem keverhettem, s így a melegítő különböző helyein a hőmérsékletek egymástól jócskán eltértek. Ezért a gőzzel való melegítésre tértem át; az egyik hőmérsékletet vizgőzzel, a másikat chloroformgőzzel állítottam elő, legalacsonyabb hőmérsékletnek pedig a szoba hőmérsékletét vettem. E célból természetesen az észlelési helyiséget úgy választottam meg, hogy ott az észlelés ideje alatt a hőmérséklet a szükséges mértékben tényleg állandó legyen. Folyadék fürdőt azért nem használtam, mert ez esetben a törés jelensége lényeges zavart okozott volna.

A célnak megfelelőleg összeállított gőzmelegítő a rajz alapján (2. ábra) önként érthető. Az *A* lombikból a gőz a *B* melegítendő térbe s onnan a *C* Liebig-féle hűtőbe jut s itt lecsapódván, a folyadék a lombikba ismét visszafolyik. Gondoskodnunk kell arról, hogy a forrás lehetőleg nyugodt legyen. Ezért a chloroformba üveggyöngyöket, a vízbe pedig zinkdarabkákat tettem. A meniscus elülső felületéről reflectáló réskép azonban a legkisebb rázkódást megérzi. A teljes nyugodtság elérése céljából tehát egyrészt a lombikot higany elzárás révén kötöttem össze a melegítő csővel, melyben a folyadékkal töltött cső és a thermometer foglalt helyet, másrészt a lombikot tartó állvány nem az



észlelési, hanem más asztalon állott. A gőzzel való melegítéskor kissé alkalmatlan, hogy a gőzök előszeretettel harmat alakjában csapódnak le, s ezzel az üvegesövet elhomályosítván, az észlelést megakadályozzák. Ezt azonban eltüntethetjük, ha a különben előzetesen jól megtisztított csöveket az illető forró folyadékkal leöblítjük.

A hőmérsékletet kalibrált thermometerrel mértem.

Az *elegyeket* akként készítettem, hogy a folyadékokat a szükséges arány szerint alkalmas alakú edényekben nagyobb mennyiségben lemértem, azután a környezettől elzártan összekevertem. Miután a keverék elkészült, azt, kellő módon gondoskodván arról, hogy lehetőleg ne párologhasson, az észlelésre való csövekbe öntöttem. A csövek, melyek leforrasztás czéljából egy helyen kihúзва voltak, előzetesen alaposan kitisztítandók! Miután illékony folyadékokkal dolgoztam, a keverési viszony megőrzésével a csövekből nem távolíthattam el tökéletesen a levegőt; a folyadék feletti csőrészlet melegítésével azonban mégis jobbra kiűztem, s ezután leforrasztottam azokat. Egyöntetőség kedvéért a tiszta folyadékokkal megtöltött csöveket is így készítettem. Teljesen légmentes és kevés levegőt tartalmazó ætheres csövek összehasonlító megvizsgálása arra vezetett, hogy e kevés levegő zavaró hatása figyelmen kívül hagyható.

A hőmérséklet emelkedésével, minthogy az összekevert folyadékok különböző fokban párolognak, a keverési viszony megváltozik. Sőt pontosan véve a dolgot, ugyanazon keverékkel megtöltött csövekben egyugyanazon magasabb hőmérsékleten a keverési viszony szintén eltérő lesz, mivel azokban a gőz és a folyadék térfogat viszonya nem ugyanaz. Oldatoknál, ha az oldott anyag forráspontja az észlelés hőmérsékleténél jóval magasabb, felvehetjük, hogy abból úgyszólván aránylag semmi sem párolog el, s így a keverési viszony megváltozását kiszámíthatjuk. Diphenylamin ætheres oldatával végzett méréseimre vonatkozólag e számításokat megtettem. Ezeket nem részletezem; csupán annyit jegyzek meg, hogy ha gondoskodunk arról, hogy a gőztérfogat lehetőleg kicsi legyen, a keverési viszony megváltozását elegendő pontossággal fentartása mellett is elhanyagolhatjuk.

