

Közlemény a szegedi m. kir. Ferencz József-Tudományegyetem
Általános és Szervetlen Vegytani Intézetéből
Igazgató: Dr. KISS ÁRPÁD egyet. nyilv. rendes tanár

Gázok oldékonysága víz-nemelektrolit elegyekben

Írta: THURY GÉZA

1. Bevezetés.

A gázok tömény vizes sóoldatokban való oldhatóságának a vizsgálatával már számosan foglalkoztak. (1) Ily rendszereknél sikerült is közelítően érvényes törvényszerűséget találni az oldékonyság és a neutrális só concentratioja között.

Kéves kísérleti adat áll azonban rendelkezésünkre a víz-nemelektrolit elegyekben való gázoldékonyságra vonatkozólag. A kérdés felderítése céljából mértem a széndioxid és kénhydrogen gáz oldhatóságát 25 és 0·05°C-on acetón, aethylalkohol, glycerin és carbamid különböző töménységű vizes oldataiban. Jelen dolgozatomban ezirányú vizsgálataim eredményeiről számolok be.

2. Kísérleti berendezés, eljárás mód, számítás menet.

Az állandó hőmérséklet biztosítására 25°C-on Ostwald-féle, toluolos thermoregulatorral ellátott 40 liter ürtartalmú víz-thermosztatot alkalmaztam, melynek hőfokingadozása $\pm 0\cdot03^\circ\text{C}$. volt. Az 0·05°C-on végzett méréseknél 15 liter ürtartalmú jól szigetelt jégthermosztatot használtam, melynek hőmérséklete $0\cdot05 \pm 0\cdot02^\circ\text{C}$. volt.

Az alkalmazott oldószereket súlyméréssel készítettem. A nemelektrolit mol concentratioját a sűrűség figyelembevételével számítottam ki. A használt vegyszerek részben „pro analysi” tisztaságú Merck-féle készítmények voltak. Az aethylalkoholt tisztítás végett visszafolyós hűtőt alkalmazva két órán át lúgos ezüstnitráttal forraltam, majd ledesztilláltam. Valamennyi alkalmazott vegyszer tisztaságát ellenőriztem. A desztillált vizet lúgos permanganát oldatról újból desztilláltam.

A kénhydrogen előállításához „pro analysi” Merck-féle

vaesszulfidot hígított kénsavval hoztam össze. A kénhydrogent vizes mosópalackokon, majd a telítendő oldatot tartalmazó mosón vezettem keresztül, hogy annak tenzióját felvegye. Ezen utóbbi mosópalack a thermosztatban állott.

A széndioxidot fehér márványból híg sósavval fejlesztetem. A mosóberendezés a kénhydrogennél leírt módon volt összeállítva azzal a változtatással, hogy itt az esetleg átjutott sósav visszatartására az egyik mosó methyloorange-al megfestett natr. hydrocarbonat oldattal volt megtöltve.

Oldékonysági méréseimet Winkler-féle 150 cm³-es absorptios edénnyel végeztem.

A telített kénhydrogen oldatból kb. 10—15 cm³-t, 25—50 cm³ 0·10 normal jodoldatot tartalmazó csiszolt dugós Erlenmayer lombikba fogtam fel, súlyra mértem, majd a jódfeleslegét 0·10 normal natr. thyosulfattal titráltam vissza. A széndioxiddal telített oldatból kb. 10—15 cm³-t 25 cm³ BaCl₂ tartalmú 0·10 normal barytvízben fogtam fel. A fölös barytvizet phenolphtaleint használva indicator gyanánt 0·10 normal sósavval mértem vissza.

Az oldékonysági értéket a gázzal telített oldat sűrűségének figyelembevételével g. mol pro liter egységre számítottam ki. A nyers oldékonysági adatokat (s'), az oldat tenzióját, a barometerállást, barometerhőmérsékletet és a folyadékoszlopnomást figyelembevéve 760 mm. nyomású gázra számítottam át. A 0·05°C-on végzett oldhatóságmeghatározás kiszámításánál a gázzal telített oldat sűrűségének meghatározásánál mutatkozó nehézségek miatt a telítetlen oldószer sűrűségét használtam. Az ebből származó hibák az általam vizsgált esetekben a parallel mérések hibahatárain belül vannak. Az oldékonyságmeghatározás pontossága mindkét gáznál $\pm 0\cdot3\%$.

