

ΤΟ ΣΗΜΕΙΟΝ  
ΖΕΣΕΩΣ ΚΑΙ ΤΗΞΕΩΣ

ΧΗΜΙΚΩΣ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟΝ

ΚΑΙ ΕΠΙ Τῆ ΒΑΣΕΙ

ΤΩΝ ΑΡΧΩΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΥΠΟ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Ε. ΤΣΑΚΑΛΩΤΟΥ Δ. Φ.

ΥΦΗΓΗΤΟΥ ΤΗΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΝ ΤΟΙΣ ΕΘΝΙΚΟΙΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΙΣ



ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ  
ΤΥΠΟΙΣ Π. Δ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ  
1907

# ΤΟ ΣΗΜΕΙΟΝ ΖΕΣΕΩΣ ΚΑΙ ΤΗΞΕΩΣ

ΧΗΜΙΚΩΣ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟΝ

ΚΑΙ ΕΠΙ Τῆ ΒΑΣΕΙ

ΤΩΝ ΑΡΧΩΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΥΠΟ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Ε. ΤΣΑΚΑΛΩΤΟΥ Δ. Φ.

ΥΠΟΧΡΕΩΤΟΥ ΤΗΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΝ ΤΟΙΣ ΕΘΝΙΚΟΙΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΙΣ



Βιβλιοθήκη  
Αναστασίου Σ. Κόνστο  
(1897-1992)

ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ  
ΤΥΠΟΙΣ Π. Δ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ  
1907

Ἡ παροῦσα πραγματεία θέμα ἔχει τὴν μελέτην δύο τῶν μᾶλλον χαρακτηριστικῶν σταθερῶν παντὸς σώματος, κατέχοντος ὠρισμένην χημικὴν σύστασιν, τοῦ σημείου ζέσεως καὶ τοῦ σημείου τήξεως. Αἱ σταθεραὶ αὗται ἐν τῇ χημικῇ ἐπιστήμῃ, τῇ τε θεωρητικῇ καὶ τῇ ἐφαρμοσμένῃ, κατέχουσι ὄλως ἰδιαίτεραν σημασίαν. Ἡ μελέτη δ' αὐτῶν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν νόμων τῆς μηχανικῆς θεωρίας τῆς θερμοτήτος ἀποτελεῖ τὴν μᾶλλον θεικὴν ἐφαρμογὴν τῆς θερμοδυναμικῆς ἐν τῇ Χημείᾳ (*H. le Chatelier*).

Διὰ τῶν κλασσικῶν δὲ ἐργασιῶν τοῦ *Raoult* καὶ *van't Hoff* ἐπὶ τοῦ σημείου ζέσεως καὶ πήξεως τῶν ἀραιῶν διαλύσεων διευκρινίσθη ἡ φύσις τῶν ἀραιῶν διαλύσεων καὶ κατέστη λίαν εὐκόλος ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους τῶν σωμάτων. Ἡ παράστασις τῆς μεταβολῆς τοῦ σημείου ζέσεως ἢ πήξεως διαλυτικοῦ τινος μέσου ὑπὸ τοῦ ἐν αὐτῷ διαλελυμένου σώματος διὰ τύπων, ἐξαρτωμένων ἀπ' εὐθείας ἐκ τῆς ἐξισώσεως *Clapeyron-Clausius*, ἀποτελεῖ πρᾶγματι σπουδαίαν ἐπικύρωσιν τῆς περὶ

τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως θεωρίας τοῦ *van't Hoff*. Ἡ μεταβολή, ἣν ὑφίσταται τὸ σημεῖον ζέσεως διαλυτικοῦ τινος μέσου ὑπὸ τοῦ ἐν αὐτῷ διαλελυμένου σώματος, εἶνε ἀκριβῶς ἀνάλογος πρὸς τὴν μεταβολήν, ἣν ὑφίσταται τὸ αὐτὸ διαλυτικὸν μέσον δι' αὐξήσεως τῆς ἐπ' αὐτοῦ ἐπικρατούσης πίεσεως. Αἱ μεταβολαὶ δὲ αὗται παριστῶνται ὑπὸ τοῦ τύπου

$$E_p = 0,01 M p \frac{dT}{dp}$$

ἐνθα  $\frac{dT}{dp}$  ἡ μεταβολή, ἣν ὑφίσταται τὸ σημεῖον ζέσεως δι' αὐξήσιν τῆς πίεσεως κατὰ  $1^{\text{cm}}$ .

Διὰ τῆς σπουδῆς δὲ τοῦ σημείου ζέσεως καὶ πήξεως τῶν διαλύσεων ἐπετεύχθη ἔτι ἐπιβεβαίωσις τῆς περὶ ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως θεωρίας τοῦ *Arrhenius*. Ὁ βαθμὸς διαστάσεως διαλύσεως τινος δύναται νὰ προσδιορισθῇ εἴτε διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος αὐτῆς εἴτε δι' ἀπλοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου ζέσεως ἢ πήξεως τῆς διαλύσεως.

Αἱ κυριώτεραι μέθοδοι τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν σωμάτων, ἧτοι ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξις καὶ ἡ κλασματικὴ κρυστάλλωσις βασιζονται ἐπὶ τῶν νόμων τῶν διεπόντων τὸ φαινόμενον τῆς ζέσεως καὶ τήξεως.

Ἡ σύγκρισις τοῦ σημείου ζέσεως καὶ τήξεως πρὸς τὴν χημικὴν σύστασιν διευκρίνισεν ἐν πολλοῖς τὴν ἐσωτερικὴν κατασκευὴν τῶν ἐνώσεων καὶ ἐπεβεβαίωσε τὰς ἐπὶ τῆς μοριακῆς συστάσεως (*association moléculaire*) ἐργασίας τῶν *Ramsay* καὶ *Schields*.

Ἡ μελέτη τέλος τῶν καμπυλῶν τήξεως τῶν κραμάτων ἤγαγε

κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη εἰς τὴν ἰδρῶσιν νέου κλάδου τῆς ἐφηρμοσμένης Χημείας, τῆς μεταλλογραφίας. Οἱ δὲ ὑπὸ τοῦ *Le Chatelier* τὸ πρῶτον εὑρεθέντες τύποι καμπυλῶν τήξεως τῶν κραμάτων ὡς καὶ ἄλλων δυαδικῶν μγγμάτων διὰ τὰς συνήθεις καὶ ὑψηλὰς θερμοκρασίας, ὡς ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ *Guye* καὶ ἡμῶν ἐδείχθη, ἰσχύουσι καὶ διὰ τὰς κάτωθι τοῦ μηδενὸς θερμοκρασίας ( $0^{\circ}$  μέχρι  $-120^{\circ}$ ).

Μέρη δὲ τινὰ τῆς ἐργασίας ἡμῶν ταύτης ἐδημοσιεύθησαν ἤδη ἐν τοῖς πρακτικοῖς τῆς ἐν Παρισίοις Ἀκαδημίας τῶν Ἐπιστημῶν.

Ταῦτα δὲ εἶνε· 1) Περὶ τοῦ σημείου τήξεως τῶν ὁμολόγων τοῦ μεθανίου ὑδρογονανθράκων (Συνεδρίασις 31 Δεκεμβρίου 1906).

2) Περὶ τῆς μεταβολῆς τῆς τάσεως τοῦ ἀτμοῦ μετὰ τῆς πίεσεως καὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν ζεσεοσκοπικῶν σταθερῶν. Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ κ. *G. Baume* (Συνεδρίασις 18 Φεβρουαρίου 1907).

3) Ἐφαρμογὴ τοῦ νόμου τοῦ *Trouton* εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν μοριακῶν ἀννηρώσεων τῶν σημείων ζέσεως τῶν διαλύσεων (Συνεδρίασις 21 Μαΐου 1907).

Τὰ σημειώματα δὲ ταῦτα εἶχε τὴν εὐγενῆ καλωσύνην νὰ παρουσιάσῃ εἰς τὴν ἐν Παρισίοις Ἀκαδημίαν τῶν Ἐπιστημῶν ὁ Ἀκαδημαϊκὸς κ. *G. Lemoine*, εἰς ὃν ἐκφράζω καὶ δημοσίᾳ τὰς εὐχαριστίας μου.

Ἐκφράζω δὲ ὁμοίως τὴν βαθεῖαν ἐγνωμοσύνην μου τῷ πολυτίμῳ καὶ σεβαστῷ μοι διδασκάλῳ κ. *Philippe A. Guye*, καθηγητῇ καὶ διευθυντῇ τοῦ ἐργαστηρίου τῆς τεχνικῆς καὶ θεω-

ρητικῆς Χημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ τῆς Γενεύης, διὰ τὰς σοφὰς συμβουλὰς δι' ὧν καθωδήγησε τὰς ἐπιστημονικὰς μου μελέτας καὶ διὰ τὴν εὐγενῆ συμβολήν, ἣν μοὶ παρέσχεεν ἐν τῇ βιβλιογραφικῇ ἐπεξεργασίᾳ τῆς παρούσης μελέτης.

ΣΗΜ. Ὡς πρὸς τὴν χημικὴν ὀνοματολογίαν ἠκολουθήσαμεν ἐν τῇ πραγματείᾳ ταύτῃ τὸ ὑπὸ τοῦ ἀειμνήστου Χρηστομάνου Ἰδρυθὲν σύστημα (Ἐγχειρίδιον Χημείας (1889), βραδύτερον δὲ συμπληρωθὲν ὑπὸ τοῦ Κ. Ζέγγελη ἐν τῇ ἀνοργάνῳ Χημείᾳ αὐτοῦ (1905 καὶ τῇ ὑπὸ τύπωσιν εὐρισκομένη ὀργανικῇ Χημείᾳ.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟΝ

---

ΤΟ ΣΗΜΕΙΟΝ ΖΕΣΕΩΣ

ΤΟ ΣΗΜΕΙΟΝ ΞΕΣΕΩΣ ΚΑΙ Η ΣΧΕΣΙΣ ΑΥΤΟΥ  
ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΙΕΣΙΝ ΚΑΙ ΤΗΝ ΛΑΝΘΑΝΟΥΣΑΝ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ  
ΕΞΑΤΜΙΣΕΩΣ

---

*Σημείον ξέσεως* ὑγροῦ τινος καλεῖται ἡ θερμοκρασία εἰς ἣν τοῦλάχιστον δέον τοῦτο νὰ θερμανθῆ, ὅπως ἡ τάσις τοῦ ἀτμοῦ τοῦ ὑγροῦ ὑπερνικήσῃ τὴν ἐπ' αὐτοῦ ἐπικρατοῦσαν πίεσιν. Αἱ δὲ διὰ περαιτέρω θερμάνσεως τοῦ ὑγροῦ προσφερόμεναι θερμίδες χρησιμοποιοῦνται καθ' ὀλοκληρίαν εἰς μετατροπὴν αὐτοῦ εἰς ἀτμὸν καὶ μέχρι τελείας τοῦ ὄλου ὑγροῦ μετατροπῆς οὐδεμία παρατηρεῖται ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὑγροῦ. Τὸ φαινόμενον τῆς ξέσεως πρακτικῶς χαρακτηρίζεται διὰ τῆς σταθεραῆς ταύτης θερμοκρασίας τοῦ ὑγροῦ καὶ διὰ τῆς ἐκλύσεως φουσαλίδων κυρίως ἀπὸ στερεῶν σωμάτων ἐν τῷ ὑγρῷ αἰωρουμένων ἢ ἐπὶ τῶν παρεῶν τοῦ δοχείου προσκεκολλημένων. Τὸ εἰς τὴν κανονικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν 760 χμ. ἀντιστοιχοῦν σημεῖον ξέσεως καλεῖται «κανονικὸν σημεῖον ξέσεως» καὶ καταχρηστικῶς ἀπλῶς *σημεῖον ξέσεως*.

Ἡ σχέσηις τῆς πιέσεως πρὸς τὸ σημεῖον ξέσεως δύναται νὰ συναχθῆ ἐκ τῶν θεμελιωδῶν νόμων τῆς μηχανικῆς θεωρίας τῆς θερμότητος.

Κατὰ τὸν δεῦτερον νόμον τῆς μηχανικῆς θεωρίας τῆς θερμότητος ἐν συστήματι τινὶ ἡ παραγομένη ἐργασία ἐν μεγίστῳ, καθ' ἣν περίπτω-



σιν ποσότης θερμότητος  $Q$  ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας  $T + dT$  εἰς τὴν  $T$  μεταβάλλεται εἶνε ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τοῦ συστήματος

$$dA = Q \frac{dT}{T} \quad (1)$$

Ἄλλὰ κατὰ τὸν πρῶτον νόμον τῆς μηχανικῆς θεωρίας τῆς θερμότητος τὸ σύνολον ἐνεργείας  $U$  ἐξισοῦται τῇ ἀποδοδομένη ἔργασίᾳ  $A$  μείον τῇ προσλαμβανομένη ποσότητι θερμότητος  $Q$

$$U = A - Q$$

Ὅθεν ἡ ἐξίσωσις (1) μετατρέπεται εἰς

$$dA = (A - U) \frac{dT}{T} \quad (2)$$

$$\text{καὶ} \quad A - U = T \frac{dA}{dT}$$

Τὴν θεμελιώδη ταύτην ἐξίσωσιν δυνάμεθα νὰ ἐφαρμόσωμεν κατὰ τὴν περίπτωσιν ἐξατμίσεως ὑγροῦ τινος. Τὸ σύνολον ἐνεργείας  $U$  ἐξισοῦται κατὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην τῇ ἀποδοδομένη ἐξωτερικῇ ἔργασίᾳ  $A$  ἡλαττωμένη κατὰ τὴν λανθάνουσαν θερμότητα ἐξατμίσεως  $L$

$$U = A - L$$

Ἄλλ' ἡ ἔργασία  $A$  ἐκδηλοῦται δι' ὑπερνικήσεως τῆς ἐξωτερικῆς πίεσεως  $p$ , ἣτις προκαλεῖται ὑπὸ τῆς αὐξήσεως τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος, ἥτοι τῆς μετατροπῆς τοῦ ὑγροῦ εἰς ἀτμὸν

$$A = \int_{v'}^v p dv$$

ένθα  $v$  και  $v'$  εἰσὶν οἱ εἰδικοὶ ὄγκοι τοῦ ἀτμοῦ και τοῦ ὑγροῦ. Ὅθεν ἔχομεν

$$A = p(v - v')$$

και  $dA = (v - v') dp$

Ἀντικαθιστῶντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (2) λαμβάνομεν

$$L = T \frac{dp}{dT} (v - v') \quad (3)$$

Ἡ ἐξίσωσις (3) προταθεῖσα κατ' ἀρχὰς ὑπὸ τοῦ Clapeyron και βραδύτερον συμπληρωθεῖσα ὑπὸ τοῦ Clausius <sup>1)</sup> εἶνε μία τῶν σπουδαιότερων ἐξισώσεων τῆς θεωρητικῆς φυσικῆς και χημείας. Διὰ τῆς ἐξισώσεως ταύτης δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν  $\frac{dp}{dT}$  γνωρίζοντες τὴν λανθάνουσαν θερμότητα ἐξατμίσεως και τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ὑγροῦ. Ἄλλ' ἡ πειραματικὴ εὗρεσις τῆς τιμῆς τοῦ  $L$  εἶνε ἐργασία μόνον κατὰ προσέγγισιν ἐκτελουμένη. Ἀντὶ τῆς τιμῆς τοῦ  $L$  δυνάμεθα νὰ θέσωμεν ἐν τῇ ἐξισώσει, ὡς ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ κ. Baume ἀπεδείξαμεν <sup>2)</sup>, τὴν τιμὴν τῆς μοριακῆς ἀνυψώσεως  $E$ , ἥτις δύναται λίαν εὐκόλως πει-

<sup>1)</sup> Clausius, *Mechanische Wärmetheorie*, Braunschweig, 1876, σ.129.— Παράδειγμα τῆς ἐκτάκτου ἀκριβείας μεθ' ἧς πληροῦται ἡ ἐξίσωσις αὕτη δίδει ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἐπὶ τοῦ ὕδατος. Κατὰ τὸν Leduc (*Comptes rendus* 144, 1259 [1907]), ἡ ὑπολογιζομένη οὕτω τιμὴ τοῦ  $\frac{dp}{dT}$  εὐρίσκεται διὰ τὴν θερμοκρασίαν τῶν 99°,6 ἴση

$$\frac{dp}{dT} = 26^{\text{χιμ.}}, 62$$

(ὅθεν  $\frac{dT}{dp} = 0,037563$ ) ἐν ᾧ ἡ πειραματικῶς προσδιορισθεῖσα ὑπὸ τοῦ ἰδίου ἐρευνητοῦ εἰς 99°6 εἶνε 26,63 και ἡ ὑπὸ τοῦ Chappuis 26,62 χμ.

<sup>2)</sup> Baume και Τσακαλώτος, *Comptes rendus* 144, 373 (1907).

ραματικῶς νὰ προσδιορισθῆ διὰ τῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ὑγροῦ διὰ τῆς διαλύσεως ὀρισμένου βάρους ἐνώσεώς τινος γνωστοῦ μοριακοῦ βάρους. Ἡ ἐξίσωσις (3) ἀπλοποιεῖται ἂν ἐν αὐτῇ παραλείψωμεν τὴν τιμὴν τοῦ  $v'$ , ἥτις ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν τοῦ  $v$  εἶνε λίαν μικρὰ

$$L = T \frac{dp}{dT} v$$

ἀλλὰ ἡ τιμὴ τοῦ  $v$ , ἥτοι ὁ εἰδικὸς ὄγκος τοῦ ἀτμοῦ παρέχεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως

$$Mp v = RT$$

ἐνθα  $M$  τὸ μοριακὸν βᾶρος τοῦ ἀτμοῦ, ὑπολογιζόμενον ἐκ τῆς πυκνότητος τοῦ ἀτμοῦ τοῦ σώματος εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $T$ . Ἐχομεν ὅθεν

$$L = \frac{RT^2}{Mp} \frac{dp}{dT}$$

Ἡ αὐτὴ ὁμως τιμὴ τοῦ  $L$  παρέχεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως van 't Hoff καὶ Le Chatelier, ἐφαρμοσθείσης ὑπὸ τῶν Arrhenius καὶ Beckmann<sup>1)</sup> εἰς τὴν ζεσεοσκοπίαν

$$L = \frac{0,02T^2}{E} \quad (4)$$

Ἐξισοῦντες τὰς δύο τιμὰς τοῦ  $L$  λαμβάνομεν ( $R=1,991$ ).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{0,01 Mp}{E} \quad (5)$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 550 (1889).

<sup>2)</sup> Πρβλ. *Le Chatelier*, Annales des Mines 13, (8η σειρὰ) 340 (1888)

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη παρέχει τὰς μεταβολὰς τοῦ σημείου ζέσεως διὰ τὰς τιμὰς τὰς περὶ τὴν κανονικὴν πίεσιν κειμένας, ὅταν προσδιορίσωμεν πειραματικῶς μόνον τὴν τιμὴν τοῦ  $E$  εἰς τὴν πίεσιν  $p$  καὶ γνωρίζωμεν τὸ μοριακὸν βάρους τοῦ ὑγροῦ.