### III. Kísérleti eredmények.

Az előzőkben részletezett előmunkálatok alapján a kísérletek aránylag gyorsan végezhetők, a számítás azonban kissé hosszadalmas. Miután a kísérletek végrehajtásáról már szólottunk, csupán néhány megjegyzést kell még tennünk.

Hogy a sűrűségekre legalább két használható értéket kapjak, minden folyadékra illetve elegyre nézve legkevesebb három csővön végeztem észleléseket. A nagyszámú közvetlen észlelési adatokat itt nem közölhetem. A fontosabb adatokat 15—20, a kevésbé fontosakat 5—10, a legkevesbé fontosakat pedig 2 mérés alapján állapítottam meg. A mérések középértékeiből számítottam ki az alább közlendőket.

A használt lehetőleg tiszta anyagokat *C. A. F. Kahlbaum*tól szereztem be. Miután a preparátumok elegendő tisztaságáról a forrás- illetve olvadás-pont, továbbá a sűrűség alapján meggyőződtem (lásd a táblázatokat), azok további tisztítását mellőztem.

A kísérletezésre természetesen olyan «normál» folyadékokat használtam, a melyek maguk megfelelnek az Eötvös-féle törvénynek. *A capillaris állandónak* oly fajta időbeli változását, mint a milyen vizes sóoldatokon észlelhető,\* *a megvizsgált elegyeken, illetve oldatokon nem tapasztaltam.*

Első sorban magukon a *folyadékokon* végeztem méréseket. Az eredmények a következő táblázatokban foglaltnak, hol  $\mu$  az  $0 = 16$ -ra vonatkoztatott molekulasúlyt,  $F$  a folyadék forráspontját,  $T$  az  $f\lambda^2 = 0$ -nak megfelelő hőmérsékletet jelenti; a többi jelölés már jól ismert.

#### Æthylæther:

$(C_2H_5)_2O$ $\mu = 74.044$ $F = 34.2^\circ \text{ C. (753.2 mm 0}^\circ)$ $T = 187.7^\circ \text{ C.}$										
$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$	$\lambda^2 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$f\lambda^2$	$k = \frac{Af\lambda^2}{\Delta t}$	$k$	
24.7	1.3489	0.7037	4.7830	1.6829	105.221	22.288	37.508	0.229 0.232	0.230	
60.6	1.2912	0.6583	3.8365	1.2574	112.477	23.301	29.298			
99.9	1.2044	0.6028	2.7842	0.8169	122.833	24.710	20.185			

\* E. Klupathy. Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn. 5. 1886/87.



Széndisulfid:



$$\mu = 76.129$$

$$F = 45.9^\circ \text{ C. (754.0 mm 0}^\circ)$$

$$T = 271.0^\circ \text{ C.}$$

$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$f\lambda^2$	$k = \frac{df\lambda^2}{dt}$	$k$
20.0	1.6271	1.2545	5.2583	3.3002	60.685	15.443	50.965	0.199 0.207	0.203
61.1	1.6138	1.1929	4.4944	2.6773	63.818	15.970	42.757		
100.0	1.5954	1.1288	3.7388	2.0950	67.442	16.569	34.713		

Benzol:



$$\mu = 78.037$$

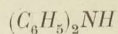
$$F = 79.8^\circ \text{ C. (752.6 mm 0}^\circ)$$

$$T = 274.0^\circ \text{ C.}$$

$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$f\lambda^2$	$k = \frac{df\lambda^2}{dt}$	$k$
21.7	1.5418	0.8696	6.7516	2.9349	89.739	20.044	58.827	0.238 0.229	0.233
60.6	1.5247	0.8282	5.7888	2.3940	94.225	20.707	49.573		
99.9	1.4932	0.7843	4.8435	1.8897	99.499	21.472	40.576		

Diphenylamin:

$$\mu = 169.11$$



$$\text{olvadáspont} = 54.1^\circ \text{ C.}$$

Erre vonatkozólag capillaris méréseket nem végeztem.