A gázoldékonyság g.mol pro liter egységén kívül használatos — más egységek mellett — a Bunsen-féle absorptioefficientens és az Ostwald-féle oldékonyság is (2). Valamely gáz Bunsen szerinti absorptioefficientense t⁰-on az a normál cm³-ekben megadott gázmennyiség, melyet 1 cm³-nyi folyadék az esetben old, ha 1 atm. nyomású gázzal van egyensúlyban. Ha s-el jelöljük a g.mol pro liter egységben kifejezett oldékonyságot, α -val a Bunsen-féle absorptioefficientenst, akkor a kétféle oldékonysági adat közti összefüggést

$$s = \frac{1000\alpha}{22420} \dots\dots\dots 1.$$

egyenlet adja meg.

Az Ostwald szerinti gázoldékonyság alatt a folyós és a gázphasiban foglalt gáz concentratiojának viszonyát értjük. Legyen a t hőfokhoz tartozó Ostwald-féle oldékonyság l , akkor ez a Bunsen-féle absorptioefficienssel a következő módon függ össze:

$$\alpha = \frac{l}{\left(1 + \frac{1}{273} t\right)} \dots\dots\dots 2.$$

Az 1. és 2. egyenletekből l -et kifejezve

$$l = s \cdot 22 \cdot 42 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) \dots\dots\dots 3.$$

vagy ha a korrigálatlan oldékonyságból számítjuk ki, úgy

$$l = \frac{s' \cdot 760}{p} \cdot 22 \cdot 42 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) = \frac{C_{\text{foly.}}}{C_{\text{gáz}}} \dots\dots\dots 4.$$

ahol s' a g.mol pro liter egységben kifejezett korrigálatlan oldékonyság, p pedig a gáz nyomása a gázphasiban. Az így számított oldékonysági értékek pontosságának a Henry-féle törvény érvényessége szab határt.

3. Az oldékonysági adatok ismertetése.

Úgy a kénhydrogén, mint a széndioxid tiszta vízben való oldékonyságát már többen meghatározták. Ezen meghatározások eredményeit g.mol pro liter egységre átszámítva az 1. sz. táblázatban állítottam össze. Saját eredményeim jó összhangban vannak a feltüntetett irodalmi értékekkel.

1. sz. táblázat.

S z e r z ő	H ₂ S		CO ₂	
	0°C	25°C	0°C	25°C
Saját	0·2079	0·1014	0·07640	0·03385
Winkler (3)	0·2083	0·1017	—	—
Fausler (4)	0·2090	—	—	—
Bogyó (5)	—	0·1013	—	—
Kendall, Andrews (6)	—	0·1011	—	—
Bohr (7)	—	—	0·07640	0·03389
Winkler (8)	—	—	0·07632	—
Morgan, Pyne (9)	—	—	—	0·03377

A kénhydrogennek és a széndioxidnak aethylalkohol, acetone, glycerin és carbamid különböző töménységű vizes oldataiban 0.05 és 25°C-on mért és g.mol pro liter egységben kifejezett oldékonysági értékeit (s) a 2. sz. táblázat második és harmadik, míg az Ostwald-féle oldékonysági adatokat (l) a negyedik és ötödik oszlopában tüntettem fel. Log. s és az oldószernek molaris nemelektrolit cencentratioját grafikusan ábrázolva

2. sz. táblázat.

Nem elektrolit mol. conc.	S _{0.05°}	S _{25°}	l _{0.05°}	l _{25°}	a _(0.05-25)	U _s
A e t h y l a l k o h o l H ₂ S						
0	0.2079	0.1014	4.662	2.482	0.196	4649
2	0.1881	0.0994	4.218	2.433	0.212	4130
4	0.1680	0.1034	3.767	2.531	0.247	3143
5	0.1590	0.1074	3.566	2.629	0.271	2541
6	0.1632	0.1155	3.660	2.827	0.284	2239
7	0.1761	0.1324	3.949	3.240	0.301	1851
8	0.2030	0.1470	4.552	3.598	0.290	2090
9	—	0.1680	—	4.112	—	—
10	0.2832	0.1970	6.351	4.281	0.279	2350
12	0.3982	0.2621	8.929	6.415	0.264	2708
14	0.5435	0.3431	12.19	8.397	0.253	2979
16	0.7115	0.4469	15.95	10.94	0.252	3026
A c e t o n H ₂ S						
2	—	0.1120	—	2.741	—	—
4	—	0.1436	—	3.514	—	—
5	—	0.1714	—	4.195	—	—
6	—	0.2145	—	5.250	—	—
8	—	0.3495	—	8.554	—	—
10	—	0.5160	—	12.63	—	—
12	—	0.8262	—	20.22	—	—
G l y c e r i n H ₂ S						
2	0.1752	0.0930	3.929	2.276	0.213	4102
4	0.1514	0.0850	3.396	2.080	0.225	3740
6	0.1311	0.0792	2.940	1.938	0.242	3264
8	0.1165	0.0770	2.613	1.885	0.265	2682
C a r b a m i d H ₂ S						
2	0.2095	0.1055	4.698	2.582	0.202	4442
4	0.2110	0.1081	4.732	2.646	0.205	4331
6	0.2129	0.1103	4.774	2.698	0.208	4261
8	—	0.1117	—	2.734	—	—