Ἐν τῷ ἐπομένῳ πίνακι ὑπελογίσασαμεν τὴν ἀνύψωσιν  $\Delta T$  τῆς θερμοκρασίας τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς μεταβολὴν τῆς πιέσεως  $\Delta p$  ἴσην πρὸς 1 χμ. (ἀρχικὴ πίεσις 760 χμ.) χρησιμοποιοῦντες τὰς πειραματικῶς προσδιορισθείσας τιμὰς τοῦ  $E$  ὑπὸ τοῦ Beckmann <sup>1)</sup>. Παρὰ τὰς τιμὰς ταύτας παρεθέσαμεν τὰς τιμὰς τοῦ  $\Delta T$  τὰς πειραματικῶς εὑρεθείσας <sup>2)</sup>.

	$E$	$\Delta T$ ὑπολογ.	$\Delta T$ πειραμ.
Ὑδωρ . . . . .	5,2 . . . . .	0,038 . . . . .	0,0375
Οἰνόπνευμα . . . . .	11,5 . . . . .	0,033 . . . . .	0,033
Αἰθὴρ. . . . .	21,1 . . . . .	0,038 . . . . .	0,040
Ὅξεικόν ὀξύ . . . . .	29,9 . . . . .	[0,066] . . . . .	0,040
Ὅξόνη . . . . .	16,7 . . . . .	0,038 . . . . .	0,038
Χλωροφόρμιον . . . . .	36,6 . . . . .	0,040 . . . . .	0,041
Βρωμιούχον αἰθυλένιον . . . . .	67,3 . . . . .	0,045 . . . . .	0,0475
Βενζέλαιον. . . . .	26,7 . . . . .	0,045 . . . . .	0,0435
Ἀνιλίνη . . . . .	32,2 . . . . .	0,046 . . . . .	0,0515
Φαινόλη . . . . .	30,4 . . . . .	0,043 . . . . .	0,046
Θειοῦχος ἀνθραξ . . . . .	23,7 . . . . .	0,041 . . . . .	0,0405
$SO_2$ . . . . .	15 . . . . .	0,030 . . . . .	0,029

Αἱ τιμαὶ τοῦ  $\Delta T$ , αἱ διὰ τοῦ τύπου (5) ὑπολογισθεῖσαι, ὅστις κατὰ τὴν περιπτώσιν ταύτην λαμβάνει τὴν μορφήν

$$\Delta T = \frac{E}{7,6 M}$$

<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 604 (1889), **6**, 437 (1890) **8**, 223 (1891), καὶ **48**, 853 (1900).

<sup>2)</sup> Ὡς πειραματικαὶ τιμαὶ τοῦ  $\Delta T$  ἐλήφθη ὁ μέσος ὄρος τῶν τιμῶν τῶν δοθεισῶν ὑπὸ Regnault, Raoult et Recoura, Crafts, Ramsay καὶ Young, Beckmann, Louguinine, Kahlbaum καὶ Chappuis.

καὶ αἱ πειραματικῶς εὐρεθεῖσαι εἰσὶν ἄρκετὰ σύμφωνοι πρὸς ἀλλήλας, ἐξαιρέσει τῆς περιπτώσεως τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος. Ἄλλὰ τὸ μοριακὸν βάρους τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος εἰς τὸ σημεῖον ζέσεως ὑπὸ πίεσιν 760<sup>mm</sup> εἶνε οὐχὶ τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν τύπον  $\text{CH}_3\text{COOH} = 60$ , ἀλλὰ  $1,61 \times 60$ <sup>1)</sup>. Εἰσάγοντες τὴν τιμὴν ταύτην τοῦ  $M$  ἐν τῇ ἀνωτέρω ἐξίσωσει εὐρίσκομεν ὡς τιμὴν τοῦ  $\Delta T = 0,040$ , ἧτοι σύμφωνον πρὸς τὴν πειραματικῶς προσδιορισθεῖσαν.

Ὅθεν ὁ τύπος (5) δύναται νὰ δώσῃ ἐκ τῶν ζεσεσκοπικῶν σταθερῶν καὶ τῶν τιμῶν τοῦ  $\Delta T$  τὸ μοριακὸν βάρους σώματός τινος ἐν καταστάσει ἀτμοῦ

$$M = \frac{E}{0,01p} \frac{dp}{dT}$$

καὶ ἐπομένως ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀνωμάτων πυκνοτήτων ἀτμοῦ ( $\text{Hg}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  κ.λ.).

Ἡ ἐξίσωσις (5) ἄγει ὁμοίως εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι δύο ἐνώσεις κατέχουσαι τὰς αὐτὰς τιμὰς τοῦ λόγου  $\frac{E}{M}$  ἔχουσι τὰς αὐτὰς μεταβολὰς τῆς τάσεως τοῦ ἀτμοῦ, ἧτοι εἰς συμπέρασμα σύμφωνον πρὸς τὴν κινητικὴν θεωρίαν τῶν διαλύσεων.

Ἐτέραν σχέσιν μεταξὺ τοῦ σημείου ζέσεως ἐν ἀπολύτῳ θερμοκρασίᾳ, τῆς λανθανούσης θερμοτήτος καὶ τοῦ μοριακοῦ βάρους παρέχει ἡ θεωρία τοῦ van der Waals<sup>2)</sup> καὶ ἡ τῶν ἀντιστοιχοῦσῶν καταστάσεων (θεωρουμένου τοῦ σημείου ζέσεως ὡς κατὰ προσέγγισιν ἀν-

<sup>1)</sup> *A. Cahours, Comptes rendus* 56, 900. — *Raoult et Recoura, Zeitschr. f. physik. Chem.* 5, 423. — *A. Leduc, Nouvelles recherches sur les gaz*, σ. 25.

<sup>2)</sup> *Van der Waals, Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes*, 1889.

τιστοίχου καταστάσεως). Κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην τὸ δεύτερον μέρος τῆς ἔξιώσεως

$$\frac{ML}{T} = R \frac{dlp}{dT}$$

πρέπει νὰ ἔχη τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ἀντιστοιχούσας καταστάσεις πάντων τῶν σωμάτων

$$\frac{ML}{T} = \text{σταθερῶ}$$

Ὁ κανὼν οὗτος εὐρέθη τὸ πρῶτον ἐμπειρικῶς ὑπὸ τοῦ Despretz καὶ βραδύτερον ὑπὸ R. Pictet καὶ Trouton <sup>1)</sup> καὶ εἶνε γνωστὸς ὑπὸ τὸ ὄνομα «κανὼν τοῦ Trouton». Ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς ἔξιώσεως καταστάσεως τοῦ Clausius <sup>2)</sup>

$$p = \frac{RT}{v-a} - \frac{c}{T(v+\beta)^2}$$

ἥτις ἄγει εἰς τὴν ἔξιωσιν

$$ML = 2T + 6,5 \frac{T_k^2}{T} \frac{1}{v} + 0,04 \frac{1}{v_k}$$

καὶ δεχόμενοι ὡς τιμὴν  $T/T_k = \frac{2}{3}$  καὶ  $v/v_k = 0,37$  λαμβάνομεν

$$\frac{ML}{T} = 20,1$$

<sup>1)</sup> Despretz, Ann. Chem. Physik. 24, 223 (1823). — R. Pictet, Ann. Chem. Physik 9, (5 σειρὰ) 180 (1876). — Trouton, Phil. Mag. 18, (5 σειρὰ), 54 (1884).

<sup>2)</sup> Batschinski, Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 360 (1903).

Εἰς τὴν αὐτὴν τιμὴν ἄγει περίπου καὶ ὁ πειραματικὸς προσδιορισμός. Κατὰ τὸν R. Schiff ἡ μέση τιμὴ τῶν πειραματικῶν προσδιορισμῶν εἶνε 20,6 <sup>1)</sup>. Ὡς ὅμως ἀπέδειξεν ὁ Louguinine <sup>2)</sup> ἡ τιμὴ αὕτη μεταβάλλεται ἀπὸ σειρᾶς εἰς σειρὰν ἐνώσεων μένουσα περίπου σταθερὰ ἐν τῇ αὐτῇ σειρᾷ. Ὁ ἐπόμενος πίναξ παρέχει τὰς διαφοροὺς τιμὰς τοῦ λόγου  $\frac{ML}{T}$  διὰ διαφοροὺς ἀνοργάνους καὶ ὀργανικὰς ἐνώσεις <sup>3)</sup>.

	Λανθάνουσα θερμότης	t=(T-273) σημεῖον ζέσεως	$\frac{ML}{T}$
Βενζέλαιον . . . . .	94,4 . . . . .	80 <sup>o</sup> ,2 . . . . .	10,65
Τολουέλαιον . . . . .	86,8 . . . . .	110,8 . . . . .	20,61
Αἰθυλοβενζέλαιον . . . . .	76,4 . . . . .	134,7 . . . . .	20,0
μ-ξυλέλαιον . . . . .	82,8 . . . . .	138,5 . . . . .	21,08
Υδωρ . . . . .	536,6 . . . . .	100,0 . . . . .	25,64
Αἰθυλικὸν πνεῦμα . . . . .	216,5 . . . . .	78,2 . . . . .	28,09
Μυρμηκικὸν μεθύλιον . . . . .	110,1 . . . . .	31,8 . . . . .	21,45
Μυρμηκικὸν αἰθύλιον . . . . .	94,4 . . . . .	54,3 . . . . .	21,13
Ὄξεικὸν μεθύλιον . . . . .	97,0 . . . . .	57,1 . . . . .	21,53
Ὄξεικὸν αἰθύλιον . . . . .	88,1 . . . . .	77,15 . . . . .	21,93
Υδροκυάνιον . . . . .	57,1 . . . . .	26, . . . . .	19,1
Νιτρικὸν ὀξύ . . . . .	72,5 . . . . .	86, . . . . .	20,2
Βρώμιον . . . . .	75,7 . . . . .	63, . . . . .	22,5
Βρωμιούχον αἰθύλιον . . . . .	67,2 . . . . .	41 . . . . .	21,4
»    αἰθυλένιον . . . . .	82,3 . . . . .	111 . . . . .	21,5

Κατὰ τὸν Le Chatelier <sup>4)</sup> ὁ κανὼν τοῦ Trouton δύναται νὰ συναχθῇ ἐκ τῆς ἐξισώσεως Clapeyron-Clausius, ἂν ὑποθέσωμεν

<sup>1)</sup> R. Schiff, Liebig's Annalen, **234**, 338 (1886).

<sup>2)</sup> Louguinine, Comptes rendus, **119**, 645.

<sup>3)</sup> Marschall καὶ Ramsay, Phil. Mag. **41** (5 σειρά), 38 (1896).—Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Leipzig 1881, I, σ. 335.

<sup>4)</sup> Le Chatelier, Recherches sur les équilibres chimiques, Paris, 1888 σ. 183.

ὅτι ἡ τιμὴ  $L$  εἶνε ἀνεξάρτητος τοῦ  $T$ . Ἡ ἐξίσωσις

$$0,002 \frac{dp}{p} - \frac{MLdT}{T^2} = 0$$

ὀλοκληρουμένη μεταξὺ τῶν ὁρίων  $T$  καὶ  $T_0$

$$0,002 \int_{T_0}^T \frac{dp}{p} - \int_{T_0}^T \frac{MLdT}{T^2} = 0$$

παρέχει

$$0,002 \log \frac{p}{p_0} + ML \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = 0$$

Ἐὰν δὲ θέσωμεν ἐν τῷ δευτέρῳ μέλει τῆς ἐξίσωσεως τοὺς σταθεροὺς ὄρους  $T_0$  καὶ  $p_0$ , ὧν τὸ σύνολον εἶνε σταθερόν, λαμβάνομεν

$$0,002 \log p + \frac{ML}{T} = \text{σταθερᾶ}$$

ὄθεν καὶ

$$\frac{ML}{T} = \text{σταθερᾶ}$$

ἐπὶ τῇ ὑποθέσει ὅτι ἡ τιμὴ τοῦ  $L$  εἶνε ἀνεξάρτητος τοῦ  $T$ . Ἡ ὑπόθεσις αὕτη πληροῦται μόνον διὰ μικρὸν διάστημα θερμοκρασίας.

Ἐπὶ τοῦ Nernst <sup>1)</sup> προϋτάθη ἐσχάτως τροποποιήσις τοῦ νόμου τοῦ Trouton. Ὡς ἀπέδειξεν ἐκτεταμένη ἐφαρμογὴ τοῦ κανόνος τούτου ἡ τιμὴ τοῦ λόγου  $\frac{ML}{T}$  δὲν εἶνε σταθερὰ, ἀλλὰ κανονικῶς μετὰ

<sup>1)</sup> Nernst, Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen 1906, 1.—  
Theoretische Chemie, Stuttgart σ. 329.



τῆς θερμοκρασίας μεταβάλλεται. Κατὰ τὸν Nernst, ἡ μορφὴ τοῦ κανόνος

$$\frac{ML}{T} = 9,5 \log T - 0,007 T$$

συμφωνεῖ μᾶλλον πρὸς τὰς παρατηρήσεις, ὡς ἀμέσως ἐκ τοῦ κάτωθι πίνακος δέικνυται·

Ὄσια	T	ML	$\frac{ML}{T}$	$9,5 \log T - 0,007 T$
Ἵδρογόνον . . . . .	20,4 . .	248 . . . .	12,2 . . . .	12,3
Ἄζωτον . . . . .	77,5 . .	1362 . . . .	17,6 . . . .	17,4
Ἀργόν . . . . .	86,0 . .	1460 . . . .	17,0 . . . .	17,8
Ὄξυγόνον . . . . .	90,6 . .	1664 . . . .	18,3 . . . .	18,0
Μεθάνιον . . . . .	108 . . .	1951 . . . .	18,0 . . . .	18,6
Αἰθυλαιθῆρ . . . . .	307 . . .	6466 . . . .	21,1 . . . .	21,5
Θειοῦχος ἄνθραξ . . . . .	319 . . .	6490 . . . .	20,4 . . . .	21,6
Βενζέλαιον . . . . .	353 . . .	7497 . . . .	21,2 . . . .	21,7
Ὄξεικόν προπύλιον . . . . .	375 . . .	8310 . . . .	22,2 . . . .	21,8
Ἀνιλίνη . . . . .	457 . . .	10500 . . . .	23,0 . . . .	22,1
Σαλικυλικόν μεθύλιον . . . . .	497 . . .	11000 . . . .	22,2 . . . .	22,1

Ὡς ἐκ τοῦ πίνακος καταφαίνεται, ἡ τιμὴ τοῦ  $\frac{ML}{T}$  ἀξιάζει κανονικῶς μετὰ τῆς θερμοκρασίας.

Τὸν κανόνα Trouton-Nernst δυνάμεθα νὰ ἐφαρμόσωμεν πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς μεταβολῆς τοῦ σημείου ζέσεως μετὰ τῆς θερμοκρασίας, διὰ τὰς μὴ πολυμεριζομένας ἐνώσεις ἐν ὑγρᾷ καταστάσει. Ἐὰν ἐν τῇ ἀπλοποιηθείσῃ ἐξισώσει Clapeyron-Clausius

$$\frac{dp}{dT} = \frac{MLp}{RT^2}$$

εἰσαγάγωμεν τὴν τιμὴν ταύτην τοῦ  $\frac{ML}{T}$  λαμβάνομεν διὰ  $dp = 1^{mm}$ .

καὶ  $p=760^{\text{mm}}$  ὑδραργύρου:

$$\Delta T = \frac{1}{62,5 \frac{\log T}{T} - 0,046}$$

Κατὰ τὴν ἐξίσωσιν ταύτην εὐρίσκομεν π. χ. διὰ τὸν αἰθυλικὸν αἰθέρα  $\Delta T = 0,039$  καὶ πειραματικῶς  $\Delta T = 0,040$  διὰ τὸ βενζέλαιον  $0,042$  καὶ πειραματικῶς  $0,043$ . Ὁ τύπος οὗτος δύναται ὅθεν νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς ὑπολογισμὸν τῶν τιμῶν τοῦ  $\Delta T$  καὶ διὰ τὰ πολυμεριζόμενα δ' ὑγρὰ ὡς κριτήριον τῆς μοριακῆς συστάσεως <sup>1)</sup>.

Ἐκτενεῖς μελέται περὶ τῆς σχέσεως τοῦ σημείου ζέσεως πρὸς τὴν πίεσιν ὀφείλονται εἰς τοὺς Ramsay καὶ Young <sup>2)</sup>. Ἐὰν καλέσωμεν  $T_1 T_2$  τὰ σημεία ζέσεως δύο οὐσιῶν ὑπὸ τὴν πίεσιν  $p$  καὶ  $T_1'$  καὶ  $T_2'$  ὑπὸ τὴν πίεσιν  $p'$  πρέπει κατὰ τὸν Ramsay καὶ Young νὰ πληροῦται ἡ σχέσηις

$$\frac{T_1'}{T_2'} = \frac{T_1}{T_2} + c (T_1' - T_2)$$

ἔνθα  $c$  εἶνε θετικὴ τις ἢ ἀρνητικὴ σταθερά, ἥτις γενικῶς ἔχει λίαν μικρὰν τιμὴν καὶ συνήθως διὰ τὰς ἐνώσεις ἀναλόγου χημικῆς συνθέσεως ἰσοῦται τῷ μηδενί. Ὁ τύπος τότε λαμβάνει τὴν μορφήν

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1'}{T_2'} = \text{σταθερᾶ}$$

Οὕτω εὐρίσκεται ὁ λόγος τῶν σημείων ζέσεως ὑπὸ τὰς πιέσεις  $760^{\text{mm}}$ .

<sup>1)</sup> Πρβλ. *Τσακαλώτος*, Comptes rendus, **144**, 1140 (1907).

<sup>2)</sup> *Ramsay* καὶ *Young*, Phil. Mag. (5 σειρά) **20**, 515 **21**, 33, 135 **22**, 32 καὶ Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 249 (1887). — Πρ. *Düring*, Wied. Annalen **11**, 163 (1880).

καὶ 720<sup>mm</sup> τῶν ἀλειφατικῶν ἐστέρων ἴσος (κατὰ μέσον ὄρον).

$$\frac{T_{760}}{T_{720}} = 1,113$$

Ὁ κανὼν ὁμοῦ οὗτος τῶν Ramsay καὶ Young δὲν ἐφαρμόζεται δι' οὐσίας διαφόρου χημικῆς συνθέσεως. Ὡς ἔδειξεν ὁ Guldberg<sup>1)</sup> κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ van der Waals μόνον διὰ τὰς ἐνώσεις τὰς ἐχούσας παραπλησίαν κριτικὴν πίεσιν πρέπει ὁ λόγος δύο σημείων ζέσεως ὑπὸ τὰς αὐτὰς πιέσεις νὰ εἶνε ὁ αὐτός. Ἡ συνθήκη αὕτη πληροῦται διὰ τὰς οὐσίας τὰς ἐχούσας ἀνάλογον χημικὴν σύστασιν.