Ezekből láthatjuk, hogy a  $k$  értékei megfelelnek annak, a mit a folyadékokra vonatkozólag a bevezető részben mondtunk; ha pedig a  $T$  hőmérsékleteket a LANDOLT és BÖRNSTEIN «Physikalisch-Chemische Tabellen»-ben közölt kritikus temperaturákkal összehasonlítjuk, tapasztalhatjuk, hogy az eltérések szintén olyan rendűek, mint azt a bevezető részben említettük.

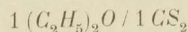
Ezután az oldatok vizsgálatára tértem át. A tágabb értelemben vett oldat névvel ez esetben úgy a *folyadék elegyeket, valamint a tényleges oldatokat összefoglalom*. Ezek «molekulasúlyát» a  $\mu = \frac{\mu_1 + c\mu_2}{1 + c}$  alapján számítottam ki, hol  $\mu$  illetve  $\mu_1$  és  $\mu_2$  a

molekulasúlyokat,  $c$  pedig a molekuláris keverési viszonyt, a molekulák számának viszonyát jelenti. A  $c$  molekuláris és a  $c'$  percentualis keverési viszony közötti összefüggés természetesen

$$c = c' \frac{\mu_1}{\mu_2}.$$

### Æthylæther és széndisulfid elegye.

$$c = 1$$

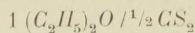


$$T = 211.1^\circ \text{C.}$$

$$\mu = 75.086$$

$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2} (s - \sigma)$	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$f\lambda^2$	$k = \frac{Af\lambda^2}{\Delta t}$	$k$
17.5	1.5036	0.8986	4.6994	2.0663	83.559	19.113	39.493	0.212	0.204
60.7	1.4646	0.8426	3.7187	1.5215	89.112	19.950	30.354	0.196	
99.7	1.4200	0.7850	2.8988	1.0863	95.651	20.915	22.720		

$$c = 1/2$$



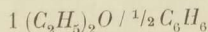
$$T = 198.1^\circ \text{C.}$$

$$\mu = 74.738$$

$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2} (s - \sigma)$	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$f\lambda^2$	$k = \frac{Af\lambda^2}{\Delta t}$	$k$
18.2	1.4481	0.8306	4.7957	1.9916	89.981	20.080	39.991	0.232	0.222
60.4	1.4061	0.7748	3.7245	1.4354	96.461	21.033	30.190	0.211	
99.1	1.3465	0.7161	2.8378	0.9918	104.368	22.167	21.985		

### Æthylæther és benzol elegye.

$$c = 1/2$$



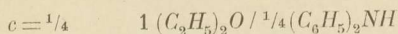
$$T = 210.6^\circ \text{C.}$$

$$\mu = 75.374$$

$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2} (s - \sigma)$	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$f\lambda^2$	$k = \frac{Af\lambda^2}{\Delta t}$	$k$
19.6	1.4335	0.7602	5.3204	2.0154	99.150	21.422	43.174	0.229	0.226
60.8	1.3900	0.7136	4.2679	1.5096	105.625	22.345	33.732	0.223	
99.9	1.3312	0.6645	3.2862	1.0673	113.430	23.432	25.009		



Diphenylamin æthylætheres oldata.



$$\mu = 93.056$$

$$T = 223.9^\circ \text{C.}$$

$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2} (s - \sigma)$	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$f\lambda^2$	$k = \frac{d\lambda^2}{dt}$	$k$
23.5	1.4876	0.8266	4.8845	2.0112	112.577	23.315	46.891	0.238	0.234
60.8	1.4619	0.7863	4.0405	1.5764	118.347	24.105	37.999	0.230	
99.9	1.4291	0.7423	3.1873	1.1581	125.362	25.048	29.008		