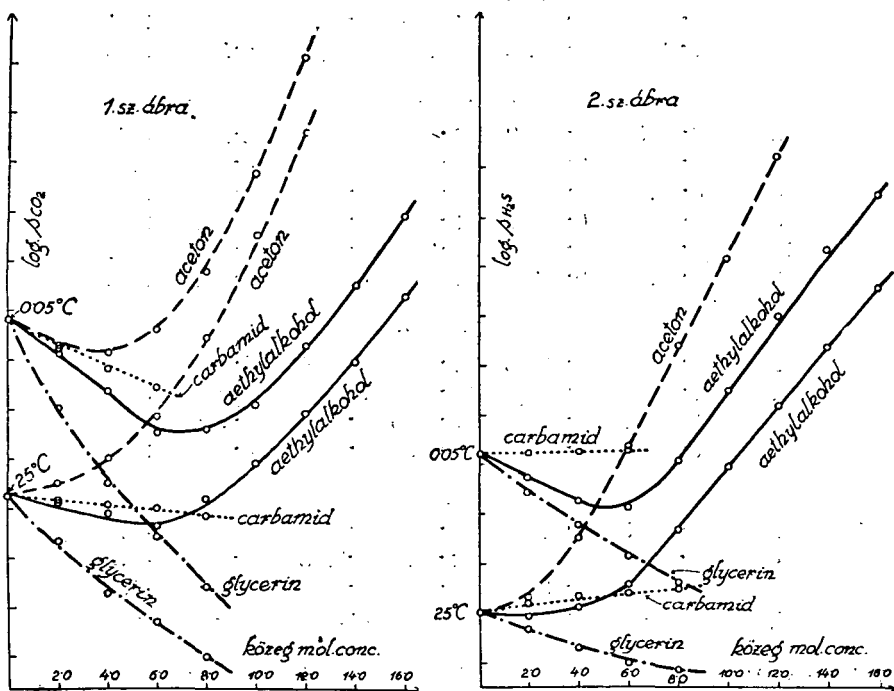
2. sz. táblázat. (Folytatás.)

Nem elektrolit mol. conc.	S ₀ 05°	S ₂₅ °	I ₀ 05°	I ₂₅ °	a _(0·05-25)	U _s
A e t h y l a l k o h o l CO ₂						
0	0·07640	0·03385	1·713	0·8190	0·178	5271
2	0·06616	0·03255	1·484	0·7966	0·197	4593
4	0·05423	0·03100	1·216	0·7500	0·229	3621
6	0·04516	0·02900	1·013	0·7016	0·257	2869
8	0·04556	0·03310	1·022	0·8008	0·291	2070
10	0·05123	0·03893	1·149	0·9418	0·305	1779
12	0·06754	0·04932	1·515	1·193	0·293	2036
14	0·09001	0·06290	2·019	1·522	0·280	2321
16	0·1239	0·08435	2·778	2·041	0·273	2489
A c e t o n CO ₂						
2	0·06751	0·03562	1·514	0·8718	0·212	4141
4	0·06510	0·03990	1·460	0·9765	0·246	3170
6	0·07194	0·04825	1·613	1·181	0·269	2586
8	0·09596	0·06987	2·152	1·710	0·292	2055
10	0·1505	0·1135	3·375	2·778	0·302	1827
12	0·2595	0·1826	5·820	4·469	0·282	2276
G l y c e r i n CO ₂						
2	0·05086	0·02723	1·140	0·6664	0·215	4045
4	0·03570	0·02110	0·8006	0·5164	0·237	3405
6	0·02776	0·01850	0·6225	0·4528	0·267	2628
8	0·02202	0·01570	0·4938	0·3842	0·286	2192
C a r b a m i d CO ₂						
2	0·06665	0·03290	1·495	0·8052	0·198	4571
4	0·06061	0·03230	1·359	0·7905	0·214	4075
6	0·05560	0·03190	1·247	0·7807	0·230	3598
8	—	0·03060	—	0·7489	—	—

igen változatos lefutású görbéket kapunk (1. és 2. sz. ábra). Széndioxidnál glicerin és carmabid, míg a kénhydrogennél csak a glicerin csökkenti mindkét hőmérsékleten minden koncentracióban a gáz oldékonyságát. Széndioxid és kénhydrogennél az aethylalkohol mindkét hőmérsékleten és széndioxidnál 0·05°C-on az acetone kezdetben csökkenti, azután növeli a gáz oldékonyságát. 25°C-on úgy a széndioxidnál, mint a kénhydrogennél az acetone minden koncentracióban növeli a gázoldékonyságot. Egyébként a görbék lefutása teljesen specifikus. Aethylalkohol és acetone töményoldataiban log. s lineárisan változik a nem elektrolit koncentraciójával. Széndioxid gáz esetén kicsiny haj-

lása van, amit a széndioxid erősebb savi karakterével lehetne magyarázni. Viszont glycerinnél alacsony koncentrációk mellett áll fenn a lineáris összefüggés.