Οὕτως ἡ παραβολὴ τῶν σημείων ζέσεως δύο σωμάτων χημικῶς διαφόρων, ὡς τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ ὑδραργύρου, δίδει τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα:

p	T		$\frac{T_{\text{Hg}}}{T_{\text{H}_2\text{O}}}$
	Hg	H <sub>2</sub> O	
34,4	495,15	304,5	1,6262
157,15	553,2	334,2	1,6553
760,83	631,68	373,03	1,6934
2904,5	721,0	415,36	1,7359

ὁθεν ὁ λόγος  $\frac{T_{\text{Hg}}}{T_{\text{H}_2\text{O}}}$  δὲν εἶνε σταθερὸς διὰ τὰς μὴ ἀναλόγου συνθέσεως ἐνώσεις.

Ὁ ἐμπειρικῶς δοθεὶς κανὼν τῶν Ramsay καὶ Young δύναται καθ' ἡμᾶς νὰ συναχθῆ ἔκ τοῦ κανόνος τοῦ Trouton. Κατ' αὐτὸν ἔχομεν διὰ δύο ἐνώσεις ἀναλόγου χημικῆς συστάσεως

$$\frac{MLT'}{M'L'T} = 1$$

<sup>1)</sup> Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 374.

ἀλλὰ κατὰ τὴν ἑξίσωσιν Clapeyron-Clausius

$$\frac{L}{L'} = \frac{RT^2 \frac{dp}{dT} M'}{RT'^2 \frac{dp}{dT} M}$$

συνδυάζοντες δὲ τὰς δύο ἑξισώσεις ἔχομεν

$$T \frac{dp}{dT} = T' \frac{dp}{dT'}$$

καὶ ολοκληροῦντες

$$\int \frac{dT}{T} = \int \frac{dT'}{T'}$$

ᾧθεν

$$lT = lT' + \text{σταθερῶ}$$

ἦτοι τὴν ὑπὸ τῶν Ramsay καὶ Young δοθεῖσαν σχέσιν

$$\frac{T}{T'} = \text{σταθερῶ}$$

Πράγματι δ' ὁ κανὼν οὗτος ἐφαρμόζεται, ὡς ἀνωτέρω εἶδομεν, μόνον ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας καθὼς καὶ ὁ κανὼν τοῦ Trouton.

Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ κανόνος τῶν Ramsay καὶ Young ὁ Crafts<sup>1)</sup> προέτεινε τὴν ἑξῆς πρακτικὴν μέθοδον ἀναγωγῆς εἰς τὴν πίεσιν 760<sup>mm</sup> σημείου τινὸς ζέσεως προσδιορισθέντος εἰς τὴν πίεσιν  $p$ . Ἐν τῷ ἐπομένῳ πίνακι ἔδωκε τὰς τιμὰς τοῦ λόγου τοῦ  $\Delta T$  (τοῦ ἀντιστοιχοῦντος εἰς μεταβολὴν 1<sup>mm</sup> Hg καὶ πειραματικῶς προσδιορισθέντος μεταξὺ τῶν πιέσεων 720 καὶ 770<sup>mm</sup>) διὰ τοῦ σημείου ζέσεως ἐν ἀπολύτῳ θερ-

<sup>1)</sup> Crafts, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 709 (1887).

μοκρασία ὑπὸ πίεσιν 760<sup>mm</sup> ἐνώσεών τινων διαφόρου χημικῆς συστάσεως :

Ἵδωρ . . . . .	0,0001000	Ἄνθρακινόνη . . . . .	0,0001154
Αἰθυλικὸν πνεῦμα . . .	0,0000960	Θειοῦχος ἄνθραξ . . . .	0,0001292
Προπυλικὸν » . . . .	0,0000974	Βρωμ. αἰθυλένιον . . . .	0,0001180
Ἀμυλικὸν » . . . . .	0,0001010	Βενζέλαιον . . . . .	0,0001220
Ὄξαλικὸν μεθύλιον . . .	0,0001112	Χλωριοῦχον βενζέλαιον .	0,0001222
Σαλικυλικὸν » . . . .	0,0001200	μ-ξυλέλαιον . . . . .	0,0001236
Ἀνυδρίτης φθαλικῶ ὀξέος	0,0001186	Βρωμοῦχον βενζέλαιον .	0,0001230
Φαινόλη . . . . .	0,0001094	Ναφθαλίνη . . . . .	0,0001208
Ἀνιλίνη . . . . .	0,0001132	Ἄνθρακένιον . . . . .	0,0001102
Ὄξόνη . . . . .	0,0001174	Τριφαινυλομεθάνιον . . .	0,0001100
Βενζοφαινόνη . . . . .	0,0001112	Διφαινυλομεθάνιον . . .	0,0001246

Ὅπως εὕρωμεν τὸ κανονικὸν σημεῖον ζέσεως, πρέπει νὰ πολλαπλασιάσωμεν τὸ εἰς τὴν πίεσιν  $p$  προσδιορισθὲν σημεῖον ζέσεως (ἐν ἀπολύτῳ θερμοκρασίᾳ) ἐπὶ τὸν συντελεστὴν τῆς οὐσίας τοῦ πίνακος τῆς μᾶλλον ἀναλόγου χημικῆς συνθέσεως. Τὸ γινόμενον παρέχει τὴν διόρθωσιν, ἣν πρέπει νὰ φέρωμεν δι' ἕκαστον χιλιοστόμετρον ὑδραργύρου.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Clapeyron συνήχθη ὑπὸ τοῦ Bertrand <sup>1)</sup> ὁ τύπος

$$p = G \left( \frac{T - \lambda}{T} \right)^{50}$$

ἐνθα  $G$  καὶ  $\lambda$  εἰσὶ δύο σταθεραὶ χαρακτηριστικαὶ ἐκάστου σώματος. Ὁ τύπος οὗτος ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τῶν τιμῶν τοῦ  $T$  ἐν συναρτήσῃ πρὸς  $p$  ἐκ δύο παρατηρήσεων διὰ πᾶσαν πίεσιν, πλὴν τῶν τιμῶν τῶν πλησίον τῆς κριτικῆς πίεσεως εὐρισκομένων. Αἱ ὑπολογιζό-

<sup>1)</sup> Bertrand, Thermodynamique σ. 155. — Πρβλ. καὶ Poincaré, Thermodynamique, σ. 195.

μειναι τιμαὶ μέχρι τῆς πίεσεως τῶν 2500<sup>mm</sup> ὑδρ. παρουσιάζουσι διαφορὰς πρὸς τὰς πειραματικῶς εὐρεθείσας μὴ ὑπερβαινούσας τὸ  $\frac{1}{200}$  <sup>1)</sup>.

**Καμπύλαι ζέσεως καὶ τάσεως ἀτμοῦ.** Ἐὰν ἐπὶ ὀρθογωνίων ἀξόνων γράψωμεν ἐπὶ τοῦ ἑνὸς αὐτῶν τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν καὶ ἐπὶ τοῦ ἄλλου τὴν πίεσιν ἢ τὴν τάσιν τοῦ ἀτμοῦ, παρατηροῦμεν ὅτι ἡ καμπύλη τῶν τάσεων τοῦ ἀτμοῦ εἶνε συγκλίνουσα πρὸς τὰ κάτω ἀρκετὰ κεκυρτωμένη καμπύλη. Τὸ ἀνώτερον πέρασ τῆς καμπύλης ταύτης εἶνε ἡ κριτικὴ θερμοκρασία. Εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν τὸ σῶμα δὲν δύναται νὰ ὑφίσταται ἐν ἀερίῳ καταστάσει, ἐπομένως ἡ πίεσις εἶνε μηδέν, εἰς δὲ τὸ κριτικὸν σημεῖον δὲν δύναται νὰ ὑφίσταται ἐν ὑγρῷ καταστάσει (ἴδε κατωτέρω). Ἡ ἐξίσωσις

$$L = T \frac{dp}{dT} (v - v')$$

ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τῶν καμπυλῶν ζέσεως, ἐὰν γνωρίζωμεν τὰς μεταβολὰς τῆς λανθανούσης θερμότητος καὶ τοῦ εἰδικοῦ ὄγκου τοῦ ὑγροῦ μετὰ τῆς θερμοκρασίας. Γενικῶς ὅμως αἱ τιμαὶ αὗται τοῦ  $L$  καὶ  $v$  δὲν εἶνε γνωσταί. Ἡ ἐξίσωσις τῶν Ramsay καὶ Young ἐπιτρέπει τότε τὴν μελέτην τῶν καμπυλῶν τούτων

$$\frac{T_1'}{T_2'} = \frac{T_1}{T_2} + c(T_1' - T_2')$$

διότι δυνάμεθα τότε νὰ συνδυάσωμεν ὑγρά, ὧν ἡ τάσις τοῦ ἀτμοῦ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ἔχει μετ' ἀκριβείας προσδιορισθῆ ὡς τὸ ὕδωρ καὶ τὸ μεθυλικὸν πνεῦμα πρὸς ἄλλα, ὧν σημεῖα μόνον τινὰ τῆς καμπύλης εἶνε γνωστά. Ἄν ἐπὶ τῆς μιᾶς τῶν συντεταγμένων λάβωμεν τὰς ἀπολύτους θερμοκρασίας ζέσεως καὶ ἐπὶ τῆς ἄλλης τὸν

<sup>1)</sup> Πρβλ. *Dutoit*, Διατριβὴ ἐπὶ διδασκαρίᾳ, Genève 1897, σ. 41.

λόγον τῶν ἀπολύτων θερμοκρασιῶν ζέσεως τῶν δύο σωμάτων ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν, παρατηροῦμεν ὅτι οὗτος αὐξάνει εὐθυγράμμως μετὰ τῆς θερμοκρασίας. Οὕτως ἔχομεν διὰ τὸν θειοῦχον ἀνθρακα καὶ τὸ ὕδωρ  $c=0,0006568$ . Δυνάμεθα ἐπομένως νὰ συναγάγωμεν τὰς τιμὰς τῶν σημείων ζέσεως τοῦ  $CS_2$  ὑπὸ διαφόρους πιέσεις ἔξ ἑκείνων τοῦ ὕδατος

$p$	$T_{CS_2}$ Υπολογισθὲν	Παρατηρηθὲν
50 . . . . .	254° 0 . . . . .	254° 05
100 . . . . .	267 6 . . . . .	267 7
150 . . . . .	276 3 . . . . .	276 5
200 . . . . .	283 2 . . . . .	283 2
300 . . . . .	293 1 . . . . .	293 2
400 . . . . .	300 8 . . . . .	300 75
500 . . . . .	306 8 . . . . .	306 9
600 . . . . .	312 2 . . . . .	312 15
700 . . . . .	316 8 . . . . .	316 75
800 . . . . .	320 9 . . . . .	320 8
900 . . . . .	324 5 . . . . .	324 5
1000 . . . . .	327 95 . . . . .	328 0
1500 . . . . .	341 8 . . . . .	341 9
2000 . . . . .	352 5 . . . . .	352 3
3000 . . . . .	368 6 . . . . .	368 7
5000 . . . . .	391 3 . . . . .	391 7

**Τὸ ἀπόλυτον σημεῖον ζέσεως <sup>1)</sup> ἢ ἡ κριτικὴ θερμοκρασία**

Ἡ καμπύλη ἢ παριστῶσα τὴν τάσιν τοῦ ἀτμοῦ ὑγροῦ τινος δὲν εἶνε

<sup>1)</sup> Ἡ ὑπὸ τοῦ *Mendelejeff* (Ann. Chem. **119**, 11) δοθεῖσα ὀνομασία «ἀπόλυτον σημεῖον ζέσεως», καίτοι λίαν ὀρθή, δὲν χρησιμοποιεῖται πλέον, ἀντικατασταθεῖσα ὑπὸ τοῦ ὄρου «κριτικὴ θερμοκρασία», διότι δύναται νὰ ἐπέλθῃ σύγχυσις μετὰ τοῦ ὄρου «σημεῖον ζέσεως ἐν ἀπολύτῳ θερμοκρασίᾳ» τοῦ δηλοῦντος τὸ σημεῖον ζέσεως τὸ μετρούμενον ἀπὸ τοῦ ἀπολύτου μηδενός.

ἀπέρατος, ἀλλὰ ἀνυψουμένης τῆς θερμοκρασίας ἢ τιμῆ τοῦ  $v'$  αὐξάνει, ἐν ᾧ τοῦναντίον ἢ τοῦ  $v$  ἐλαττοῦται, καὶ ἂν δεχθῶμεν ὅτι ἐν θερμοκρασίᾳ τινὶ  $v=v'$  ἢ ἐξίσωσις Clapeyron-Clausius λαμβάνει τὴν μορφήν

$$L=O \text{ 1).}$$

Ἡ θερμοκρασία ἢ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὸ πέρασ τῆς καμπύλης (ἐνθα  $v=v'$ ) καλεῖται ἀπόλυτον σημεῖον ζέσεως ἢ κριτικὴ θερμοκρασία καὶ πέραν αὐτοῦ ἢ ὑπαρξίς τοῦ σώματος ἐν ὑγρᾷ φάσει ὑπὸ οἰανδήποτε πίεσιν εἶνε ἀδύνατος. Ἡ τάσις τοῦ ἀτμοῦ τοῦ ὑγροῦ ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ ταύτῃ καλεῖται κριτικὴ πίεσις καὶ ὁ εἰδικὸς ὄγκος κριτικὸς ὄγκος. Τὰ τρία ταῦτα μεγέθη χαρακτηρίζονται διὰ τοῦ γενικοῦ ὀνόματος τῶν κριτικῶν σημείων καὶ συνδέονται πρὸς ἄλληλα διὰ τῆς περιωνύμου ἐξισώσεως τοῦ van der Waals.

Ἡ ἀνακάλυψις τῶν κριτικῶν σημείων ὀφείλεται εἰς τὸν Gagniard de la Tour <sup>2)</sup> καὶ τὸν Andrews <sup>3)</sup>. Ὁ Gagniard de la Tour παρητήρησε πρῶτος, ἐν ἔτει 1822, τὴν ὑπαρξίς τοῦ κριτικοῦ σημείου, ὁ δ' Andrews βραδύτερον ἐξέφρασε τὴν ὑπόθεσιν, καθ' ἣν ὁμογενὲς χημικὸν σῶμα δὲν δύναται νὰ ὑφίσταται ὑπὲρ ὠρισμένην τινὰ θερμοκρασίαν ἢ ὑπὸ μίαν μόνον φυσικὴν κατάστασιν.

Ἡ μέθοδος ἢ δοθεῖσα τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Cailletet καὶ βραδύτερον τελειοποιηθεῖσα ὑπὸ τῶν Ramsay καὶ Young ἐπιτρέπει τὴν ταυτόχρονον μέτρησιν τῆς τε κριτικῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως. Ἡ κριτικὴ θερμοκρασία κατ' ἰδίαν δύναται νὰ προσδιορισθῇ διὰ τῆς κλασ-

<sup>1)</sup> *Mathias*, Ann. chim. phys. [6] **21**, 69.

<sup>2)</sup> *Gagniard de la Tour*, Ann. chim. phys. [2] **21**, 121, 178. **22**, 140.

<sup>3)</sup> *Andrews*, Transact. of Roy. Soc. **159**, 583, **166**, 421, Ann. chim. phys. [4] **21**, 208



σικῆς μεθόδου τοῦ Gagniard de la Tour<sup>1)</sup> καὶ ἡ πίεσις διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Altschul<sup>2)</sup>.

Ἡ ὑπαρξις τῆς σχέσεως

$$v=v'$$

κατὰ τὴν κριτικὴν θερμοκρασίαν μεγάλως συνεζητήθη. Οἱ Cailletet καὶ Colardeau<sup>3)</sup> ἐπειράθησαν μάλιστα νάποδειξωσι τοῦναντίον, ἥτοι ὅτι ἡ κριτικὴ θερμοκρασία δὲν εἶνε εἰμὴ τὸ ὄριον, καθ' ὃ τὸ ὑγρὸν καὶ ὁ ἀτμὸς ἀμοιβαίως μίγνυνται. Ὡς ὁμως τὰ πειράματα τοῦ Villard<sup>4)</sup> κατέδειξαν, ἡ ὑπόθεσις τῶν Cailletet καὶ Colardeau στερεῖται ἀκριβείας καὶ δυνάμεθα ἐπομένως νὰ παραδεχθῶμεν ὡς ἀποδεδειγμένον ὅτι ὑπὲρ τὴν κριτικὴν θερμοκρασίαν πᾶν ρευστὸν δὲν δύναται νὰ ὑφίσταται ὑπὸ δύο φυσικὰς καταστάσεις. Τὰ κριτικὰ σημεῖα διαφόρων σωμάτων μετὰ πολλῆς ἀκριβείας παρατηρήθησαν καὶ ἐμελετήθησαν. Πρὸς τὰς παλαιότερας ἐργασίας τοῦ Gagniard de la Tour προσετέθη καὶ νέος μέγας ἀριθμὸς παρατηρήσεων ὑπὸ τῶν Janssen, Pawlewski, Nadejdine, Wroblewski, Olsewski, Dewar, Young, Leduc καὶ Sacerdote, Villard, Kunen, Ph. A. Guye καὶ Ed. Mallet, Briner καὶ ἄλλων<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> *Gagniard de la Tour*, Ann. chim. phys. [2] **21**, 135. *Pawlewski*, Ber. der deuts. Chem. Gesel. **15**, 2461, **16**, 2634. — *Schmidt*, Zeitsch. f. physik. Chem. **7**, 433, **8**, 629.

<sup>2)</sup> *Altschul*, Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 577 (1893).

<sup>3)</sup> *Cailletet et Colardeau*, Journ. de Phys. [2] **8**, 388.

<sup>4)</sup> *Villard*, Soc. Phys. 1896, 73.

<sup>5)</sup> Ἴδε σύνοψιν τῶν διαφόρων παρατηρήσεων *Heilborn*, Zeitschr. f. physik. Chem. **7**, 602 (1891) ἔνθα καὶ ἡ μέχρι τοῦ 1891 βιβλιογραφία. Ὁμοίως *Ph. A. Guye καὶ Friderich*, Archiv. sciences phys. et natur. [4] **9**, 505 (1900) καὶ *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin, 1905, σ. 187.

Τὰ κριτικὰ σημεῖα συνδέονται πρὸς ἄλληλα καὶ δύνανται θεωρητικῶς νὰ ὑπολογισθῶσιν ἐκ τῆς ἑξισώσεως τοῦ van der Waals <sup>1)</sup>.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \quad (1)$$

ἔνθα  $R = \frac{(1+a)(1-b)}{273}$  καὶ  $p$ ,  $v$ ,  $T$  ἡ πίεσις, ὁ ὄγκος καὶ ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία τοῦ ρευστοῦ (ὑγροῦ ἢ ἀερίου),  $a$  δὲ καὶ  $b$  δύο σταθεραὶ συνδεόμεναι πρὸς τὴν κριτικὴν πίεσιν, θερμοκρασίαν καὶ ὄγκον, καὶ δυνάμεναι προσέτι νὰ ὑπολογισθῶσιν ἐκ τῶν καμπυλῶν συμπτυκνώσεως ἀερίου τινός.