Ezen mérési eredményekből azt következtethetjük, a mit különben W. RAMSAY és E. ASTON már említett vizsgálatai is megerősítenek, hogy *normál folyadék elegyekre illetve oldatokra vonatkozólag* — ha azok molekulásúlyának a molekuláris keverési viszony szerint kiszámított értéket veszszük — szintén *fennáll azon tétel, mely szerint a molekuláris felületi energia temperatura-coefficiense állandó*; és pedig körülbelül olyan rendű pontossággal, mint a hogy az magukra a folyadékokra érvényes. A *temperatura-coefficiens értéke különböző oldatokra vonatkozólag közelítőleg ugyanaz*. E mellett azonban ki kell emelnünk, hogy a capillaris állandónak, valamint a felületi feszültségnek a keverési viszony értelmében kiszámított értékei az észlelt tényleges adatokkal nem egyeznek meg.

E tétel alapján *oldatokon végzett capillaris mérésekkel az oldott anyag molekulásúlyát közelítőleg meghatározhatjuk*. Ha ugyanis feltételezzük, hogy az oldószer és az oldat temperatura-coefficiense ugyanaz, akkor a bevezető részben a folyadékokra vonatkozólag tárgyalt eljárással ez esetben az oldat «molekulásúlyát» határozhatjuk meg. Ebből pedig — ismervén az oldószer molekulásúlyát, valamint a percentualis keverési viszonyt — az oldott anyag molekulásúlyát kiszámíthatjuk. Mivel az oldószer és az oldat temperatura-coefficiense nem szigorúan ugyanaz, azért a meghatározás csak közelítő. Oly féle kérdések eldöntésére azonban, hogy valamely anyag molekulásúlya az atomsúlyok összegének bizonyos többszöröse avagy sem, mindenesetre alkalmas.

*Folyadék elegyek kritikus hőmérsékletét a STRAUSS-PAWLEWSKI-féle összefüggés alapján számíthatjuk ki\**

$$\vartheta = \frac{\vartheta_1 + c' \vartheta_2}{1 + c'},$$

hol  $\vartheta$  az elegy,  $\vartheta_1$  és  $\vartheta_2$  az összekevert folyadékok kritikus hőmérsékletét,  $c'$  pedig a percentualis keverési viszonyt jelenti. A számított értékek a meghatározott kritikus hőmérsékletekkel általában elég jól egyeznek, egyes esetekben ugyan nagyobb eltéréseket is észleltek.

GALITZINE\*\* épen az æther és szénkéneg keverékére nézve kimutatta, hogy az észlelt kritikus hőmérsékletek a formulából számítottaktól jócskán eltérnek. Ha a táblázatokban foglalt  $T$  hőmérsékleteket a STRAUSS-PAWLEWSKI-féle formula alapján kiszámítható értékekkel összehasonlítjuk, olyan rendű eltéréseket tapasztalunk, a melyek csupán ezen formula nem egészen szigorú voltából meg nem magyarázhatók. Oldatoknál, a melyekre a STRAUSS-PAWLEWSKI formula érvényessége nincs kimutatva, még nagyobb eltéréseket várhatunk. Így a diphenylamin kritikus temperaturája, ha azt az æthylætheres oldatból kiszámítjuk, jóval kisebb a ténylegesnél.

Ezek szerint tehát mindaddig, a míg további kísérletek alapján pontosabb összefüggések megállapítva nincsenek, az oldatok molekuláris felületi energiájából az oldott anyag kritikus temperaturáját nem határozhatjuk meg.

### A kén molekulásúlya.

A következőkben azon kísérleteimről számolok be, a melyeket kéntartalmú oldatokon annak megvizsgálása céljából végeztem, hogy ezen oldatok capillaris adataiból a kén molekulásúlyára nézve mily következtetéseket vonhatunk. Eleve megjegyzem

\* WINKELMANN: Handbuch der Physik II. 2.