A kénhydrogen oldékonyságát 0.05°C -on. nem tudtam mérni, mert kénhydrogen bevezetésekor egy kristályos szerkezetű vegyület keletkezett. Ezen vegyület, mely az irodalomban leírva nincs, minden valószínűség szerint az acetonnak kénhydrogennel és vízzel képezett 0°C körül stabilis molekula-vegyülete.



Azonos eredményre jutottak a széndioxidnál és nitrogennél Hammel (10), a hydrogennél Henkel (11), Drucker és Moles (12) és a dinitrogenoxidnál Roth (13).

Manchot (14) és munkatársai azt találták, hogy a dinitrogenoxidnak 25°C -on carbamidoldatokban mért és g.mol pro 1000 g. vízre vonatkoztatott oldékonysága a carbamid koncentrációjának emelésével nő. Ugyanezt találtam én is a 25°C -on mért széndioxid oldékonyságával kapcsolatban (3. sz. táblázat). A kénhydrogennél, melynek oldékonysága a közegconcentratio

emelésével nő a g.mol pro 1000 g. víz egységre való átszámításnál a növekedés még kifejezettebb. (3. sz. táblázat.)

3. sz. táblázat.

Carbamid mol. conc.	0	2	4	6	8
H ₂ S 25°C . . .	0·1017	0·1161	0·1319	0·1511	0·1750
CO ₂ 25°C . . .	0·03395	0·03620	0·03940	0·04373	0·04795
h H ₂ S	—	-0·0662	-0·0650	-0·0659	-0·0675
h CO ₂	—	0·0321	0·0372	0·0421	0·0423

Kreman és Höuel (15) az acetylen gáz oldékonyságát mérték víz-acetonelegyenben. A 25°C-os gázoldékonysági görbéjük ugyanúgy jellemezhető, mint az általam vizsgált két oldékonysági görbe, 0°C-on azonban már lényeges eltérés van. A fenti szerzők 0°C-os oldékonysági értéke a közeg mintegy hétszer molaris koncentrációjáig nem változik, ami nem valószínű. Gráficionjuk a koncentració tengellyel parallel, majd a fenti concentrationál hirtelen emelkedni kezd.

4. Tapasztalati összefüggések a gázoldékonyság és az oldószer *physicai tulajdonságai között.*

A mult század kilencvenes éveiben több kutató igyekezett összefüggést találni a gázoldékonyság és a közeg *physicai tulajdonságai között*, illetőleg empirikus formulákkal próbálták a gázoldékonyságot kiszámítani.

Setschenow (16) a gázoknak *neutális sók vizes oldataiban vizsgálva az oldékonyságát*, azt találta, hogy a *neutális só koncentraciója és a gázoldékonyság logaritmusa közötti összefüggés linearis*

$$s = s_0 \cdot e^{-h \cdot c} \dots \dots \dots 5.$$

ahol *s*₀ jelenti az oldékonyságot tiszta vízben, *s* a *c* koncentraciójú *neutális sóoldatban* *h* pedig az *elektrolit és az oldott gáz természetétől függő*, de az *elektrolit koncentraciójától független* *kiszózási állandó*, *e* a természetes *logaríthmus alapszáma*. A 2. sz. táblázatban megadott *s* értékeiből kiszámított *h* értékeket a 4. sz. táblázat *negyedik és ötödik oszlopaiban tüntettem fel*. Ezekből megállapítható, hogy az általam vizsgált esetekben a Setschenow-féle formula nem érvényes. A *neutális sókhoz leg hasonlóbban a carbamid viselkedik*, amennyiben *h* közelítőleg állandó.

dónak vehető. Még jobb megegyezést kapunk a carbamidnál h-ra nézve 25°C-on, ha g.mol pro 1000 g. víz oldékonysággal számolunk (3. sz. táblázat). A carbamidnál 0·05°C-on és a többi vizsgált nem elektrolitnál mindkét hőmérsékleten ezen az alapon számolva sem kapunk állandót.