Ἐκ τῆς ἑξισώσεως (1) λαμβάνομεν

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$$

Ἡ ἑξίσωσις αὕτη οὖσα τρίτου βαθμοῦ ἔχει τρεῖς ρίζας πραγματικὰς ἢ μίαν πραγματικὴν καὶ δύο φανταστικὰς. Αἱ τρεῖς αὗται ρίζαι κατὰ τὴν περίπτωσιν ρευστοῦ κεκορεσμένου παριστῶσι τὸν ὄγκον τοῦ ὑγροῦ, τὸν ὄγκον τοῦ ἀερίου καὶ ἡ τρίτη ἕτερόν τινα ὄγκον, οὗ ἡ σημασία δὲν κατορθώθη ἔτι νὰ καθορισθῇ <sup>2)</sup>. Εἰς τὸ κριτικὸν σημεῖον ἔνθα  $v = v'$  αἱ τρεῖς ρίζαι πρέπει νὰ εἶναι ἴσαι πρὸς ἀλλήλας. Ἐὰν καλέσωμεν τὰς τρεῖς ταύτας ρίζας  $x_1$ ,  $x_2$  καὶ  $x_3$  πρέπει νὰ ἔχωμεν

$$x_1 = x_2 = x_3 = v_k$$

ἔὰν διὰ τοῦ  $v_k$  παραστήσωμεν τὸν κριτικὸν ὄγκον· ἐπειδὴ δ' αἱ τρεῖς

<sup>1)</sup> *van der Waals*, *Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes*, I, 1899.

<sup>2)</sup> *Friderich*, *Journal chim. phys.* 4, 124 (1906).

ρίζαι ἑξισώσεως τρίτου βαθμοῦ πρέπει νὰ πληρῶσι τὴν σχέσιν

$$(v-x_1)(v-x_2)(v-x_3)=0$$

ἔπεται  $(v-v_k)^3=0$ . Καὶ ἂν καλέσωμεν  $T_k$  τὴν κριτικὴν θερμοκρασίαν καὶ  $p_k$  τὴν κριτικὴν πίεσιν ἔχομεν

$$(v-v_k)^3=v^3-\left(\frac{RT_k}{p_k}+b\right)v^2+\frac{a}{p_k}v-\frac{ab}{p_k}$$

Ἐπειδὴ δὲ οἱ συντελεσταὶ τῶν διαφορῶν δυνάμεων τοῦ  $v$  πρέπει νὰ εἶνε ἴσοι πρὸς ἀλλήλους, λαμβάνομεν

$$v_k^3=\frac{ab}{p_k}$$

$$3v_k^2=\frac{a}{p_k}$$

$$3v_k=\frac{RT_k}{p_k}+b$$

Ἐκ τῶν ἑξισώσεων τούτων ἔπονται αἱ σχέσεις

$$v_k=3b$$

$$p_k=\frac{a}{27b^2}$$

$$T_k=\frac{8a}{27Rb}=\frac{8a}{27(1+a)}\frac{273}{b(1-b)}$$

Ὑπὸ τοῦ van der Waals ἔκ τῆς συμπτυκνώσεως τοῦ ἀνθρακι-

κοῦ ὀξέος ἐν ἀερίῳ καταστάσει ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τοῦ  $a$  καὶ  $b$   
 $a = 0,00874$  καὶ  $b = 0,0027$ .

Ἐὰν διὰ τῶν τιμῶν τούτων ὑπολογίσωμεν ἐκ τῶν ἐξισώσεων (2)  
 τὰ κριτικὰ σημεῖα τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος εὐρίσκομεν

$$\begin{aligned}v_k &= 0,0069 \\ T_k &= 305^{\circ},5 \\ p_k &= 61 \text{ ἀτμοσφαῖραι}\end{aligned}$$

ἐν ᾧ τὰ πειραματικῶς προσδιορισθέντα ὑπὸ τοῦ Andrews εἰσὶ

$$\begin{aligned}v_k &= 0,0066 \\ T_k &= 303^{\circ},9 \\ p_k &= 70 \text{ ἀτμοσφαῖραι}\end{aligned}$$

Τἀνάπαλιν δὲ ἐκ τῶν τιμῶν τῶν κριτικῶν σημείων δύνανται νὰ  
 ὑπολογισθῶσιν αἱ τιμαὶ τοῦ  $a$  καὶ  $b$  <sup>1)</sup>.

Ἡ κριτικὴ θερμοκρασία δύναται ἔτι νὰ ὑπολογισθῇ διὰ τῆς σχέ-  
 σεως τῆς δοθείσης ὑπὸ Ramsay καὶ Shields:

$$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}} = k(t_k - t - d)$$

ἐνθα  $\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}}$  παριστᾷ τὴν μοριακὴν ἐπιφανειακὴν ἐνέργειαν εἰς τὴν  
 θερμοκρασίαν  $t$  καὶ  $t_k$  τὴν κριτικὴν θερμοκρασίαν. Ἡ σταθερὰ  $d$  ἔχει  
 τὴν τιμὴν 6 (περίπου) καὶ ἡ σταθερὰ  $k$  διὰ τὰς μὴ πολυμερικομένης  
 ἐνώσεις 2,12 (2,06—2,26). Τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς  $k$  παρέχει ἡ με-  
 λέτη τῶν τριχοειδῶν ἀναρρηχίσεων. Οὕτω εὐρίσκεται

	$t_k (T_k - 273)$	
	Παρατηρηθὲν	Ὑπολογισθὲν
Ναφθαλίνη . . . . .	468,2	456,5
Ἄνισόλη . . . . .	368,3	364,9
Διφαινύλιον . . . . .	495,6	518,8

<sup>1)</sup> Guye καὶ Friderich, Archiv. sciences phys. natur. 9, 505 (1900).

Τὸ σημεῖον ζέσεως σχετίζεται πρὸς τὴν κριτικὴν θερμοκρασίαν διὰ τῆς σχέσεως

$$\frac{T_k}{T} = 1,5$$

περίπτου <sup>1)</sup>. Οὕτω εὐρίσκεται

	$T_k$	$T$	$\frac{T_k}{T}$
Ναφθαλίνη . . . . .	741,2 . . . . .	218 . . . . .	1,51
Ἄνισόλη . . . . .	641,5 . . . . .	151 . . . . .	1,51
Διφαινύλιον. . . . .	768,8 . . . . .	254 . . . . .	1,46

Ἐπὶ τοῦ van der Waals ἐδόθη ἔτι ὁ ἐμπειρικός τύπος

$$\log \frac{p_k}{p} = f \cdot \frac{T_k - T}{T}$$

ὅστις ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τῶν καμπυλῶν τάσεως τοῦ ἀτμοῦ ἐκ τῶν κριτικῶν σταθερῶν καὶ τοῦ σημείου ζέσεως. Ὡς κατεδείχθη ὑπὸ τοῦ Ph. A. Guye <sup>2)</sup> ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ  $f$  ποικίλλει μεταξὺ 2,5 καὶ 3,3, διὰ δὲ τὰς οὐσίας τὰς ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ ἐν ὑγρᾷ καταστάσει εὐρίσκομένας καὶ ἔξ ὁμογενῶν μορίων συνισταμένας ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ εἶνε 3,06. Αἱ καμπύλαι τάσεως ἀτμοῦ παρίστανται ἔτι ἀκριβέστερον διὰ τῆς ὑπὸ Dutoit δοθείσης τροποποιήσεως τοῦ τύπου

$$\sqrt[50]{\frac{p_k}{p}} - 1 = f \left( \frac{T_k - T}{T} \right).$$

Ἄλλ' ὅπως ὁ τύπος οὗτος παριστᾷ ἀκριβῶς τὴν καμπύλην τάσεως τοῦ ἀτμοῦ, κατὰ Dutoit καὶ Mortzium πρέπει ἡ τιμὴ τοῦ  $f$  ἢ λαμβαν-

<sup>1)</sup> *Guldberg*, Zeitschr. f. physik. chim. **5**, 373. — *Guye* Bulletin de la Soc. chim. [3] **4**, 262, Archives sciences phys. et natur. [4] **13**, 462 (1904).

<sup>2)</sup> *Ph. A. Guye*, Archives sciences phys. et natur. Genève [3] **31**. 463 (1889) [4] **13** 462 (1902).

νομένη ἐκ τῶν κριτικῶν σταθερῶν καὶ τοῦ σημείου ζέσεως ὑπὸ τὴν κανονικὴν πίεσιν νὰ ἐλαττωθῇ κατὰ  $\Delta f$ , ἔνθα αἱ τιμαὶ τοῦ  $\Delta f$  εἰσὶ

$p : p_k$	$\Delta f$	$p : p_k$	$\Delta f$
0.7 . . . . .	0.0044	0.1 . . . . .	0.0010
0.5 . . . . .	0.0021	0.07 . . . . .	0.0016
0.4 . . . . .	0.0011	0.05 . . . . .	0.0024
0.3 . . . . .	0.0004	0.04 . . . . .	0.0032
0.25 . . . . .	0.0000	0.03 . . . . .	0.0038
0.2 . . . . .	0.0003	0.02 . . . . .	0.0045

Ἡ παραβολὴ τῶν οὕτως ὑπολογιζομένων τιμῶν καὶ τῶν πειραματικῶς εὗρισκομένων κατέδειξεν ὅτι ἡ ἀνωτέρω ἕξιωσις παριστᾷ μετὰ μεγάλης προσεγγίσεως ( $\pm 0,2^\circ$  κατὰ μέσον ὄρον) τὰς καμπύλας τάσεως ἀτμοῦ.

## B'

ΣΧΕΣΙΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ  
ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΧΗΜΙΚΗΝ ΣΥΣΤΑΣΙΝ<sup>1)</sup>

Αἱ πρῶται μελέται πρὸς σύγκρισιν τοῦ σημείου ζέσεως πρὸς τὴν χημικὴν σύστασιν ὀφείλονται εἰς τὸν Kopp<sup>2)</sup>. Εἰς διαφόρους ἐργασίας ἀπὸ τοῦ 1842 καὶ ἔξῃς δημοσιευθείσας διετύπωσε τὸν κανόνα, ὅτι «αἱ αὐταὶ διαφοραὶ χημικῆς συστάσεως ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐπιφέ-

<sup>1)</sup> Πρβλ. τὰς ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου μονογραφίας: *Marckwald*, Über die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Berlin, 1888. — *Nernst und Hesse*, Siede- und Schmelzpunkt, Ihre Theorie und praktische Verwerthung mit besonderer Berücksichtigung organischer Verbindungen, Braunschweig, 1893.

<sup>2)</sup> *Kopp*, Ann. Chem. **41**, 79, 169. **50**, 71. **55**, 166. **64**, 212, **67**, 356. **76**, 180. **94**, 251, **95**, 121. 307. **96**, 1, 153, 309. **98**, 265, 367. **100**, 19. — *Poggend. Ann* **63**, 283, **65**, 89. **72**, 1, 223. **81**, 374.

ρουσι τὴν αὐτὴν διαφορὰν τοῦ σημείου ζέσεώς». Ἐν ταῖς ὁμολόγοις σειραῖς ἐδέχτο κατ' ἀρχὰς ὅτι ἡ αὔξησης κατὰ μίαν ὁμάδα  $\text{CH}_2$  ἀντεστοίχει εἰς αὔξησην τοῦ σημείου ζέσεως κατὰ  $18^\circ$ . Δύο ὅμως ἔτη βραδύτερον, κατόπιν μεγάλης σειρᾶς παρατηρήσεων, ἐδέχθη ὡς ἀκριβεστέραν τὴν τιμὴν τῶν  $19^\circ$ . Βραδύτερον ἔτι ἠναγκάσθη, κατόπιν πολλῶν νέων παρατηρήσεων, εἴτε ὑπὸ τοῦ ἰδίου ἐκτελεσθεισῶν εἴτε ὑπ' ἄλλων, νὰ τροποποιήσῃ τὰ πρῶτα συμπεράσματα καὶ νὰ παραδεχθῆ ὅτι προσθήκη μιᾶς ὁμάδος  $\text{CH}_2$  δὲν ἐπιφέρει ὡς ἀναγκαίαν συνέπειαν τὴν αὔξησην τοῦ σημείου ζέσεως κατὰ  $19^\circ$ , ἀλλ' ἐξηκολούθησε δεχόμενος ὅτι ἐν ὁμολόγῳ τινὶ σειρᾷ ἡ αὔξησης αὕτη εἶνε σταθερά· οὕτω παρεδέχθη διὰ τὰ ὁμόλογα τοῦ τολουελαίου  $20^\circ,5$ , τοῦ ξυλελαίου  $18^\circ,5$  καὶ τοῦ τριμεθυλοβενζελαίου  $16^\circ,5$ .

Ὁ Κορρ εἶχε νάντιπαλαίση εἰς τὰς μελέτας αὐτὰς ἐναντίον πολλῶν δυσκολιῶν, διότι οἱ προσδιορισμοὶ εἶνε σπάνιοι καὶ οἱ πλείστοι αὐτῶν ἔστεροῦντο ἀκριβείας.

Ὁ κανὼν τοῦ Κορρ δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀκριβῆς κατὰ προσέγγισιν εἰς τὴν σειρὰν τῶν κανονικῶν πνευμάτων, ὀξέων, ἔστερων, νιτριλίων καὶ κετονῶν, εἰς ἣν ἡ αὔξησης κατὰ  $\text{CH}_2$  ἀντιστοιχεῖ εἰς αὔξησην τοῦ σημείου ζέσεως κατὰ  $19$ - $21^\circ$ . Οὕτως ἔχομεν·

#### Πνεύματα πρωτογενῆ

	$T^\circ (t+273^\circ)$	Διαφορὰ
$\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	337 <sup>o</sup> .7 . . . . .	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . . . . .	351 .3 . . . . .	13.6
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . . . . .	370 .2 . . . . .	18.9
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . . . . .	389 .9 . . . . .	19.7
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ . . . . .	411 .0 . . . . .	21.1
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ . . . . .	431 .0 . . . . .	20.0
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ . . . . .	449 .0 . . . . .	18.0
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ . . . . .	464 .0 . . . . .	15.0
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ . . . . .	486 .5 . . . . .	22.5
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ . . . . .	504 .0 . . . . .	17.5

**Ὁξέα R COOH**

	$T^{\circ} (t+273^{\circ})$	<i>Διαφορά</i>
HCOOH. . . . .	273. . . . .	
CH <sub>3</sub> COOH . . . . .	391.1. . . . .	17.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH . . . . .	413.7. . . . .	22.6
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH . . . . .	435.3. . . . .	21.6
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH . . . . .	458.0. . . . .	22.7
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH. . . . .	477.5. . . . .	19.5
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH. . . . .	496.5. . . . .	19.0
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH. . . . .	509.5. . . . .	13.0
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOH. . . . .	526.5. . . . .	17.0
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH. . . . .	542.0. . . . .	15.5

Εἰς τὴν ομάδα τῶν ἀλδευδῶν ἡ αὔξησις αὕτη εἶνε 25-27 βαθμῶν περιήπου

**Ἀλδεῦδαι**

	$T (t+273)$	<i>Διαφορά</i>
HCHO. . . . .	252.0. . . . .	
CH <sub>3</sub> CHO. . . . .	293.8. . . . .	41.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO . . . . .	322.0. . . . .	28.2
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO . . . . .	347.0. . . . .	25.0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO . . . . .	376.0. . . . .	29.0
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO . . . . .	400.9. . . . .	24.9
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CHO . . . . .	428.0. . . . .	27.1

Ἐξαιρέσει ὁρισμένων ὅμως ὁμᾶδων ὁ κανὼν τοῦ Korpp δὲν εἶνε ἀληθῆς καὶ τὸ σημεῖον ζέσεως ἐν ταῖς ὁμολόγοις σειραῖς εἶνε *συντακικὴ ιδιότης*, κατὰ τὴν ὑπὸ τοῦ Ostwald δοθεισαν ὀνομασίαν. Οὕτως ἡ σειρά τῶν ὁμολόγων τοῦ μεθανίου δὲν παρουσιάζει κανονικὴν αὔξησιν, ἀλλ' ἡ αὔξησις αὕτη ἐλαττοῦται μετ' αὔξανόμενου μοριακοῦ βάρους. Πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ σημείου ζέσεως τῆς σειρᾶς ταύτης ὑπὸ τοῦ



Walker προϋτάθη ὁ τύπος

$$T = aMb$$

ἐνθα  $T$  εἶνε ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία ζέσεως,  $M$  τὸ μοριακὸν βάρους καὶ  $a$  καὶ  $b$  σταθεραί. Ὁ Ramage <sup>1)</sup> παραδεχόμενος ὅτι ἡ ἐπίδρασις τῶν προστιθεμένων ἀτόμων ὑδρογόνου εἶνε τόσον μικρότερα ὅσον ἀνερχόμεθα ἐν τῇ ὁμολόγῳ σειρᾷ, προέτεινε τὸν τύπον

$$T = a[M(1 - 2^{-n})]^{1/2}$$

ἐνθα  $a$  εἶνε ἡ παράμετρος τῆς ἐξισώσεως τοῦ Walker 37,3775 καὶ  $n$  ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων ἀνθρακος τῶν ἐνεχομένων ἐν τῷ μορίῳ.

Εἰς τὸν Sidney Young <sup>2)</sup> ὀφείλεται σπουδαιοτάτη μελέτη ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου. Ὁ ὑπ' αὐτοῦ προταθεὶς τύπος

$$\Delta = \frac{144.86}{T^{0.0148} \sqrt{T}}$$

(ἐνθα  $\Delta$  ἡ διαφορὰ μεταξὺ τοῦ σημείου ζέσεως  $T$  ( $t + 273$ ) ἐνώσεώς τινος τῆς ὁμολόγου σειρᾶς καὶ τοῦ ἀμέσως ἀνωτέρου ὁμολόγου αὐτῆς) ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ σημείου ζέσεως μετὰ μεγάλης προσεγγίσεως.

Ἐν τῷ κατωτέρῳ πίνακι ἔχουσιν ὑπολογισθῆ τὰ σημεία ζέσεως τῶν ὑδρογονανθράκων ἐπὶ τῇ βάσει τῶν τύπων τοῦ Ramage καὶ τοῦ Young

<sup>1)</sup> Ramage, Cambridge Phil. Soc. Proc., 12, 445 (1904).

<sup>2)</sup> S. Young, Journal de Chimie physique, 3, 245 (1905).

‘Υδρογονάνθρακες.