\*\* WIEDEMANN Ann. 41. 1890.



ugyanis, hogy a molekulasúly biztos megállapítását ez esetben — az előzőekben tárgyalt módszer közelítő volta miatt — nem várhatjuk.

A kén molekulasúlyának régebbi meghatározásai csupán *gőzsűrűség-mérések* alapján történtek. Ezek közül kiemelhetjük a következőket: DUMASNAK<sup>1</sup> 500° C körül végzett sűrűség meghatározásai  $S_6$ -ra vezettek. MITSCHERLICH<sup>2</sup> ugyanezen eredményre jutott. Ezzel szemben DEVILLE és TROOST<sup>3</sup> 860° C körül a kén molekulasúlyát  $S_2$ -nek találták. Ujabban H. BILTZ<sup>4</sup> foglalkozott e kérdéssel. Szerinte 800° C felett  $S_2$ , alacsonyabb hőmérsékleten pedig a hőmérséklettel változó módon  $S_5$ ,  $S_7$  általában  $S_n$ , szóval több atomos a kénmolekula. H. BILTZ és V. MEYER<sup>5</sup> későbbi mérései szerint még 1719° C-on is  $S_2$  a kén molekula. Minthogy pedig nagyobb temperatura közben éppen csak az  $S_2$ -nek megfelelő gőzsűrűség állandó, BILTZ a kén molekulasúlyának csupán csak ezt fogadja el. W. RAMSAY<sup>6</sup> ez utóbbi következtetést nem tartja jogosultnak. Később pedig E. RIECKE<sup>7</sup> részletesen kifejti a kén molekula fokozatos disszociációjának elméletét, mely szerint az  $S_8$  a hőmérséklet emelkedésével  $S_2 + S_6$ -ra, majd végül  $4S_2$ -re bomlik.

Ujabban a *fagypon-* és a *tensio-csökkenés*, valamint a *forráspontemelkedés* módszerével is meghatározták a kén molekulasúlyát. E. BECKMANN<sup>8</sup> a tenisocsökkenésből a széndisulfidban oldott kén molekulasúlyát  $S_8$ -nak találta. I. HERTZ<sup>9</sup> a kén naphthalinos oldatának fagypon-csökkenéséből ugyanezen eredményre jutott. W. R. ORNDORFF és G. L. TERASSE<sup>10</sup> a forráspontemelkedés módszerével széndisulfidban, benzolban, toluolban oldva  $S_9$ -nek, xylolban, phenolban, phenetolban és naphtalinban  $S_8$ -nak,

<sup>1</sup> Annales de Chimie et de Physique 50. 1832.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie und Pharm. 12. 1834.

<sup>3</sup> Annales de Chimie et de Physique III. 58. 1860.

<sup>4</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie 2. 1888.

<sup>5</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie 4. 1889.

<sup>6</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie 3. 1889.

<sup>7</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie 6. 1890.

<sup>8</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie 5. 1890.

<sup>9</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie 6. 1890.

<sup>10</sup> Amer. Chem. Journ. 48. 1896.

kénchloridban pedig  $S_2$ -nek találták a kénmolekulát. Ezek szerint a kén forráspontja alatt  $S_9$ , felette pedig  $S_8$  molekulasúlyú volna. A fagyáspontcsökkenésből naphtalinban  $S_7$ -et, diphenylben  $S_8$  értéket kaptak. Kimutatták továbbá, hogy akár rhombos, akár egyhajlású az oldott kén, az eredmény ugyanaz. L. ARONSTEIN és S. H. MEIHUIZEN\* a forráspontemelkedés módszerével azon oldószerekben, melyeket az előbb említett szerzők használtak, a ként mindig  $S_8$ -nak találták, szóval szerintük a forráspont alatti és feletti érték ugyanaz. A kénchlorid oldatra nézve pedig kimutatták, hogy az forráspontja körül részlegesen disszociálódik, a miért is a forráspontemelkedés módszerében oldószerül nem használható.