Gordon (17) említi, hogy Jahn a következő összefüggésre

$$\frac{\alpha_0 - \alpha}{C^{2/3}} = K \dots \dots \dots 6.$$

hívta fel a figyelmét. Az egyenletben α_0 a tiszta vízben, α a sóoldatban mért Bunsen-féle absorptioefficientst, c pedig a neutralis só mol concentratioját jelenti. Gordon neutralis sóoldatokban igen jó megegyezést kapott K értékére nézve. Dol-

4. sz. táblázat.

Nem elektrolit mol. conc.	So/S(0·05°)	So/S(25°)	h(0·05°)	h(25°)	K(0·05)	K(25°)
A e t h y l a l k o h o l H ₂ S						
0	—	—	—	—	—	—
2	1·105	1·020	0·0500	0·0099	0·0125	—0·00013
4	1·237	0·981	0·0533	—0·0049	0·0158	—0·00079
5	—	—	0·0537	—0·0115	—	—
6	1·274	0·878	0·0404	—0·0217	0·0135	—0·00427
7	—	—	0·0273	—0·0381	—	—
8	1·024	0·690	0·0030	—0·0464	0·0013	—0·0114
9	—	—	—	—0·0561	—	—
10	0·734	0·515	—0·0309	—0·0649	—0·0162	—0·0206
12	0·522	0·387	—0·0542	—0·0792	—0·0363	—0·0307
14	0·383	0·296	—0·0687	—0·0871	—0·0578	—0·0416
16	0·292	0·227	—0·0769	—0·0927	—0·0793	—0·0544
A c e t o n H ₂ S						
2	—	0·905	—	—0·0497	—	—0·00668
4	—	0·706	—	—0·0870	—	—0·01675
5	—	—	—	—0·1050	—	—
6	—	0·473	—	—0·1250	—	—0·03425
8	—	0·290	—	—0·1550	—	—0·06203
10	—	0·197	—	—0·1630	—	—0·08932
12	—	0·123	—	—0·1750	—	—0·1383
G l y c e r i n H ₂ S						
2	1·186	1·090	0·0855	0·0436	0·0206	0·00542
4	1·373	1·193	0·0792	0·0441	0·0224	0·00651
6	1·586	1·280	0·0769	0·0412	0·0233	0·00672
8	1·784	1·317	0·0724	0·0344	0·0229	0·00610

4. sz. táblázat. (Folytatás.)

Nem elektrolit mol. conc.	$S_0/S_{(0.05^0)}$	$S_0/S_{(25^0)}$	$h_{(0.05^0)}$	$h_{(25^0)}$	$K_{(0.05)}$	$K_{(25^0)}$
C a r b a m i d H_2S						
2	0.992	0.961	- 0.0038	- 0.0198	0.00101	0.00259
4	0.985	0.938	- 0.0037	- 0.0160	0.00123	0.00266
6	0.977	0.920	- 0.0039	- 0.0139	0.00121	0.00268
8	—	0.908	—	- 0.0121	—	0.00258
A e t h y l a l k o h o l CO_2						
0	—	—	—	—	—	—
2	1.155	1.040	0.0720	0.0196	0.00645	0.00082
4	1.409	1.092	0.0857	0.0220	0.00880	0.00113
6	1.692	1.167	0.0876	0.0258	0.00946	0.00147
8	1.677	1.023	0.0646	0.0028	0.00771	0.00019
10	1.491	0.8696	0.0400	- 0.0140	0.00542	- 0.00110
12	1.131	0.6864	0.0103	- 0.0314	0.00169	- 0.00295
14	0.8487	0.5382	- 0.0117	- 0.0443	- 0.00234	- 0.00500
16	0.6167	0.4013	- 0.0302	- 0.0571	- 0.00748	- 0.00795
A c e t o n CO_2						
2	1.132	0.9504	0.0619	- 0.0254	0.00560	- 0.00112
4	1.174	0.8485	0.0400	- 0.0411	0.00449	- 0.00240
6	1.062	0.7016	0.0100	- 0.0591	0.00135	- 0.00436
8	0.7962	0.4845	- 0.0285	- 0.0906	- 0.00489	- 0.00901
10	0.5076	0.2983	- 0.0678	- 0.1210	- 0.0156	- 0.0172
12	0.1857	0.1854	- 0.1020	- 0.1750	- 0.0349	- 0.0284
G l y c e r i n CO_2						
2	1.502	1.243	0.2035	0.1089	0.0161	0.00417
4	2.140	1.6045	0.1327	0.1182	0.0162	0.00506
6	2.752	1.830	0.1688	0.1007	0.0147	0.00465
8	3.469	2.1565	0.1555	0.0961	0.0136	0.00454
C a r b a m i d CO_2						
2	1.146	1.029	0.0683	0.0143	0.00614	0.00060
4	1.261	1.048	0.0579	0.0117	0.00627	0.00061
6	1.374	1.061	0.0530	0.0099	0.00630	0.00059
8	—	1.107	—	0.0126	—	—