Σημείων ζέσεως (έν ἀπολύτῳ θερμοκρασίᾳ)

	Παρατηρηθὲν	‘Υπολογισθὲν <i>Ramage</i>	Διαφορὰ	‘Υπολογισθὲν <i>Young</i>	Διαφορὰ
CH <sub>4</sub> . . . . .	108 <sup>o</sup> .3 . . . .	105 <sup>o</sup> .7 . . . .	-2 <sup>o</sup> .6 . . . .	106. <sup>o</sup> 75 . . . .	-1.55
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	180 .0 . . . .	177 .3 . . . .	-2 .7 . . . .	177 .7 . . . .	-2.3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . . . . .	228 .0 . . . .	231 .9 . . . .	+3 .9 . . . .	229 .85 . . . .	+1.85
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> . . . . .	274 .0 . . . .	275 .6 . . . .	+1 .6 . . . .	272 .6 . . . .	-1.4
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> . . . . .	309 .3 . . . .	312 .2 . . . .	+2 .9 . . . .	309 .4 . . . .	+0.1
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> . . . . .	341 .95 . . . .	343 .9 . . . .	+1 .95 . . . .	341 .95 . . . .	0
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> . . . . .	371 .4 . . . .	372 .3 . . . .	+0 .9 . . . .	371 .3 . . . .	-0.1
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> . . . . .	398 .6 . . . .	398 .3 . . . .	-0 .3 . . . .	398 .1 . . . .	-0.5
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> . . . . .	422 .5 . . . .	422 .5 . . . .	0 . . . . .	422 .85 . . . .	+0.35
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> . . . . .	446 .0 . . . .	445 .2 . . . .	-0 .8 . . . .	445 .85 . . . .	-0.15
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> . . . . .	467 .0 . . . .	466 .8 . . . .	-0 .2 . . . .	467 .35 . . . .	+0.35
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> . . . . .	487 .5 . . . .	487 .3 . . . .	-0 .2 . . . .	487 .65 . . . .	+0.15
C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> . . . . .	507 .0 . . . .	507 .0 . . . .	0 . . . . .	506 .8 . . . .	-0.2
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> . . . . .	525 .5 . . . .	526 .0 . . . .	+0 .5 . . . .	525 .0 . . . .	-0.5
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> . . . . .	543 .5 . . . .	544 .2 . . . .	+0 .7 . . . .	542 .3 . . . .	-1.2
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> . . . . .	560 .5 . . . .	561 .9 . . . .	+1 .4 . . . .	558 .85 . . . .	-1.65
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> . . . . .	576 .0 . . . .	579 .0 . . . .	+3 .0 . . . .	574 .7 . . . .	-1.3
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> . . . . .	590 .0 . . . .	595 .7 . . . .	+5 .7 . . . .	589 .9 . . . .	-0.1
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> . . . . .	603 .0 . . . .	611 .9 . . . .	+8 .9 . . . .	604 .5 . . . .	+1.5

‘Ο τύπος  $\Delta = \frac{144.86}{T^{0.0148\sqrt{T}}}$  δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς ὑπολογισμὸν

τῶν σημείων ζέσεως μετὰ προσεγγίσεως, κατὰ μέσον ὄρον 1<sup>o</sup> βαθμοῦ, διὰ μέγα ἀριθμὸν ἐνώσεων ἐνεχουσῶν τὴν ὁμάδα C-CH<sub>2</sub>-C. Τοιαῦται σειραὶ ὑπολογισθεῖσαι ὑπὸ τοῦ Young εἰσὶν οἱ ὑδρογονάνθρακες καὶ τὰ ἀλατογόνα παράγωγα αὐτῶν, οἱ αἰθέρες, αἱ ἄλδεϋδαι, αἱ ἀμίαια αἱ μερκαπτάται, οἱ ἀνώτεροι ἐστέρες, τὰ νιτρίλια, αἱ νιπροενώσεις, ἔτι δὲ τὰ πνεύματα καὶ τὰ ὀξέα τὰ ἀποτελοῦντα τὰνώτερα μέλη τῆς σειρᾶς.

Αἱ τιμαὶ τοῦ Δ εἶνε γενικῶς ὑπέρετραι τῶν παρατηρηθεισῶν διὰ τὰ κατώτερα μέρη σειρᾶς τινος καὶ προσεγγίζουσι πρὸς αὐτὰς ὅσον

ἀνερχόμεθα ἐν τῇ σειρᾷ, ἥτοι ἐν τοῖς ὁμολόγοις τοῖς ἐνέχουσι πλειοτέρας ομάδας C-CH<sub>2</sub>-C.

Πολλαὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις παρουσιάζουσι τὸ φαινόμενον τῆς μοριακῆς συστάσεως ἐν ὑγρᾷ καταστάσει, ὡς αἱ ἐργασίαι τοῦ Ramsay καὶ Shields καὶ Guye <sup>1)</sup> κατέδειξαν διὰ μετρήσεως τῶν τριχοειδῶν ἀναρριχίσεων. Τοιαῦται ἐνώσεις εἰσι κυρίως αἱ ἐνέχουσαι τὴν ομάδα OH. Διὰ τὰς ἐνώσεις ταύτας ὁ τύπος ἐφαρμόζεται μετὰ μικροτέρας ἀκριβείας. Ἐν τῷ ἐπομένῳ πίνακι ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα τοῦ ὑπολογισμοῦ τοῦ Young ἐπὶ τῶν μὴ πολυμεριζομένων ἐνώσεων τῶν αἰθέρων καὶ τῶν πολυμεριζομένων ἐνώσεων

*Κατώτερα μέλη τῆς σειρᾶς*

	Ἀριθμὸς τῶν ὑπολογισθεῶν τιμῶν τοῦ Δ	Μέση διαφορὰ μεταξὺ τῶν παρατηρηθεισῶν τιμῶν τοῦ Δ
Ἐνώσεις μὴ πολυμεριζόμεναι . . . .	31	+3 <sup>o</sup> .50
Αἰθέρες . . . . .	55	+4.6
Ἐνώσεις πολυμεριζόμεναι . . . . .	10	+9.12

*Ἀνώτερα μέλη τῆς σειρᾶς*

Ἐνώσεις μὴ πολυμεριζόμεναι . . . .	49	-0 <sup>o</sup> .05
Αἰθέρες . . . . .	67	+1.53
Ἐνώσεις πολυμεριζόμεναι . . . . .	28	+3.40

Οἱ αἰθέρες τίθενται οὕτω μεταξὺ τῶν πολυμεριζομένων ἐνώσεων καὶ τῶν μῆ, ὅπερ εἶνε συμπέρασμα σύμφωνον πρὸς τὸ ἀποτέλεσμα τῶν ἐργασιῶν τοῦ Ramsay καὶ Shields.

Κατὰ τὸν κανόνα τοῦ Kopp αἱ ἰσομερεῖς ἐνώσεις ἔπρεπε νὰ ἔχωσι τὸ αὐτὸ σημεῖον ζέσεως. Ἄλλ' ὡς ἀπέδειξαν αἱ ἐπὶ τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων μελέται ὁ κανὼν τοῦ Kopp δὲν ἰσχύει διότι τὸ ση-

<sup>1)</sup> Ramsay und Shields, Zeitschr. für physik. Chem. **12**, 434 (1893).—Guye, Archives des sciences phys. et natur. [3] **31**, 38, 463 (1894).—Πρβλ. καὶ Longinescu, Journal de chimie physique, **1**, 291 (1903).

μειον ζέσεως εἶνε συντακτικὴ ιδιότης. Ὁ Kopp ὡς παράδειγμα ἀνέφερε τοὺς μεταμερεῖς ἐστέρας. Ἀλλὰ καὶ οἱ ἐστέρες οὗτοι δὲν ἔχουσιν ἀκριβῶς τὸ αὐτὸ σημεῖον ζέσεως:

	T (t+273)	Διαφορὰ
H COO C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	327°3	
CH <sub>3</sub> COO CH <sub>3</sub> . . . . .	330.2	— 2,99
H COO C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	353.9	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO CH <sub>3</sub> . . . . .	352.7	+ 1,2
H COO C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . .	379.9	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COH CH <sub>3</sub> . . . . .	375.75	+ 4, 15
H COO C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> . . . . .	403.4	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO CH <sub>3</sub> . . . . .	400.3	+ 3, 1

Γενικῶς ἐν ταῖς ἀλειφατικαῖς ἰσομερέσειν ἐνώσεσιν αἱ ἔχουσαι τὸ ἀνώτερον σημεῖον ζέσεως εἶνε αἱ κανονικαὶ ἐνώσεις <sup>1)</sup> Ὁ Naumann <sup>2)</sup> διετύπωσε τὴν ιδιότητα ταύτην ὑπὸ τὸν ἐξῆς κανόνα « ἐν ταῖς μεταμερέσειν ἐνώσεσι τὸ σημεῖον ζέσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς διατάξεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ, τοῦτο δὲ τὸ τὸ σημεῖον κεῖται τόσον κατωτέρω ὅσον τὸ σχῆμα τῆς διατάξεως τοῦ μορίου πλησιάζει πρὸς τὸ σφαιροειδές » οὕτω ἔχομεν:

**Πεντάνια C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>:**

	T=(t+273)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	309°3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	300.95
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	282.5

<sup>1)</sup> Tollens, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 83 (1869). — Hinrichs, Contributions to molecular science or atomechanics. Iowa-City 1868.

<sup>2)</sup> Naumann, Thermochemie σ. 169 κ. ἐξῆς.

Ἡ μετάβασις ἀπὸ τῆς ὁμάδος  $\text{CH}_3$  ( $\text{CH}_2$ ) εἰς τὴν  $(\text{CH}_3)_2$   $\text{CH}$  ἀντιστοιχεῖ εἰς πτώσιν τοῦ σημείου ζέσεως κατὰ  $7^\circ$  περίπου.

Αἱ ὀξυγόνοι ἐνέχουσαι ἀλειφατικά ἐνώσεις ζέουσι γενικῶς ἐν κατωτέρᾳ θερμοκρασίᾳ ὅταν τὰ ἄτομα τοῦ ὀξυγόνου κατέχωσι τὸ κέντρον τοῦ μορίου

**Πνεύματα  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ :**

	$T = (t + 273)$
$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OH}$	389.9
$(\text{CH}_3)_2 \text{ CH CH}_2 \text{ OH}$	381.05
$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH(OH) CH}_3$	373.0
$\text{CH}_3$	
$\text{CH}_3 \text{ C CH}_3$	355.5
$\text{OH}$	

Τὸν αὐτὸν κανόνα ἀκολουθοῦσι καὶ αἱ ἀλόγωνα στοιχεῖα ἐνέχουσαι ἐνώσεις.

Ἐκ τῶν ἀρωματικῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων αἱ ὀρθοενώσεις ζέουσι γενικῶς ἐν ἀνωτέρᾳ θερμοκρασίᾳ ἢ αἱ μεταενώσεις, καὶ αὗται πάλιν ἐν ἀνωτέρᾳ ἢ τῇ αὐτῇ πρὸς τὰ παραενώσεις.

Ἡ ἐπίδρασις τῶν διπλῶν ἐνώσεων μεταξὺ δύο ἀτόμων ἄνθρακος δὲν ἐπιφέρει σαφῆ μεταβολὴν εἰς τὸ σημεῖον ζέσεως, οἱ ὑδρογονάνθρακες ὅμως τοῦ τύπου  $\text{C}_v\text{H}_{2v+2}$  καὶ  $\text{C}_v\text{H}_{2v}$  ἔχουσι τὸ αὐτὸ περίπου σημεῖον ζέσεως, ἥτοι μία διπλῆ ἔνωσις φαίνεται ἀντιστοιχοῦσα εἰς δύο ἄτομα ὑδρογόνου τοῦλάχιστον διὰ τὰ κατώτερα μέρη τῆς σειρᾶς

**Ἵδρογονάνθρακες**

$\text{C}_2\text{H}_{2v+2}$	T	T	$\text{C}_v\text{H}_{2v}$
$\text{C}_4 \text{ H}_{10}$ . . .	274 0	274 0 . . .	$\text{C}_4 \text{ H}_8$
$\text{C}_5 \text{ H}_{12}$ . . .	309 3	309 5 . . .	$\text{C}_5 \text{ H}_{10}$
$\text{C}_6 \text{ H}_{14}$ . . .	341 95	341 0 . . .	$\text{C}_6 \text{ H}_{12}$
$\text{C}_7 \text{ H}_{16}$ . . .	371 4	371 0 . . .	$\text{C}_7 \text{ H}_{14}$

Προϊόντα αντικαταστάσεως διὰ *Cl*, *Br* καὶ *J*. Ἐν μόριον ὑδρογόνου  $\text{HH}$  ζέει εἰς  $20^{\circ},4$  (ἀπ. θερ.) ἔαν ἕν ἄτομον ὑδρογόνου αντικατασταθῆ ὑπὸ χλωρίου ( $\text{HCl}$ ), ἐπέρχεται ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως κατὰ  $173^{\circ}$  περίπου βαθμοὺς (τὸ  $\text{HCl}$  ζέει περίπου εἰς  $193^{\circ}$ ). Ἡ σχέση τῶν δύο τούτων σημείων ζέσεως εἶνε  $1:9,5$ . Ἐὰν αντικατασταθῆ ἕν τῶ μεθανίῳ ἕν ἄτομον ὑδρογόνου ὑπὸ χλωρίου, τὸ σημεῖον ζέσεως ἀνυψοῦται ἀπὸ  $108,3$  εἰς  $249^{\circ},3$  ἤτοι ὁ λόγος τῶν δύο τούτων σημείων εἶνε  $1:2,3$

	T	Διαφορὰ
$\text{HH}$ . . . . .	20,4	
$\text{HCl}$ . . . . .	193, (περ.)	172,6
$\text{CH}_4$ . . . . .	108,3	
$\text{CH}_3\text{Cl}$ . . . . .	249,3	141,0
$\text{C}_2\text{H}_6$ . . . . .	180,0	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . . . . .	285,5	105,5
. . . . .	. . . . .	. . . . .
$\text{C}_8\text{H}_{18}$ . . . . .	398,6	
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ . . . . .	457,0	58,4

Ἡ ἐπίδρασις τῆς αντικαταστάσεως τοῦ τελικοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ χλωρίου ἐλαττοῦται καθ' ὅσον ἀνερχόμεθα ἐν τῇ σειρᾷ, ἐν τῷ ὀκτανίῳ δὲ ἤδη ὁ λόγος τοῦ σημείου ζέσεως αὐτοῦ πρὸς τὸν τοῦ χλωριούχου ὀκτυλίου εἶνε  $1:1,157$ .

Αἱ βρώμιον ἀντὶ χλωρίου ἐνέχουσαι οὐσίαι ζέουσιν ἐν ἀνωτέρα θερμοκρασίᾳ κατὰ  $27^{\circ}$  περίπου βαθμοὺς τῶν χλωριούχων καὶ αἱ ἐνέχουσαι ἰώδιον ἐν τοιαύτῃ περὶ τοὺς  $50^{\circ}$ .

$\text{CH}_3\text{Cl}$ . . . . .	$249^{\circ},3$	$\text{CH}_3\text{Br}$ . . . . .	$277^{\circ},5$	$\text{CH}_3\text{J}$ . . . . .	$315^{\circ},8$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . . . . .	$285,5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . . . . .	$311,4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . . . . .	$345,5$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ . . . . .	$319,0$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ . . . . .	$342,8$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ . . . . .	$375,5$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ . . . . .	$351,0$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ . . . . .	$374,0$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ . . . . .	$403,0$

Ἡ ἀντικατάστασις τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ  $\text{OH}$  ἐπιφέρει ἀσυγκρίτως

μεγαλειτέραν άνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως ἢ ἡ ἀντικατάστασις αὐτοῦ ὑπὸ ἀλατογόνων

	T	Διαφορὰ
ΗΗ . . . . .	20.4	
ΗΟΗ . . . . .	373.0	352° 6
CH <sub>4</sub> . . . . .	108.3	
CH <sub>3</sub> OH . . . . .	337.7	229° 4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	180.0	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	351.3	171° 3
— — — . . . . .	— —	— —
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> . . . . .	398.6	
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH . . . . .	464.0	65° 4
— — — . . . . .	— —	— —
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> . . . . .	446.0	
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> OH . . . . .	504.0	58°
— — — . . . . .	— —	— —
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> . . . . .	560.5	
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH . . . . .	617.0	56° 5

Ὡς ἐκ τοῦ πίνακος καταφαίνεται ἡ ἔνεκεν τῆς ἀντικαταστάσεως ἐπερχομένη άνύψωσις ταχέως ἐλαττοῦται ὅσον ἀνερχόμεθα ἐν τῇ σειρᾷ, καὶ διὰ τὰ ἀνώτερα μέλη τῆς σειρᾷς εἶνε πιθανῶς μικροτέρα τῆς ὑπὸ τοῦ Cl προκαλουμένης. Ἡ ἀνωμαλία δὲ αὕτη ἐξηγεῖται ὑπὸ τῶν ἐργασιῶν τῶν Ramsay καὶ Shields, καθ' ἃς τὰ κατώτερα μέλη τῆς σειρᾷς ἐνέχουσι μόρια πολὺ μᾶλλον παρουσιάζοντα τὸ φαινόμενον τῆς μοριακῆς συστάσεως ἐν ὑγρᾷ καταστάσει ἢ τὰ ἀνώτερα μέλη. Κατὰ τὸν Young <sup>1)</sup> ἐὰν δὲν ἐλάμβανε χώραν τοιαύτη σύστασις, τὸ ὕδωρ καὶ τὰ πνεύματα θὰ κατεῖχον κατώτερον σημεῖον ζέσεως ἢ αἱ ἀντίστοιχοι χλωριοῦχοι ἐνώσεις.

Ἐν τῇ ἀρωματικῇ σειρᾷ ἄξιον παρατηρήσεως εἶνε ὅτι αἱ φαινόμεναι κατέχουσι τὸ αὐτὸ σημεῖον ζέσεως πρὸς τὰς ἀμῖνας.

<sup>1)</sup> Young, ἐνθ. ἀν. σελ. 268.

'Αξιοσημείωτος ἔτι εἶνε ἡ ὑπὸ τοῦ Berthelot <sup>1)</sup> ἀνακαλυφθεῖσα σχέσις τοῦ σημείου ζέσεως πρὸς τὰς ἀντιδράσεις τὰς λαμβανούσας χώραν μεταξὺ δύο ἐνώσεων ὑπὸ *σύγχρονον σχηματισμὸν ὕδατος*. Γενικῶς τὸ σημεῖον ζέσεως τῆς παραγωγμένης ἐνώσεως εἶνε κατώτερον κατὰ 100-120° ἢ τὸ ἄθροισμα τῶν παραγουσῶν. Οὕτω

Τὸ ὄξεικὸν ὀξὺ ζέει . . . . .	εἰς 118°.
τὸ οἰνόπνευμα » . . . . .	» 78 .3
ἄθροισμα . . . . .	196°.
ὁ ὄξεικὸς αἰθὴρ ζέει . . . . .	εἰς 77°.
διαφορὰ . . . . .	119°.

Ὡς ὑπὸ τοῦ Marekwald ἀπεδείχθη ὁ κανὼν οὗτος ἰσχύει δι' ὅλην τὴν σειρὰν τῶν ἀλειφατικῶν αἰθυλεστέρων.

## Γ'.

## ΣΗΜΕΙΟΝ ΖΕΣΕΩΣ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΣΕΩΝ

'*Αραιαί διαλύσεις*. Αἱ πρῶται μελέται τοῦ σημείου ζέσεως τῶν διαλύσεων ὀφείλονται εἰς τὸν Faraday, Griffiths et Gay Lussac. Πολλῷ βραδύτερον ὁ Wüllner διὰ τῶν ἐργασιῶν αὐτοῦ συνήγαγε τὸ συμπέρασμα καθ' ὃ ἡ κατάπτωσις τῆς τάσεως τοῦ ἀτμοῦ τοῦ ὕδατος ἢ προκαλουμένη ὑπὸ διαλελυμένων ἐν αὐτῷ οὐσιῶν εἶνε ἀνάλογος τῆς διαλελυμένης ποσότητος οὐσίας. Εἰς τὸν Raoult <sup>2)</sup> ὅμως ὀφείλεται ἡ ἐπισταμένη τοῦ ζητήματος πειραματικὴ μελέτη. Ἐν τῇ

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. chim. phys. 48, [3] 422 (1856).