Capillaris szempontból a kén széndisulfidos, valamint kénchloridos oldatát vizsgáltam meg. Az észleléseket akként végeztem, a mint azt az előzőkben részletesen leírtam. A szükséges praeparatumokat ugyancsak C. A. F. Kahlbaumtól szereztem be. A kristályos ként, mivel nem volt elég tiszta, széndisulfidból még egyszer kikristályosítottam.

Először a tiszta oldószereken végeztem méréseket.

A széndisulfidra vonatkozó adatokat az előzőkben már közöltem (l. 224. oldal.). Most csupán azt emeljük ki, hogy a molekuláris felületi energia temperatura-coefficiensének középértéke ez esetben 0.203.

A kénchloridra vonatkozó mérések eredményei a következő táblázatban foglaltatnak:

### Kénchlorid.



$$\mu = 135.032$$

$$F = 136.9^\circ \text{ C. } (753.3 \text{ mm } 0^\circ)$$

$$T = 389.9^\circ \text{ C.}$$

$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$	$\lambda^2 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$f\lambda^2$	$k = \frac{df\lambda^2}{dt}$	$k$
15.5	1.6393	1.6559	5.2863	4.3167	81.546	18.805	81.176	0.206	0.217
60.9	1.6263	1.5875	4.7480	3.7144	85.059	19.341	71.840	0.228	
99.8	1.6095	1.5284	4.2148	3.1740	88.349	19.837	62.962		

\* Verhand. K. A. v. W. Amsterdam 6. 3. 1898.



A molekuláris felületi energia temperaturacoefficiensének középértéke tehát 0·217.

Közbevetőleg megjegyezhetjük, hogy a *kénchloridnak* eddig *meg nem határozott*  $s$  az ezen mérési adatokból kiszámított *kritikus hőmérséklete*  $395^{\circ}$  C körül van.

Az *oldatokra* vonatkozó eredmények a következő táblázatokban foglaltatnak. Legfelül azon adatok vannak felsorolva, a melyek az észleletekből a molekulasúly ismerete nélkül kiszámíthatók. Ezután a molekulasúlytól függő adatok következnek, és pedig kiszámítva azon esetekre, ha a kénmolekulát  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$  illetve  $S$ -nek tételezzük fel.

Széndisulfidos  
oldat.

1 s. r. széndisulfid/  
0·28170 s. r. kén.

$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$
17·5	1·6478	1·3651	5·2523	3·5842
60·5	1·6360	1·3049	4·5301	2·9491
99·9	1·6197	1·2469	3·8365	2·3702

$S_8 = 256·504$   
1  $CS_2$  / 0·08361  $S_8$   
 $\mu = 90·046$

$t$	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$f\lambda^2$	$k = \frac{Af\lambda^2}{\Delta t}$	$h$
17·5	65·963	16·326	58·516	0·207	0·211
60·5	69·006	16·824	49·616	0·216	
99·9	72·216	17·342	41·104		

$S_6 = 192·378$   
1  $CS_2$  / 0·11148  $S_6$   
 $\mu = 87·788$

17·5	64·309	16·051	57·530	0·203	0·207
60·5	67·276	16·541	48·781	0·212	
99·9	70·405	17·050	40·412		

$S_4 = 128·252$   
1  $CS_2$  / 0·16722  $S_4$   
 $\mu = 83·596$

17·5	61·238	15·536	55·684	0·197	0·201
60·5	64·063	16·011	47·218	0·206	
99·9	67·043	16·503	39·115		

$S = 32·063$   
1  $CS_2$  / 0·66887  $S$   
 $\mu = 58·468$

17·5	42·831	12·242	43·878	0·155	0·158
60·5	44·806	12·615	37·203	0·162	
99·9	46·891	13·003	30·820		

**Kénchloridos  
oldat.**

1 s. r. kénchlorid/  
0·58375 s. r. kén.