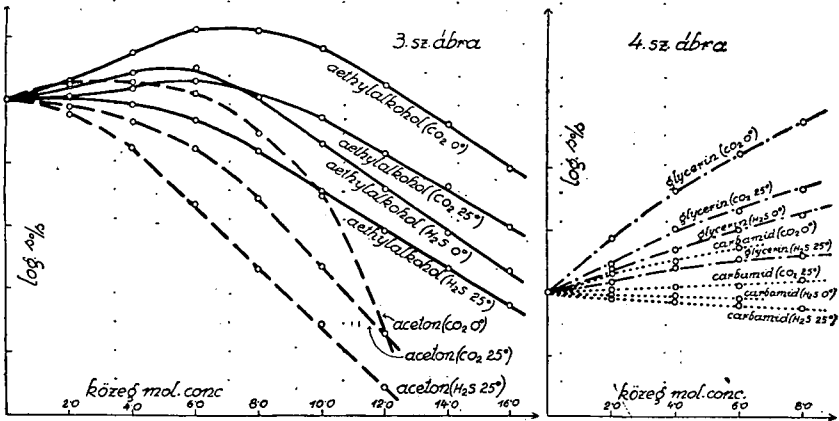
gozatában már ő is foglalkozik a 6. sz. egyenletnek víz-nem-elektrolit elegyekre való alkalmazásával. Ezt a kérdést Braun (18), Knopp (19), Usher (20), Roth (13) és mások tovább vizsgálva, arra az eredményre jutottak, hogy a 6. sz. egyenlet (melynek thermodynamikai levezetése nem sikerült) egyes esetekben, különösen alacsonyabb nem elektrolit concentrationál érvényes.

Kiszámítottam az általam vizsgált esetekben K-nak az értékét nem a Bunsen-féle absorptioefficiensekből (mint az előző szerzők), hanem a vele arányos g.mol pro liter oldékonysági értékekből. Ezen adatok a 4. sz. táblázat hatodik és hetedik oszlopában található. Carbamid és glicerines-oldatokban oly hibahatárok közt, mint az előző szerzők az én számításaim is igazolják a Jahn-féle formulá helyességét. Aethylalkoholos és acetonos közeg esetén azonban K-nak menete van.

Egy adott hőmérsékleten valamely gáznak olyan telített oldataiban, melyek azonos gázphasissal vannak egyensúlyban a gáz osmotikai aktivitása (a) az oldószertől függetlenül azonos

$$s_0 \cdot f_0 = s_1 \cdot f_1 = s_2 \cdot f_2 = \dots = s_n \cdot f_n = a \dots \dots \dots 7.$$

ahol is s_0 a tiszta vízben, $s_1, s_2 \dots s_n$ a különböző oldatokban mért oldhatóságot, míg f az oldatban levő gáz aktivitási ténye-



zőjét jelenti. Ha feltesszük, hogy a tiszta vizes telített oldatban a gáz aktivitási tényezője (f_0) az egységgel egyenlő, akkor az

$$\frac{s_0}{s} = f \dots \dots \dots 8.$$

egyenlet alapján a többi vizsgált közegre is kiszámíthatjuk az aktivitási tényező értékét. A 8. sz. egyenlet az általam vizsgált gázoknak tiszta vízben való erős oldékonysága következtében csak közelítőleg érvényes. Mivel f_0 a valóságban az egységnél valamivel kisebb szám, így a 8. sz. egyenlet alapján a különböző közegekre nézve kapott aktivitási tényezők értékei a valóságban a számítottnál valamivel kisebbek lesznek. Éppen ezért a

4. sz. táblázat második és harmadik rovatában ezen értékeket f_0 helyett $\frac{s_0}{s}$ -el jelölöm. Ha $\log. \frac{s_0}{s}$ értékeit a nemelektrolit concentratioval szemben felrajzoljuk (3. és 4-ik sz. ábra), az esetben aethylalkoholos és acetonos közegben magasabb, carbamid és glycerines oldatokban pedig alacsonyabb közegconcentratióban halad a grafikon linearisan.