<sup>2)</sup> Raoult, Comptes rendus 103, 1125 (1886), Ann. ch. phys. [6] 20, 297 (1890).



ἐν ἔτει 1886 δημοσιευθεῖσα ἔργασιά αὐτοῦ διετύπωσε τόνδε τὸν κανόνα:  
 « Ἡ σχετικὴ ταπείνωσις τῆς τάσεως ἀτμοῦ ὑγροῦ τινος, ἢ προκαλου-  
 μένη διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς ἐν τῷ ὑγρῷ, ἰσοῦται τῷ πηλίκῳ τοῦ  
 ἀριθμοῦ τῶν μορίων τῆς διαλελυμένης οὐσίας διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν  
 μορίων τῆς διαλύσεως ».

Ἐὰν καλέσωμεν  $p$  τὴν τάσιν ἀτμοῦ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου  $p'$  τῆς  
 διαλύσεως,  $n$  τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων τῆς διαλελυμένης οὐσίας, καὶ  $N$   
 τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων τοῦ διαλυτικοῦ μέσου κατὰ τὸν κανόνα τοῦ  
 Raoult θὰ ἔχωμεν

$$\frac{p-p'}{p} = c \frac{n}{N+n} \quad (1)$$

ἐξ ἧς ἔπεται :

$$\frac{p-p'}{p} = c \frac{n}{N}$$

Ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς  $c$  εἶνε σχεδὸν ἴση τῇ μονάδι (0,9—1,1).

Εἰς τὸ αὐτὸ δὲ συμπέρασμα ἤχθη καὶ ὁ van't Hoff <sup>1)</sup> διὰ τῶν  
 θαυμασιῶν αὐτοῦ ἐργασιῶν ἐπὶ τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως καὶ τῆς συγ-  
 κρίσεως τῶν ἀραιῶν διαλύσεων πρὸς τὴν ἀέριον κατάστασιν.

Ἐκ τοῦ τύπου

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{n}{N+n}$$

δυνάμεθα νὰ πορισθῶμεν τὸ μοριακὸν βᾶρος τοῦ ἐν διαλύσει εὐρισκο-  
 μένου σώματος γνωρίζοντες τὴν μεταβολὴν τῆς τάσεως τοῦ ἀτμοῦ.  
 Ἐὰν καλέσωμεν τὸ μοριακὸν τοῦτο βᾶρος  $m$ , ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐν δια-  
 λύσει μορίων παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως  $n = \frac{S}{m}$ , ἔνθα  $S$  τὸ βᾶρος τῆς

<sup>1)</sup> van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué ou dis-  
 sous, Stockholm 1886.

οὐσίας τὸ διαλελυμένον εἰς μοριόγραμμον ( $N=1$ ) διαλυτικοῦ μέσου.  
Ἐκ τούτου ἔχομεν

$$m = \frac{Sp'}{p-p'}$$

Ἐὰν δὲ ἀντὶ 1 μοριογράμμου διαλυτικοῦ μέσου λάβωμεν  $L$  γράμμα  
 $N = \frac{L}{M}$ , ἔνθα  $M$  τὸ μοριακὸν βάρους τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, ἔχομεν

$$m = \frac{SM}{L} \frac{p'}{p-p'} \quad (2)$$

Ἡ πρακτικὴ ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου ταύτης προσκρούει εἰς τὴν δυσκολίαν, ἣν παρουσιάζει ὁ προσδιορισμὸς τῆς τάσεως τοῦ ἀτμοῦ τῶν διαλύσεων. Εἰς τὸν Beckmann <sup>1)</sup> ὀφείλεται τροποποιήσις τῆς μεθόδου ταύτης: ἀντὶ νὰ προσδιορίσωμεν τὴν εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν ἀντιστοιχοῦσαν τάσιν τοῦ ἀτμοῦ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ τῆς διαλύσεως δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν εἰς τὴν αὐτὴν πίεσιν τὰ σημεῖα ζέσεως, τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ τῆς διαλύσεως. Ἡ ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως ὑπόκειται εἰς τοὺς αὐτοὺς νόμους, εἰς οὓς καὶ ἡ τάσις τοῦ ἀτμοῦ. Ἐὰν καλέσωμεν  $\Delta$  τὴν ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως τὴν προκαλουμένην ὑπὸ διαλύσεως  $p$  γράμμων οὐσίας τινὸς εἰς 100 γρ. διαλυτικοῦ μέσου, καὶ  $E$  τὴν ἀνύψωσιν τὴν προκαλουμένην ὑπὸ δια-

<sup>1)</sup> *Beckmann*, Zeitschr. Physik. Chem. **3**, 603. **4**, 532. **5**, 76, **6**, 437.

Ὁ πειραματικὸς προσδιορισμὸς τῆς ἀνύψωσεως τοῦ σημείου ζέσεως ἐκτελεῖται εἴτε διὰ τῆς συσκευῆς *Beckmann* ἢ διὰ τῆς *Landsberger*. Ἡ τελευταία αὕτη συσκευὴ εἶνε μᾶλλον εὐχρηστος καὶ παρέχει θετικώτερα ἀποτελέσματα, ἰδίως μετὰ τὴν ὑπὸ *Lehner* ἐπιτευχθεῖσαν τροποποίησιν αὐτῆς. Βασίζεται δ' ἐπὶ τῶν ἐξῆς δύο ἀξιομάτων: 1) Ὑγρὸν τι δὲν δύναται νὰ θερμοανθῇ ὑπὸ τοῦ ἀτμοῦ του εἰμὴ μόνον μέχρι τοῦ σημείου ζέσεως αὐτοῦ, καὶ 2) Διάλυμά τι θερμαίνεται ὑπὸ τοῦ ἀτμοῦ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου μέχρι τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύματος.

λύσεως ἑνὸς μοριογράμμου τῆς αὐτῆς οὐσίας, τὸ ζητούμεγον μοριακὸν βάρους τῆς οὐσίας  $M$  παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$\Delta : E = \frac{p}{M} : 1$$

ἐπομένως

$$M = \frac{Ep}{\Delta}$$

Ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς ζεσεοσκοπίας  $E$  δύναται νὰ δοθῆ διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως τῆς προκαλουμένης ὑπὸ οὐσίας γνωστοῦ μοριακοῦ βάρους. Ἐξ ἄλλου ὡς κατέδειξαν οἱ Arrhenius καὶ Beckmann <sup>1)</sup> δύναται νὰ ὑπολογισθῆ διὰ τῆς σχέσεως τῆς δοθείσης ὑπὸ τοῦ van't Hoff (διὰ τὴν κρυσκοπίαν)

$$E = \frac{0,02 T^2}{L}$$

ἔνθα  $T$  ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία ζέσεως τοῦ ὑγροῦ καὶ  $L$  ἡ λανθάνουσα θερμότης ἐξατμίσεως. Ὡς ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ κ. Baume <sup>2)</sup> ἀπεδείξαμεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης καὶ τῆς ἐξισώσεως Clapeyron Clausius,

$$L = \frac{RT^2}{Mp} \frac{dp}{dT}$$

ποριζόμεθα τὴν ἐξίσωσιν

$$E = 0,01Mp \frac{dT}{dp} \quad (3)$$

ἥτις ἐπιτρέπει ὁμοίως τὸν ὑπολογισμὸν τῶν τιμῶν τοῦ  $E$ .

<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 550 1889.

<sup>2)</sup> Baume καὶ Τσακαλώτος, Comptes rendus. 144, 373 (1907).

Ἐν τῷ ἑπομένῳ πίνακι ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τοῦ  $E$  κατὰ τὴν ἑξίσωσιν ταύτην, καὶ ταύταις παρενετέθησαν πρὸς παραβολὴν αἱ πειραματικῶς ὑπὸ Beckmann προσδιορισθεῖσαι, ὡς καὶ αἱ διὰ τῆς σχέσεως τοῦ van't Hoff ὑπολογισθεῖσαι. Ἡ ἑξίσωσις (3) διὰ τὴν τιμὴν τοῦ  $dp = 1$  χμ. ὑδραργύρου καὶ τὴν πίεσιν 760 χμ. λαμβάνει τὴν μορφήν

$$E = 7,6 M \Delta T \quad (4)$$

Ὄσια	$\Delta T$	E		
		Πειραμ.	van't Hoff	τύπος (4)
Ὑδωρ . . . . .	0,0375 . . . . .	5,2 . . . . .	5,2 . . . . .	5,1
Οἰνόπνευμα . . . . .	0,033 . . . . .	11,5 . . . . .	12,2 . . . . .	11,5
Λιθῆρ . . . . .	0,040 . . . . .	21,1 . . . . .	21,5 . . . . .	22,5
Ὁξεικὸν ὀξύ . . . . .	0,040 . . . . .	29,9 . . . . .	30,7 . . . . .	29,9
Ὁξόνη . . . . .	0,038 . . . . .	16,7 . . . . .	17,3 . . . . .	16,7
Χλωροφόρμιον . . . . .	0,041 . . . . .	36,6 . . . . .	38,2 . . . . .	37,2
Βρωμ. αἰθυλένιον . . . . .	0,0475 . . . . .	64,3 . . . . .	74,9 . . . . .	67,8
Βενζέλαιον . . . . .	0,0435 . . . . .	26,7 . . . . .	26,9 . . . . .	25,9
Ἀνιλίνη . . . . .	0,0515 . . . . .	32,2 . . . . .	45,8 . . . . .	36,4
Φαινόλη . . . . .	0,046 . . . . .	30,4 . . . . .	— . . . . .	32,8
Θειοῦχος ἄνθραξ . . . . .	0,0405 . . . . .	23,7 . . . . .	24,3 . . . . .	23,9
SO <sub>2</sub> . . . . .	0,029 . . . . .	15 . . . . .	14,9 . . . . .	14,1

Αἱ οὕτως ὑπολογιζόμεναι τιμαὶ συμφωνοῦσι πρὸς τὰς πειραματικῶς προσδιορισθεῖσας. Διὰ τὸ ὀξεικὸν ὀξύ ὡς τιμὴ τοῦ  $M$  ἐλήφθη  $1,61 \times 60$ .

Ἡ ἑξίσωσις (3) δεικνύει ὅτι ἡ μοριακὴ ἀύξησις τοῦ σημείου ζέσεως  $E$  δὲν εἶνε σταθερά, ἀλλὰ μεταβάλλεται μετὰ τῆς πίεσεως  $p$ , ἐν ᾧ ἡ τιμὴ τοῦ  $\frac{dp}{dT}$  εἶνε σταθερὰ περίπου διὰ μικρὰς μεταβολὰς τοῦ  $p$ . Ἡ ἑξίσωσις τοῦ van't Hoff ἄγει ὁμοίως, ὡς κατεδείχθη ὑπὸ τοῦ

Beckmann <sup>1)</sup>, εἰς τὸ αὐτὸ συμπέρασμα. Ἐν τῷ ἐπομένῳ πίνακι ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τοῦ E διὰ τὸ ὕδωρ ὑπὸ διαφόρους πιέσεις διὰ τοῦ τύπου τοῦ van't Hoff καὶ τῆς ἐξίσωσως (3) αἱ μεταβολαὶ τοῦ E εἶνε τῆς αὐτῆς τάξεως.

<i>t</i>	πίεσις	$\frac{dp}{dT}$	$E = \frac{0,02 T^2}{L}$	$E = 0,01 Mp \frac{dT}{dp}$
70 . . . . .	233 mm . . . . .	10,3 . . . . .	4,2 . . . . .	4,07
100 . . . . .	760 . . . . .	27 . . . . .	5,2 . . . . .	5,07
130 . . . . .	2030 . . . . .	62 . . . . .	6,3 . . . . .	5,9

Ἡ ὑπὸ Nernst δοθεῖσα μορφή τοῦ κανόνου τοῦ Trouton

$$\frac{ML}{T} = 9,5 \log T - 0,007$$

συνδυαζομένη μετὰ τοῦ τύπου τοῦ van't Hoff καὶ Le Chatelier δίδει τὴν ἐξίσωσιν

$$E = M \frac{1}{475 \frac{\log T}{T} - 0,35}$$

ἥτις, ὡς ἐδείξαμεν <sup>2)</sup> δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ πρὸς ὑπολογισμὸν τῶν μοριακῶν ἀνυψώσεων τῶν σημείων ζέσεως τῶν διαλύσεων. Παραθέτομεν κατωτέρω τὰς οὕτω ὑπολογισθείσας τιμὰς τοῦ E πρὸς τὰς πειραματικῶς εὑρεθείσας (Beckmann) <sup>3)</sup> καὶ τὰς ὑπὸ τοῦ τύπου τοῦ van't Hoff διδομένας.

<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschr. für physik. Chemie, 4, 552 καὶ 6, 463.

<sup>2)</sup> Τσακαλώτος, Comptes rendus 144, 1140 (1907).

<sup>3)</sup> Τὴν ζεσεοσκοπικὴν σταθερὰν τοῦ ὀξυγόνου συνηγάγομεν ἐκ τῶν πειραμάτων τοῦ Hunter (Journ. of physical Chemistry 4, 348 (1906)).

	T (273+t)	E		
		Ἐξίσωσις (5)	Πειραμ.	van't Hoff
Ὄξυγόνον (O <sup>2</sup> ) . . . . .	90,6	2,9	2,9	—
Χλώριον (Cl <sup>2</sup> ) . . . . .	239,4	16,3	16,3	17,1
Βρώμιον (Br <sup>2</sup> ) . . . . .	336	49,8	52	49,5
Διοξειδίου θείου . . . . .	263	15,9	15	14,9
Αἰθυλικὸς αἰθέρ . . . . .	308	21,2	21,1	21,5
Ὄξόνη . . . . .	329,3	17,7	16,7	17,3
Θειοῦχος ἄνθραξ . . . . .	319,2	22,5	23,7	24,3
Χλωροφόρμιον . . . . .	334,2	36,9	36,9	38,2
Τετραχλωριοῦχος ἄνθραξ	351,5	49,8	48	53,3
Βρωμιούχον αἰθυλένιον . . . . .	400	68,6	64,3	74,9
Βενζέλαιον . . . . .	353,3	24,7	26,7	26,9
Νιτροβενζέλαιον . . . . .	478	51,0	50,4	—
Ἄνιλίνη . . . . .	457	38,5	32,2	44,8

Διὰ τὰς πολυμεριζομένας ὁμως ἐν ὑγρᾷ καταστάσει οὐσίας ἡ ἔξιωσις (5) δὲν ἐφαρμόζεται, διότι ἡ τιμὴ τοῦ L μεταβάλλεται πολὺ πλείοτερον τῆς τοῦ T· δύναται ὁμως τότε ἡ ἔξιωσις αὕτη νὰ χρησιμεύσῃ ὡς κριτήριον τῆς μοριακῆς συστάσεως. Ἐν τούτοις καὶ κατὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὰς ζεσεοσκοπικὰς σταθερὰς τῶν ὁμολόγων σειρᾶς τινος ὀργανικῶν ἐνώσεων, διότι, ὡς ὁ Louguinine <sup>1)</sup> καὶ R. Schiff <sup>2)</sup> κατέδειξαν, ἡ τιμὴ τοῦ  $\frac{ML}{T}$  εἶνε ἡ αὕτη δι' ὅλα τὰ μέλη σειρᾶς, καὶ κατὰ τὴν περίπτωσιν ἔτι, καθ' ἣν αὕτη ἀποτελεῖται ἐξ ἐνώσεων πολυμεριζομένων ἐν ὑγρᾷ καταστάσει. Ἄρκει τότε νὰ γνωρίζωμεν τὴν σταθερὰν ἐνὸς μέλους τῆς σειρᾶς ὅποτε θὰ ἔχωμεν

$$\frac{E}{E_x} = \frac{MT}{M'T'} \quad (6)$$

<sup>1)</sup> *Louguinine*, Comptes rendus **119**, 645.

<sup>2)</sup> *R. Schiff*, Liebigs Annalen **234**, 338 (1886).

Διὰ τῆς ἐξίσωσως ταύτης ὑπελογίσαμεν τὰς ζεσεοσκοπικὰς σταθερὰς τῆς σειρᾶς τῶν πνευμάτων ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σταθερᾶς τοῦ αἰθυλικοῦ πνεύματος  $E=11,5$  (Beckmann)

	E			
	T (273+t)	Ἐξίσωσις (6)	Πειραμ. <sup>1)</sup>	van't Hoff
Μεθυλικὸν πνεῦμα . . .	340 . . . . .	7,6 . . . . .	8,4 . . . . .	8,6
Προπυλικὸν » . . .	367,8 . . . . .	15,7 . . . . .	15,8 . . . . .	16,4
Ἴσοβουτυλικὸν » . . .	377,6 . . . . .	19,9 . . . . .	19,4 . . . . .	—
Ἴσοαμυλικὸν » . . .	404,5 . . . . .	25,3 . . . . .	25,7 . . . . .	26,9

Διὰ τὰς ἐνώσεις δὲ τὰς πολυμεριζομένας καὶ ἐν ἀερίῳ καταστάσει ἢ ἐξίσωσις (6) δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἂν λάβωμεν ὡς τιμὴν τοῦ μοριακοῦ βάρους τὴν συναγομένην ἐκ τῆς πυκνότητος τοῦ ἀτμοῦ τὴν προσδιορισθεῖσαν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου ζέσεως. Ἄν δεχθῶμεν τὸ μοριακὸν βᾶρος τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος <sup>2)</sup> ἐν καταστάσει ἀτμοῦ  $1,7 \times 46$  περίπου καὶ διὰ τὸ ὀξεικὸν ὀξὺ  $1,61 \times 60$ , ὡς δὲ σταθερὰν τοῦ ὀξέος τούτου  $E=29,9$  εὐρίσκομεν διὰ τὸ μυρμηκικὸν ὀξὺ  $E=23,3$ , ἥτοι τιμὴν συμφωνοῦσαν πρὸς τὴν ὑπὸ τοῦ Beckmann <sup>3)</sup> πειραματικῶς προσδιορισθεῖσαν  $E=22,8-24,3$ .

*Πυκναὶ διαλύσεις. (Τάσις ἀτμοῦ τῶν δυαδικῶν μισμάτων. Θεωρία τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως).*

Ἐν ταῖς ἀραιαῖς διαλύσεσιν ἢ ὑποκειμενικότης τῆς ἐν διαλύσει εὐ-

<sup>1)</sup> Ἡ ζεσεοσκοπικὴ σταθερὰ τοῦ μεθυλικοῦ πνεύματος προσδιορίσθη ὑπὸ Jones (Zeitschr. für physikal. Chem. **31**, 126 (1889)) αἱ τῶν λοιπῶν πνευμάτων ὑπὸ Beckmann.

<sup>2)</sup> Ἡ τιμὴ τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος συνήχθη ἐκ τῶν πειραμάτων Bineau Ann. chim. phys. [3] **18**, 226 (1886) καὶ τοῦ Petterson καὶ Ekstrand Ber. deutsch. chem. Gesel. **23**, 1193 (1880). Διὰ τὸ ὀξεικὸν ὀξὺ ἴδε σελ. 8.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. **57**, 129, (1907).