$t$	$n$	$s$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$
17·7	1·6795	1·7456	5·6801	4·9036
61·3	1·6757	1·6906	5·2052	4·3541
100·2	1·6671	1·6415	4·7141	3·8326

$S_8 = 256·504$   
1  $S_2Cl_2$  / 0·30730  $S_8$   
 $\mu = 163·587$

$t$	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	$\lambda^2$	$\lambda$	$k = \frac{\Delta f^2}{\Delta t}$	$k$
17·7	93·714	20·632	101·171	0·216	0·228
61·3	96·763	21·077	91·771	0·241	
100·2	99·657	21·495	82·382		

$S_6 = 192·378$   
1  $S_2Cl_2$  / 0·40974  $S_6$   
 $\mu = 151·700$

17·7	86·904	19·620	96·209	0·205	0·217
61·3	89·731	20·043	87·269	0·229	
100·2	92·415	20·441	78·342		

$S_4 = 128·252$   
1  $S_2Cl_2$  / 0·61461  $S_4$   
 $\mu = 132·451$

17·7	75·877	17·923	87·887	0·187	0·198
61·3	78·345	18·310	79·724	0·210	
100·2	80·689	18·673	71·566		

$S = 32·063$   
1  $S_2Cl_2$  / 2·45844  $S$   
 $\mu = 61·836$

17·7	35·424	10·786	52·890	0·113	0·119
61·3	36·576	11·019	47·978	0·126	
100·2	37·670	11·237	43·067		

Vessük össze az oldatok temperaturacoefficienseit a tiszta oldószerekével. Ez alapon határozottan mondhatjuk, hogy úgy a széndisulfidban, valamint a kénchloridban oldott kén hat vagy ennél több atomos molekulákból áll. Ki kell ezt emelnünk W. R. ORNDORFF és G. L. TERASSE vizsgálataival szemben, a melyek szerint kénchloridos oldatban a kénmolekula két atomos.

Fontoljuk meg ezenkívül a következőket. Eörvösnek nagyszámú mérései alapján a  $k$  értéke leggyakrabban 0·230 körül van; csupán kivételes esetekben lényegesebbek az ettől való eltérések. Feltételezvé tehát, hogy a kén nem tartozik e kivételek közé, a



megvizsgált oldatok temperaturacoefficiensének az oldószerekénél valamivel nagyobbnak kellene lennie; és pedig a kéntartalom alapján az eltérés a szénsulfidos oldatnál kisebb, mint a kénchloridosnál. Ez alapon azután az  $S_8$ -nak megfelelő temperaturacoefficiens tekintetbe vételével mondhatjuk, *hogy a kén valószínűleg nyolcz atomos molekulákból áll*, a mit különben az erre vonatkozó legújabb vizsgálatok is megerősítenek.

Minthogy a kénmolekula aránylag nagy számú atomból áll, a molekulasúlynak egy atomsúlynyi mennyiséggel való megváltoztatása az «oldat molekulasúlyát» s ez alapon a molekuláris felületi energia temperaturacoefficiensét is csak kevésbé változtatja meg. Érthető tehát, hogy tekintettel az amugy is fennálló eltérésekre, a molekulasúly értékét ez esetben egész határozottan nem állapíthattuk meg. Biztos következtetéseket vonhatunk azonban akkor, ha a megvizsgálandó vegyület molekulasúlya az atomsúlyok összegének legfeljebb négyszerese.

★

Ennyi az, a mit észleleteimből kiolvashattam. A megállapított tételeket nagyobb számú kísérleti adattal megerősíteni s a pontosabb összefüggéseket megállapítani minden esetre további vizsgálódások feladata. A molekulasúly meghatározásának ezen módszerét azonban bizonyos esetekben addig is felhasználhatjuk.

---

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1891 márczius 18.-án tartott üléséből.)