5. Az oldáshő értéke.

A gázok oldáshőjének calorimetrikus meghatározása igen nehézkes és nem is minden esetben vezet pontos eredményre. Ha valamely gáz oldékonyságát két hőfokon ismerjük, módunkban van a gáz differentialis oldáshőjét kiszámítani. Differentialis oldáshő alatt azt a hőmennyiséget értjük, mely 1 g. anyagnak igen nagy mennyiségű, csaknem telített oldatban való oldásakor fejlődik. Az így definiált oldáshő a gáz oldékonyságának a hőmérséklettel való változásával a következő egyenlet szerint függ össze:

$$\frac{d. \ln. s}{dT} = - \frac{U_s}{RT^2} \dots \dots \dots 9.$$

vagy ha a 4. sz. egyenlet alapján számított Ostwald-féle oldékonysági értékekkel számolunk:

$$\frac{d. \ln l}{dT} = - \frac{U_l}{RT^2} \dots \dots \dots 10.$$

A 9., illetőleg 10. sz. egyenleteket integrálva és Brigg-féle logaritmusra térve át:

$$U_s = - \log. \frac{s_2}{s_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot 4 \cdot 571 \dots \dots \dots 11.$$

illetőleg

$$U_l = - \log. \frac{l_2}{l_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot 4 \cdot 571 \dots \dots \dots 12.$$

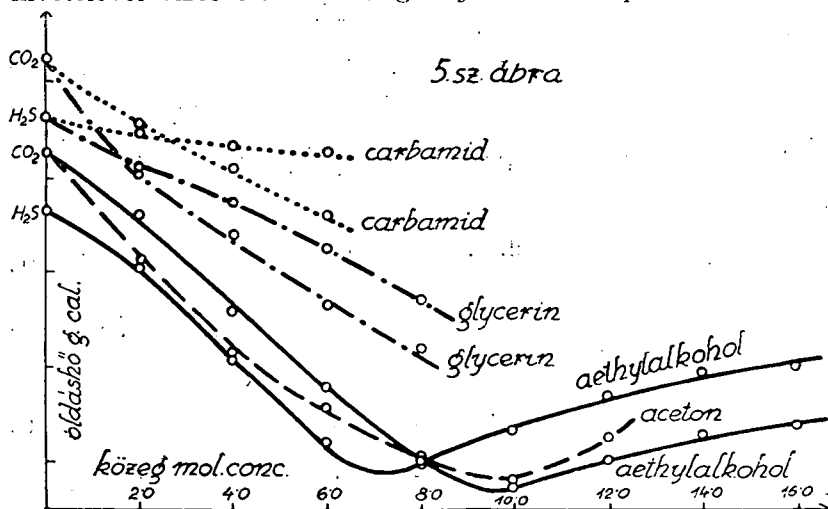
mely egyenleteknél s_1 , illetőleg l_1 a T_1 alacsonyabb abszolút hőfoknak, s_2 , illetőleg l_2 a T_2 magasabb abszolút hőfoknak megfelelő oldékonyság, U_s , illetve U_l a T_1 és T_2 hőmérséklet között állandónak feltételezett differentialis oldáshő.

Ha a feloldott gáz az oldószer molekuláival nem képez új molekulafajt, akkor a gáz oldáshője egyenlő azzal a munkával, melyet akkor végez, midőn p partialis nyomásával a gázphasis-

ból a folyékony phasisba megy, ahol az osmotikus nyomása P lesz. Tehát

$$A = U = RT \cdot \ln \frac{P}{p} \dots \dots \dots 13.$$

A 13. sz. képlet segítségével számított theoretikus oldáshő a 12. sz. egyenletből számított differentialis oldáshő értékével csak a legritkább esetben egyezik. (Az ideális vagy tökéletes oldatoknál.) A realis vagy valódi oldatoknál a theoretikus oldáshőértékekhez egy másik tag is járul, mely a gáz és oldószer molekulái által képezett vegyület képződési hőjével egyenlő. Tamann (21) számításai szerint az összes gázok a helium és neon kivételével vizes oldataikban gázhydratokat képeznek.



Az általam vizsgált esetekben nemcsak gázhydratok, hanem még a nemelektrolittal képezett molekulavegyületek képződésével is kell számolnunk. Ez a feltevés különösen a kénhydrogen gáznak acetone-víz elegyekben való oldásakor indokolt.