ρισκομένης ούσιας δὲν ἐκδηλοῦται σαφῶς, τοῦναντίον ὅμως ἐν ταῖς πυκναῖς τοιαύταις ἢ ὑποκειμενικότης αὕτη, ἥτοι ἡ χημικὴ συγγένεια τῆς ἐν διαλύσει ούσιας πρὸς τὸ διαλυτικὸν μέσον, ὡς ἰδίως ἐν τῷ περὶ τοῦ σημείου τήξεως τῶν πυκνῶν διαλύσεων κεφαλαίῳ θὰ ἴδωμεν, κατέχει πρωτεύοντα χαρακτήρα.

Ἡ μελέτη τῶν καμπυλῶν ζέσεως τῶν πυκνῶν διαλυμάτων, ἥτοι τῶν μιγμάτων δύο σωμάτων, προσκρούει εἰς πολλὰς πειραματικὰς δυσκολίας· Εὐκολώτερος τοῦναντίον εἶνε ὁ προσδιορισμὸς τῆς τάσεως τοῦ ἀτμοῦ τῶν μιγμάτων τούτων. Εἰς τὸν Κονοβαlow <sup>1)</sup> ὀφείλεται πλήρης τοῦ ζητήματος πειραματικὴ μελέτη.

Ἀποτέλεσμα δὲ τῶν ἐργασιῶν τούτων εἶνε ἡ ἀπόδειξις τοῦ θεμελιώδους κανόνος, καθ' ὃν «ἡ μερικὴ τάσις ἐκάστου ὑγροῦ ἐκ τῶν συνιστῶντων τὸ μίγμα εἶνε πάντοτε μικρότερα τῆς τάσεως αὐτοῦ ἐν ἐλευθέρῳ καταστάσει ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν». Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ κανόνος τούτου δυνάμεθα νὰ ἐξετάσωμεν κατὰ τὰς διαφορὰς περιπτώσεις τὴν τάσιν τοῦ ἀτμοῦ μίγματός τινος δύο σωμάτων Α καὶ Β, μιγνυομένων πρὸς ἄλληλα κατὰ πᾶσαν ἀναλογίαν. Ἐὰν εἰς τὸ ὑγρὸν Α προσθέσωμεν μικρὰν ποσότητα τοῦ Β, ἡ τάσις τοῦ ἀτμοῦ αὐτοῦ θέλει ἐλαττωθῆ, ἐξ ἑτέρου ὅμως ἡ ὀλικὴ τάσις ἀτμοῦ τῆς διαλύσεως θέλει αὐξηθῆ, διότι ἡ διαλελυμένη ἐν τῷ Α ποσότης τοῦ Β σώματος κατέχει καὶ αὐτὴ τάσιν τινὰ ἀτμοῦ. Ἡ μερικὴ τάσις αὕτη ἀτμοῦ τοῦ σώματος Β εἶνε τόσον μεγαλειτέρα καθ' ὅσον ὁ συντελεστὴς διαλυτότητος τοῦ ἀτμοῦ Β πρὸς τὸ ὑγρὸν Α εἶνε μικρότερος. Ἐκ τούτου λοιπὸν ἔπεται, ὅτι ἂν ἡ πρώτη αἰτία ὑπερτερῆ, ἡ ὀλικὴ τάσις τοῦ ἀτμοῦ θὰ εἶνε μικρότερα τῆς τοῦ Α, ἂν ὅμως ὑπερτερῆ ἡ δευτέρα, θὰ εἶνε αὕτη μεγαλειτέρα. Κατὰ συνέπειαν ἡ τάσις τοῦ ἀτμοῦ τῶν μιγμάτων δύναται νὰ παρασταθῆ διὰ τῶν ἐν τῷ σχήματι 1 εἰκονιζομένων καμπυλῶν.

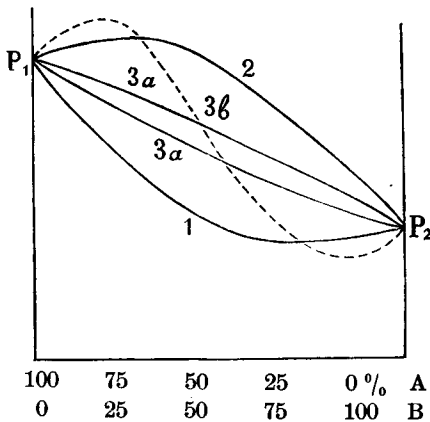
<sup>1)</sup> Κονοβαlow. Wied. Ann Phys. 14 (2 σειρά), 34, 219 (1881) Journal de chimie physique, 5, 1, 237 (1907).



Ἡ πρώτη τούτων (1) παριστᾷ τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ὁ ἀτμὸς τοῦ A εἶνε εὐκόλως διαλυτὸς ἐν τῷ B, καὶ ὁ ἀτμὸς τοῦ B ἐν τῷ A. Ἡ τάσις ἀτμοῦ ἕξ ἑκατέρου τῶν συνιστῶντων ταπεινοῦται καὶ λαμβάνει ἐλάχιστην τινὰ τιμὴν.

Ἡ δευτέρα (2) παριστᾷ τὴν περίπτωσιν, καθ' ἣν ὁ ἀτμὸς τοῦ A ἐν τῷ B καὶ ὁ ἀτμὸς τοῦ B ἐν τῷ A κατέχει λίαν μικρὸν συντελεστὴν διαλυτότητος Ἡ τάσις ἀτμοῦ διὰ προσθέσεως μικρῶν ποσοτήτων τοῦ A εἰς τὸ B καὶ τοῦ B εἰς τὸ A αὐξάνει καὶ λαμβάνει μεγίστην τινὰ τιμὴν.

Ἡ δὲ τρίτη (3 α, 3 β) παριστᾷ τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ ἐν τῶν συνιστῶντων εἶνε εὐκόλως διαλυτὸν ἐν τῷ ἑτέρῳ, ἐν ᾧ τὸ ἕτερον δυσκό-



Σχῆμα 1.

λως ἐν τῷ πρώτῳ. Ἡ προσθήκη μικρᾶς ποσότητος τοῦ B εἰς τὸ A ἐπιφέρει ταπείνωσιν τῆς τάσεως ἀτμοῦ, τοῦναντίον δὲ ἡ προσθήκη μικρᾶς ποσότητος τοῦ A εἰς τὸ B ἐπιφέρει αὐξήσιν τῆς τάσεως αὐτοῦ ἢ καμπύλη (3α) εἶνε συνεχῆς ἀπὸ τοῦ A εἰς τὸ B χωρὶς νὰ παρουσιάσῃ μέγιστόν τι ἢ ἐλάχιστον. Ἐάν ὅμως ἡ προσθήκη τοῦ B εἰς τὸ A ἐπιφέρει

αύξησιν και ἡ τοῦ A εἰς τὸ B ταπεινώσιν τῆς τάσεως τοῦ ἀτμοῦ ἢ καμπύλη (3 β) παρουσιάζει ἐν μέγιστον και ἐν ἐλάχιστον.

Οὕτω ἐκ τῶν ὑπὸ Κονοβαlow μελετηθέντων μιγμάτων διακρίνομεν τὰς ἑξῆς περιπτώσεις :

<i>Περίπτωσις</i>	A	B
1	Μυρμηκικὸν ὄξυ	"Υδωρ
2 }	Προπυλικὸν ὄξυ	"
2 }	"Υδωρ	Βουτυλικὸν πνεῦμα
3α }	Μεθυλικὸν πνεῦμα	"Υδωρ
3α }	Αἰθυλικὸν πνεῦμα	"Υδωρ
3α }	"Υδωρ	"Οξεικὸν ὄξυ
3α }	"Υδωρ	Βουτυρικὸν ὄξυ

Ἡ περίπτωσις 3 β πειραματικῶς δὲν ἐπραγματοποιήθη ἔτι. Κατὰ τὸν Ostwald <sup>1)</sup> ἡ περίπτωσις αὕτη εἶνε δυνατὴ μόνον ὅταν οἱ ἀτμοὶ εὐρίσκωνται ἐν διαστάσει.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω εἰρημένων δύναται νὰ συναχθῇ και ἡ θεωρία τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως. Κατ' αὐτὴν ὅμως ἡ πίεσις μένει σταθερὰ και ὄχι ὡς ἀνωτέρω ἢ θερμοκρασία. Γενικῶς οἱ ἀτμοὶ κατέχουσι ἐτέραν σύστασιν ἢ τὸ ὑπολειπόμενον ὑγρὸν και κατὰ συνέπειαν ἐπανειλημμένα ἀπόσταξις δύναται νὰ ἐπιφέρῃ διαχωρισμὸν τῶν δύο συστατικῶν. Κατὰ τὴν περίπτωσιν 1 ὡς τελικὸν ὑπόλειμμα μὲν μένει τὸ μίγμα τὸ κατέχον τὴν ἐλάχιστην τάσιν ἀτμοῦ, ὡς ἀπόσταγμα δὲ ἐν τῶν διαλυτικῶν μέσων και δὴ τὸ ἐκ τῶν συνιστῶντων τὸ μίγμα τὸ κατέχον τὴν ἐλάχιστην τάσιν ἀτμοῦ, τὸ ἐν περισσεΐα εὐρισκόμενον τοῦναντίον ὅμως κατὰ τὴν περίπτωσιν 2 τὸ ἀπόσταγμα ἀποτελεῖται ἐκ τοῦ μίγματος τοῦ ἔχοντος μεγίστην τάσιν ἀτμοῦ και ὡς τελικὸν ὑπόλειμμα ἐν τῶν διαλυτικῶν μέσων τὸ ἐν περισσεΐα εὐρισκόμενον. Μό-

<sup>1)</sup> Lehrbuch d. allgem. Chem. 2 ἔκδ. II, 2, 642 (1899).

νον κατὰ τὴν περίπτωσιν 3 δύναται ἐπανελημμένη ἀπόσταξις νὰ ἐπιφέρει πρακτικῶς τέλειον διαχωρισμὸν τοῦ μίγματος εἰς τὰ δύο συνιστώμενα.

Ἐντεῦθεν προκύπτει ὅτι ὑφ' ὠρισμένης συνθήκας δύνανται μίγματα τινα νὰποσταχθῶσι ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἥτοι νὰ κατέχωσι σταθερὸν σημεῖον ζέσεως (ὑφ' ὠρισμένην πίεσιν). Τοιαῦτα μίγματα (ὑδροχλωρικὸν ὀξύ + ὕδωρ) ἐθεωρήθησαν κατ' ἀρχὰς ὡς ἐνώσεις, ὠρισμένην χημικὴν σύστασιν ἔχουσαι. Ὡς ὅμως ὑπὸ τοῦ Roscoe <sup>1)</sup> κατεδείχθη ἡ σύστασις τῶν μιγμάτων μεταβάλλεται μετὰ τῆς πίεσεως, ὅπερ δὲν θὰ συνέβαινεν ἂν αὐταὶ ἦσαν πραγματικαὶ ἐνώσεις. Οὕτω μίγμα 79,8 % ὕδατος καὶ 20,2 % ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ζεεῖ ὑπὸ τὴν συνήθη πίεσιν ὑπὸ σταθερὰν σύστασιν, ἂν ὅμως ἐλαττώσωμεν τὴν πίεσιν εἰς 100 χμ. ἡ σύνθεσις τοῦ μίγματος μεταβάλλεται : 77,2 % ὕδατος καὶ 22,8 ὑδροχλωρικοῦ ὀξέως.

---

<sup>1)</sup> Roscoe, Ann. Chem. 116, 203; Roscoe καὶ Dittmar, Ann. Chem. 112, 327.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΝ

---

ΤΟ ΣΗΜΕΙΟΝ ΤΗΣΕΩΣ

## Α΄.

### ΤΟ ΣΗΜΕΙΟΝ ΤΗΞΕΩΣ ΚΑΙ Η ΣΧΕΣΙΣ ΑΥΤΟΥ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΙΕΣΙΝ

---

*Σημείον τήξεως* σώματός τινος καλεῖται ἡ θερμοκρασία καθ' ἣν τὸ σῶμα τοῦτο τῇ ἐπιδράσει θερμότητος μεταβάλλεται ἀπὸ τῆς στερεᾶς εἰς τὴν ῥευστὴν κατάστασιν· *σημείον* δὲ *πήξεως* καλεῖται ἡ θερμοκρασία καθ' ἣν ὑγρὸν τι σῶμα μεταπίπτει ἀπὸ τῆς ῥευστῆς εἰς τὴν στερεὰν κατάστασιν. Τὰ δύο δὲ ταῦτα σημεία διὰ σώματα ἐκπεφρασμένης χημικῆς συστάσεως συμπίπτουσιν πρὸς ἄλληλα. Ὡς διὰ τὸ σημεῖον ζέσεως οὕτω καὶ διὰ τὸ σημεῖον τήξεως ἡ θερμοκρασία διατηρεῖται σταθερὰ μέχρις οὗ μεταβληθῇ ὅλη ἡ ποσότης τοῦ στερεοῦ σώματος εἰς τὸ ὑγρὸν. Ἡ προσφερομένη τότε ποσότης θερμότητος καταναλίσκεται πᾶσα εἰς τὴν μετατροπὴν ταύτην καὶ καλεῖται « λανθάνουσα θερμότης τήξεως ».

Διάφοροι εἶνε αἱ πειραματικαὶ μέθοδοι πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ σημείου τήξεως. Ἄλλ' ὡς ὑπὸ τοῦ Landolt <sup>1)</sup> κατεδείχθη ἡ μόνη ὀρθὴ μέθοδος εἶνε ἡ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου τήξεως ἢ πήξεως ἀρκετῆς ποσότητος (20 γρ. τοῦλάχιστον) τοῦ ἐξεταζομένου σώματος.

---

<sup>1)</sup> Landolt, Zeitschr. f. physik. Chem., 4, 349, (1889).

Ἡ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου τήξεως μικρᾶς ποσότητος οὐσίας ἐν τριχοειδέσι σωλῆσι διαφόρου σχήματος δίδει ἀποτελέσματα ἀνακριβῆ. Χρησιμοποιεῖται ὁμως ἡ μέθοδος αὕτη ἐν τοῖς ἐργαστηρίοις ἔνεκα τοῦ εὐχρήστου αὐτῆς καὶ τῆς ἐλαχίστης ἀπαιτουμένης ποσότητος οὐσίας. Ἐν εἰδικαῖς περιπτώσεσι, ὡς π. χ. διὰ τὰ λίπη δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἡ ὑπὸ Χρηστομάνου <sup>1)</sup> ὑποδειχθεῖσα μέθοδος ἠλεκτρικῆς διατάξεως. Ἡ μέθοδος αὕτη συνίσταται εἰς τὴν παρένθεσιν τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας μεταξὺ ὕδραργύρου κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς τήξεως κλείεται τὸ γαλβανικὸν ρεῦμα καὶ ἡ στιγμὴ αὕτη δηλοῦται διὰ τῆς κρούσεως ἠλεκτρικοῦ κώδωνος. Πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ σημείου τήξεως δυστήκτων σωμάτων χρησιμοποιεῖται ἡ ὑπὸ Le Chatelier <sup>2)</sup> καὶ Barus <sup>3)</sup> δοθεῖσα μέθοδος τοῦ θερμικοῦ στοιχείου ἐκ λευκοχρύσου καὶ κράματος λευκοχρύσου καὶ ἰριδίου ἢ λευκοχρύσου καὶ ῥοδίου. Ἡ ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις τοῦ στοιχείου παρέχει τὴν θερμοκρασίαν, διότι αἱ τιμαὶ τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς ταύτης δυνάμεως τοῦ στοιχείου παραβάλλονται πρὸς ἀερικὸν θερμόμετρον ἢ πρὸς σειρὰν σωμάτων κατεχόντων ὠρισμένον σημεῖον τήξεως. Διὰ δὲ τὰς ταπεινὰς θερμοκρασίας χρησιμοποιοῦνται θερμόμετρα ἐκ διαφόρων ὑγρῶν ἐν ταπεινῇ θερμοκρασίᾳ πηγνυμένων <sup>4)</sup>.

Ὡς τὸ σημεῖον ζέσεως οὕτω καὶ τὸ σημεῖον τήξεως ἐξαρτᾶται ἐκ

<sup>1)</sup> Χρηστομάνος, Berichte der deutsch. chem. Ges. **23**, 1093.

<sup>2)</sup> Le Chatelier, Journ. de physique, **6**, 23 (1887)

<sup>3)</sup> C. Barus, Die physikalische Behandlung und Messung hoher Temperaturen, Leipzig 1892.

<sup>4)</sup> Κατὰ τοὺς ἡμετέρους πειραματικούς προσδιορισμούς (ἴδε κατωτέρω) ἐχρησιμοποιήσαμεν διὰ τὰς ταπεινὰς θερμοκρασίας μέχρι μὲν  $-80^{\circ}$  θερμόμετρον διὰ τολουελαίου, μέχρι δὲ τῶν  $-200^{\circ}$  θερμόμετρον διὰ ἰσοπεντανίου. Ἀμφότερα τὰ θερμόμετρα παρεβλήθησαν πρὸς θερμόμετρον δι' ὀξυγόνου, προσδιορισθῆ δ' ἔτι ἡ διόρθωσις ἢ προερχομένη ἐκ τῆς μὴ ἐμβαπτιζομένης στήλης τοῦ ὑγροῦ.

τῆς πίεσεως. Ἡ ἐξάρτησις αὕτη εἶνε διὰ τὸ σημεῖον τήξεως λίαν μικρὰ καὶ πρακτικῶς δύναται νὰ ληφθῆ ἴση τῷ μηδενί. Ὡς ὑπὸ J. Thomson <sup>1)</sup> κατεδείχθη, δυνάμεθα νὰ συναγάγωμεν καὶ διὰ τὴν σχέσιν τοῦ σημείου τήξεως πρὸς τὴν πίεσιν ἀνάλογον ἐξίσωσιν, πρὸς τὴν διὰ τὸ σημεῖον ζέσεως, ἐκ τῶν νόμων τῆς μηχανικῆς θεωρίας τῆς θερμότητος συναχθεῖσαν. Ἡ μεγίστη ἐργασία, ἣτις δύναται νὰ παραχθῆ κατὰ τὴν τήξιν ἑνὸς γράμμου οὐσίας τινός, ἐξισοῦται κατὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην πρὸς τὸ γινόμενον τῆς ἀυξήσεως ὄγκου ἐπὶ τὴν πίεσιν, καθ' ἣν εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ αἱ δύο καταστάσεις. Ἄν καλέσωμεν  $\sigma$  τὸν εἰδικὸν ὄγκον τῆς ὑγρᾶς οὐσίας καὶ  $\tau$  τὸν εἰδικὸν ὄγκον τῆς στερεᾶς θὰ ἔχωμεν

$$A = p(\sigma - \tau)$$

$$\text{καὶ } dA = dp(\sigma - \tau)$$

Ἄν δὲ καλέσωμεν  $r$  τὴν λανθάνουσαν θερμότητα τήξεως καὶ  $U$  τὸ σύνολον ἐνεργείας, θὰ ἔχωμεν

$$U = p(\sigma - \tau) - r$$

Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

λαμβάνει τὴν μορφήν

$$p(\sigma - \tau) + r - p(\sigma - \tau) = T \frac{dp}{dT}(\sigma - \tau)$$

<sup>1)</sup> J. Thomson, Phil. Mag. [3] 37, 123 (1850).