A 2. sz. táblázat hetedik oszlopában tüntettem fel a g.mol pro liter egységben kifejezett oldékonysági adatokból (s) számított differentialis oldáshő (U_s) értékeket. Mivel a 4. sz. egyenletből következik, hogy az s értékekből számított oldáshő 0° és t° között $(1 + a \cdot t)$ -vel nagyobb az l értékekből számítottánál, ezért az U_l értékeit nem is tüntettem fel. A vizsgált közegre vonatkozó oly gázoldékonysági értékeket, melyeket a

differentialis oldáshő kiszámításánál felhasználhatnék, az irodalomban nem találtam. Erre az említett Kremán (15) féle dolgozat sem alkalmas adatainak hézagossága miatt. Carbamid és glicerines közegben a gázoldékonyságot vizsgáló szerzők oly alacsony koncentrációig haladtak csak, amely koncentrációknál én a méréseket kezdtem. Kiszámítva ezen alacsony koncentrációknál 0° és 25°C közötti oldáshő értékeket, azt találtam, hogy az a glicerín és carbamid koncentrációjának emelésével csökken. (18). A csökkenés mértéke ugyanaz a nemelektrolit esetén függ az oldott gáz anyagi természetétől. A carbamidos közeg esetén alacsony koncentrációknál igen sok esetben az oldáshő értéke linearisan csökken a carbamid koncentrációjával. (13, 18.)

A víz-nemelektrolit elegyeknek a differentialis oldáshő értékekre gyakorolt hatását az 5. sz. ábra szemlélteti. (A carbamidnak és glicerinnak az oldáshőgörbéi helykimelés céljából az ordinátatengely mentén 2 cm.-el el vannak tolvva.) A görbék lefutásából megállapítható, hogy az oldáshő inkább a közeg, mint a gáz minémiségének a függvénye.

A gázoldékonyságnak az

$$\frac{s_{(t+10)}}{s_{(t)}} = a \dots \dots \dots 14$$

képlet segítségével számított hőmérsékleti coefficiensét a 2. sz. táblázat hatodik oszlopában tüntettem fél. Ezen értékek a glicerines és carbamidos közegben az általam mért legszélső határig emelkednek, aethylalkoholos és acetonos közeg esetén pedig kezdetben emelkednek, majd egy maximalis érték felvétele után esnek.

*

Ezúton is hálás köszönetet mondok az Intézet Igazgatójának Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár Úr Öméltóságának, aki állandó szíves útbaigazításaival és tanácsaival munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Zusammenfassung

Es wurde die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid bei $0\text{--}05^\circ\text{C}$ in verschieden konzentrierten Lösungen von Aethylalkohol, Aceton, Glycerin und Carbamid gemessen.

An Hand dieses Versuchsmaterials wurde die Formel von Setschenow bei den untersuchten Systemen allgemein als ungültig gefunden. Die Formel von Jahn ist angenähert nur in wasserigen Carbamid und Glycerinlösungen gültig.

Die Gaslöslichkeiten, die Temperaturkoeffizienten der Gaslöslichkeit, die $\frac{S_0}{S}$ Werte, die differentiellen Lösungswärmen ändern sich ganz spezifisch mit der Konzentration des als Lösungsmittel benützten Nichtelektrolyten.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Irodalom (Literatur)

1. Kiss Á. és Urmánczy A., Z. anorg. u. allg. Chem. 202 (1931) 172.
J. Setschenow, Z. phys. Chem. (A) 4. (1889) 117.
2. V. Gordon, Z. phys. Chem. (A) 18 (1895) 1.
3. W. Ostwald, Grundriss der Allgemeinen Chemie, VI. aufl., Verlag v. Th. Steinkopff Dresden 1920. 346 oldal.
4. Winkler L., Math. T. T. Értesítő 25 (1907) 86.
5. D. Fauser, Chem. Zbl. 1889 I. 754.
6. Bogyó E., Bölcsészeti doktori értekezés, Szeged, 1935.
7. J. Kendall und J. C. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. 43 (1921) 1545.
8. Chr. Bohr, Wied. Ann. 68 (1899) 504.
9. L. W. Winkler, Lunge-Berl, Chémisch Technische Untersuchungs-
methoden p. 527—528. J. Springer Berlin, 1921.
10. J. L. R. Morgan und H. R. Pyne, Journ. phys. Chem. 34 (1930.) 1581.
11. A. Hammel, Z. phys. Chem. (A) 90 (1915) 121.
12. H. Henkel, Dissertatio Berlin, 1905.
13. K. Drucker und E. Moles, Z. phys. Chem. (A) 75 (1910) 405.
14. W. Röth, Z. phys. Chem. (A) 24 (1897) 114.
15. W. Manchot, M. Jahrsdorfer und H. Zepfer, Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924) 50.
16. R. Kreman und H. Höüel, Monatsch. Wien, 34 1091.
17. J. Setschenow, Z. phys. Chem. (A) 4 (1889) 117.
18. V. Gordon, Z. phys. Chem. (A) 18 (1895) 1.
19. L. Braun, Z. phys. Chem. (A) 33 (1900) 730.
20. W. Knopp, Z. phys. Chem. (A) 48 (1904) 97.
21. F. L. Usher, Journ. Chem. Soc. London, 97 (1910) 66.
22. G. Tamann, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926) 17.