ἐξ ἧς ἔπεται

$$r = T \frac{dp}{dT} (\sigma - \tau)$$

Ὡς ἐκ τῆς ἐξισώσεως καταφαίνεται, ἡ αὔξις τῆς τιμῆς τοῦ  $p$  ἴσθι τῆς πίεσεως ἐπιφέρει ἀνύψωσιν τοῦ σημείου τήξεως ἐὰν  $\sigma > \tau$ , τούτεστιν ἂν ἡ μετατροπὴ ἀπὸ τῆς στερεᾶς εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν εἶνε συνδεδεμένη μετ' αὔξεσεως ὄγκου, καὶ τοῦναντίον κατάπτωσιν τούτου ἂν  $\tau > \sigma$ . Ἡ πρώτη περίπτωσις εἶνε γενικὴ, παράδειγμα δὲ τῆς δευτέρας εἶνε τὸ ὕδωρ. Πειραματικὴ ἀπόδειξις τῆς ἐξισώσεως ταύτης ἐδόθη ὑπὸ τοῦ William Thomson, ὅστις παρατήρησεν ὅτι ἀνύψωσις τῆς ἐξωτερικῆς πίεσεως εἰς 8,1 καὶ 16,8 ἀτμοσφαιρας ἐπιφέρει κατάπτωσιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ πάγου εἰς  $-0,059^{\circ}$  καὶ  $-0,129^{\circ}$ . Ἐὰν ὑπολογίσωμεν τὴν κατάπτωσιν ταύτην κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἐξίσωσιν, θὰ ἔχωμεν, ἐὰν ἀντικαταστήσωμεν τὰς τιμὰς  $T = 273$ ,  $\sigma = 0,001$  καὶ  $\tau = 0,001091$  καὶ  $r = \frac{80,3}{24,25}$  λιτρ. — ἀτμ.

$$\frac{dT}{dp} = -0,0077^{\circ}$$

τούτεστιν ἀνύψωσις τῆς πίεσεως κατὰ μίαν ἀτμοσφαιραν θὰ ἐπιφέρῃ ταπείνωσιν τοῦ σημείου τήξεως κατὰ  $0,0077^{\circ}$ . Δι' 8,1 καὶ 16,8 ἀτμοσφαιρας θὰ ἔχωμεν ἐπομένως  $-0,0077 \times 8,1 = -0,062$  καὶ  $0,0077 \times 16,8 = -0,127^{\circ}$ , ἴσθι τιμὰς λίαν προσεγγιζούσας πρὸς τὰς πειραματικῶς εὐρεθείσας.

Ἐπίσης ὑπὸ τοῦ Bunsen ἐμελετήθη ἡ μεταβολὴ τοῦ σημείου ζέσεως τῆς παραφίνης. Οὕτω κατὰ τὸν Bunsen ἡ παραφίνη τήκεται ὑπὸ πίεσιν



1 άτμ. . . . .	εις 46.3°
85 » . . . . .	» 48.9
100 » . . . . .	» 49.9

Νεώτεροι ἔτι ἔργασίαι <sup>1)</sup> ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου εἰσὶν αἱ ὑπὸ Batelli, Amagat, Barus, Ferche, Visser, Damien, Darmerliac καὶ Tammann <sup>2)</sup>. Ὑπὸ τοῦ τελευταίου τούτου ἐρευνητοῦ τὸ θέμα ἐμελετήθη μετ' ἐκτάκτου ἐπιμελείας. Οὕτως ἐμελετήθησαν ὑπ' αὐτοῦ ὑπὲρ τὰ τριάκοντα σώματα πολλάκις μέχρι πίεσεως 10000<sup>κνε</sup>. Οὕτω π. χ. ἡ καμπύλη τήξεως τοῦ βενζελαίου προσδιορίσθη ὑπ' αὐτοῦ μέχρι τῆς πίεσεως 3250<sup>κνε</sup>. αἱ τιμαὶ τοῦ  $r$ , αἱ οὕτω προσδιορισθεῖσαι, συμφωνοῦσι πρὸς τὰς θερμομετρικῶς ὑπὸ τοῦ ἰδίου ἐρευνητοῦ εὐρεθείας. Ἐν τῷ ἐπομένῳ πίνακι εἰκονίζεται ἡ μελέτη τῆς καμπύλης τήξεως τοῦ βενζελαίου.

$t$	$p$ ἀντιστοιχοῦσα εις τὴν θερμοκρ. $t$	$\Delta v = \sigma - \tau$	$r$ $ln$
5,43 . . . . .	1 <sup>κνε</sup> . . . . .	0,1307 . . . . .	29,2
10,12 . . . . .	161 . . . . .	0,1272 . . . . .	30,0
20,13 . . . . .	533 . . . . .	0,1118 . . . . .	29,6
29,59 . . . . .	925 . . . . .	0,1053 . . . . .	30,9
42,06 . . . . .	1455 . . . . .	0,0919 . . . . .	30,6
55,02 . . . . .	2040 . . . . .	0,0770 . . . . .	29,0
66,00 . . . . .	2620 . . . . .	0,0738 . . . . .	30,3
77,96 . . . . .	3250 . . . . .	0,0693 . . . . .	31,8

<sup>1)</sup> *Batelli*, Atti del R. Ist. Ven. [3] 3, (1886).

*Amagat*, Comptes rendus 124, 75, (1897).

*Barus*, Bulletin Geolog. Survey. N<sup>o</sup> 96, 1892.

*Ferche*, Wied. Ann. 44. 265 (1891).

*Visser*, Rec. d. tr. Pays-Bas 12, 101 (1893) καὶ Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορικῇ Utrecht, 1892.

*Damien*, Comptes rendus. 108, 1160 (1889).

*Damerliac*, Comptes rendus, 124, 75 (1897).

<sup>2)</sup> *G. Tammann*, Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903.

Αί τιμαί τοῦ  $\Delta v = \sigma - \tau$  ἐλαττοῦνται ἀξανομένης τῆς πίεσεως καὶ δύνανται διὰ τὸ διάστημα θερμοκρασίας  $5 - 55^\circ$  διὰ τοῦ τύπου

$$\Delta v = 0,1307 - 0,00108 (t - 5,43^\circ)$$

νὰ παρασταθῶσιν. Ἀνωτέρω τῶν  $55^\circ$  βαθμῶν αἱ τιμαί τοῦ  $\Delta v$  ἐλαττοῦνται βραδύτερον ἢ ὅσον ἐκ τοῦ ἀνωτέρω γραμμικοῦ τύπου δύναται νὰ συναχθῆ.

## B'

ΣΧΕΣΙΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΘΗΞΕΩΣ  
ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΧΗΜΙΚΗΝ ΣΥΣΤΑΣΙΝ

Τὸ σημεῖον τήξεως σώματός τινος, ὡς εἶδομεν ἀνωτέρω, εἶνε σχεδὸν ἀνεξάρτητον τῆς πίεσεως, καὶ ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς ἐσωτερικῆς μοριακῆς διατάξεως τοῦ ἐξεταζομένου σώματος. Τὸ σημεῖον τήξεως τῶν στοιχείων ἀκολουθεῖ τὸ περιοδικὸν σύστημα τὸ ὑπὸ τοῦ Mendelejeff καὶ Lothar Meyer ἰδρυθέν, ὡς ἐκ τοῦ κατωτέρω πίνακος ἀμέσως καταφαίνεται <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ὁ πίναξ τοῦ περιοδικοῦ συστήματος εἶνε ὁ ὑπὸ τοῦ *Mendelejeff* δοθεὶς μετὰ τινων τροποποιήσεων νεωστὶ γενομένων ὑπὸ *K. Zéγγελη* (*Chemiker Zeitung* 1906, σ. 294). Ἐκ τοῦ πίνακος ἐλλείπει ἡ στήλη O, διότι τὸ σημεῖον τήξεως τῶν ἐν τῇ στήλῃ ταύτῃ ἀνηκόντων στοιχείων δὲν προσδιορίσθη ἔτι.— Πρὸβλ. *Τσακαλιώτος* καὶ *Mettler*, *Tables Numériques etc.* Paris, 1907, σ. 59 καὶ 77.

Σημείον τήξεως τῶν στοιχείων ἐν ἀπολύτῳ θερμοκρασίᾳ ( $t+273$ )<sup>1)</sup>.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 13						
2	Li 453	Gl ἀν. 1270	B λ. ὑ.	C (?)	N 59	O 38	F λ. τ.
3	Na 369	Mg 1070	Al 1006	Si λ. ὑ.	P ἐρ. 528 λ. 317	S 388	Cl 171
4	K 335	Ca ἀν. Sr	Sc (?)	Ti (?)	V (?)	Cr ἀν. 2270	{ Mn 2170 Fe 1977 Co 2070 Ni 1870
5	Cu 1357	Zn 692	Ga 303	Ge (?)	As ἀν. 773	Se 490	Br 266
6	Rb 311	Sr ἀν. Ba	V (?)	Zr ἀν. Si	Nb (?)	Mo λ. ὑ.	{ Ru 2070 Rh 2270 Pd 1173
7	Ag 1241	Cd 591	In 449	Sn 503	Sb 903	Te 800	J 387
8	Cs 299	Ba 1123	{ La Ce Pr Nd	—	—	—	—
9)	—	—	{ Sa Eu Gd Tb Er Tu Yb	—	Ta 2910	Tn 3080	{ Os 2270 Ir 2220 Pt 2050 Au 1345
10)	—	—	—	—	—	—	—
11	Hg 233	—	Tl 563	Pb 597	Bi 542	—	—
12	—	Ra (?)	—	Th (?)	—	U λ. ὑ.	—

<sup>1)</sup> Ἐτι καταφανεστέρα γίνεται ἡ περιοδικότης τοῦ σημείου τήξεως ἐὰν ληφθῶσιν ἐπὶ δύο ἀξόνων συντεταγμένων, ἐπὶ μὲν τοῦ ἑνὸς τὰ ἀτομικὰ βάρη ἐπὶ δὲ τοῦ ἑτέρου τὰ σημεία τήξεως. — Τὸ σημείον

<sup>1)</sup> Τὰ συντεταγμένα δηλοῦσιν: ἀν.=ἐν ἀνωτέρῳ· λ. ὑ.=ἐν λίαν ὑψηλῇ· λ. τ.=ἐν λίαν ταπεινῇ· ἐρ.=ἐρυθρός· λ.=λευκός.

τήξεως τῶν μετάλλων <sup>1)</sup> συνδέεται ἔτι πρὸς τὸν συντελεστὴν διαστολῆς αὐτῶν διὰ τῆς σχέσεως

$$\text{σημεῖον τήξεως} \times \text{συντ. διαστ.} = \text{σταθερᾶ}$$

Ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς ταύτης εἶνε 0,02, ἦτοι κατὰ τὸν Pictet τὰ μέταλλα τήκονται ἐν τῇ ἀπολύτῳ θερμοκρασίᾳ, καθ' ἣν ἡ ἀπόστασις τῶν μορίων αὐτῶν ἠῤῥησε κατὰ 2%. Ὁ νόμος οὗτος τοῦ Pictet ἐπανελήφθη ἔτι βραδύτερον ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν ἐν ἀγνοίᾳ τῆς ἀνακοινώσεως τοῦ Pictet.

Αἱ ἀνόργανοι ἐνώσεις κατὰ τὸν Carnelley παρουσιάζουσιν ἀναλόγους πρὸς τὰ στοιχεῖα κανονικότητος καὶ ἰδίᾳ αἱ ἀλατογόνοι ἐνώσεις.

Τὸ σημεῖον τήξεως τῶν ὁμολόγων σειρῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων διέπει ὁ ὑπὸ Ad. v. Bayer <sup>2)</sup> ἀνακαλυφθεὶς κανὼν: « Αἱ ἐνώσεις αἱ ἐνέχουσαι ἄρτιον ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος ζέουσιν ἐν θερμοκρασίᾳ ἀνωτέρᾳ ἢ αἱ κατὰ ἐν ἄτομον ἀνθρακος πλουσιώτεραι ἐνώσεις αἱ ἐνέχουσαι περιττὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος ».

Οὕτω ἐν τῇ σειρᾷ τῶν λιπαρῶν ὀξέων ἔχομεν τὴν ἐξῆς σειρὰν

<i>Λιπαρὰ ὀξέα</i>	<i>Σημεῖον τήξεως</i> t(T-273)
Ἄξι κανονικὸν C H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	+ 9°
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	+ 17.5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	- 22
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	- 7.9
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	- 58.5
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	- 1.5
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	- 10.5

<sup>1)</sup> R. Pictet, Comptes rendus 78, 856 (1879).

<sup>2)</sup> Bayer, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1286 (1877).

## Αιπαρά όξεία

## Σημείον τήξεως

t (T-273)

*Όξύ κανονικόν	$C_8H_{16}O_2$	. . . . .	+ 16.5	
	$C_9H_{18}O_2$	. . . . .	+ 12.5	
	$C_{10}H_{20}O_2$	. . . . .	+ 31.3	
	$C_{11}H_{22}O_2$	. . . . .	+ 28.5	
	$C_{12}H_{24}O_2$	. . . . .	+ 43.6	
	$C_{13}H_{26}O_2$	. . . . .	+ 40.5	
	$C_{14}H_{28}O_2$	. . . . .	53.8	
	$C_{15}H_{30}O_2$	. . . . .	51	
	$C_{16}H_{32}O_2$	. . . . .	62	
	$C_{17}H_{34}O_2$	. . . . .	59.8	
	$C_{18}H_{36}O_2$	. . . . .	69.2	
	$C_{19}H_{38}O_2$	. . . . .	66.5	
	$C_{20}H_{40}O_2$	. . . . .	77	
	$C_{21}H_{42}O_2$	. . . . .	84	} <sup>1)</sup>
	$C_{22}H_{44}O_2$	. . . . .	76	
	$C_{23}H_{46}O_2$	. . . . .	85-90	
	$C_{26}H_{52}O_2$	. . . . .	78-79	
	$C_{30}H_{60}O_2$	. . . . .	91	
	$C_{84}H_{88}O_2$	. . . . .	69-70	

Ό κανών του Bayer δύναται ακριβέστερον να εκφρασθῆ ὡς ἑξῆς: « Ἐάν ἐπὶ συστήματος συντεταγμένων φέρωμεν ἐπὶ τοῦ ἑνὸς ἄξονος τὰ σημεῖα τήξεως καὶ ἐπὶ τοῦ ἑτέρου τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων ἄνθρακος τῶν ἐν μορίῳ ἐνεχομένων, ἢ γραφομένη κυμπύλη εἶνε κυματοειδής· τὰ μέγιστα κατέχουσιν αἱ ἐνώσεις αἱ ἐνέχουσα ἄρτιον ἀριθμὸν ἄνθρακος καὶ τὰ ἐλάχιστα αἱ περιττὸν ἀριθμὸν ἐνέχουσαι ».

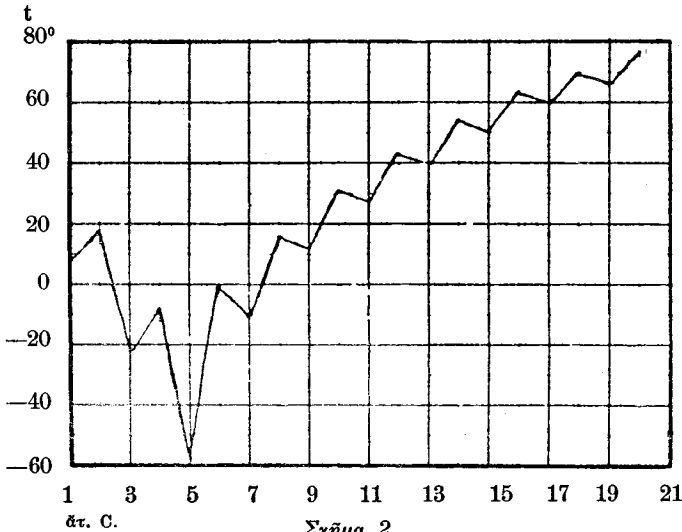
Εἰς τὸν κανόνα τοῦτον δεόν να προστεθῆ ὅτι « ἡ προσθήκη ἐκάστης ομάδος  $CH_2$  ἔχει πολὺ μικροτέραν ἐπίδρασιν καθ' ὅσον ἀνερχόμεθα ἐν τῇ ὁμολόγῳ σειρᾷ ». Ὅθεν δυνάμεθα να παραστήσωμεν

<sup>1)</sup> Τὸ σημεῖον τήξεως τῶν ὀξέων τούτων δὲν ἔχει προσδιορισθῆ μετ' ἀκριβείας.

τὴν διαφορὰν μεταξὺ ἑνὸς ὁμολόγου ἐνέχοντος ἄρτιον (ἢ περιττὸν) ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος καὶ τοῦ ἀμέσως ἐπομένου ἐνέχοντος ὁμοίως ἄρτιον (ἢ περιττὸν) ἀριθμὸν ἀτόμων δι' ἐξισώσεως τῆς μορφῆς

$$\Delta n = \frac{A}{n-1}$$

ἔνθα  $n$  ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων ἄνθρακος καὶ  $A$  σταθερὰ τις ἐν τῇ ὁμολόγῳ σειρᾷ, διάφορον ἔχουσα τιμὴν διὰ τὰ περιττὰ μέλη τῆς σειρᾶς ἢ διὰ τὰ ἄρτια.



Σχῆμα 2.

Οὕτω ἐν τῇ ὁμολόγῳ σειρᾷ τῶν λιπαρῶν ὀξέων ἔχομεν:

α) ὀξέα ἐνέχοντα ἄρτιον ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος

Ὄξὺ	Σημεῖον τήξεως	Διαφορὰ	$\Delta n = \frac{126}{n-1}$	Διαφορὰ
$C_9H_{18}O_2$ . . .	+12.5			
$C_{11}H_{22}O_2$ . . .	28.5 . . . .	16.0 . . . .	16.0 . . . .	0.0
$C_{13}H_{26}O_2$ . . .	40.5 . . . .	12.0 . . . .	12.6 . . . .	+0.6
$C_{15}H_{30}O_2$ . . .	51 . . . . .	10.5 . . . .	10.5 . . . .	0.0
$C_{17}H_{34}O_2$ . . .	59.8 . . . .	8.8 . . . . .	9.0 . . . . .	+0.2
$C_{19}H_{38}O_2$ . . .	66.5 . . . .	6.7 . . . . .	7.9 . . . . .	+1.1

## β) δξέα ένέχοντα περιττὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος

Όξὺν	Σημεῖον τήξεως	Διαφορὰ	$\Delta_n = \frac{110}{n-1}$	Διαφορὰ
$C_9H_{16}O_2$ . . .	+16.5			
$C_{10}H_{20}O_2$ . . .	31.3 . . . .	14.8 . . . .	15.7 . . . .	+0.9
$C_{12}H_{24}O_2$ . . .	43.6 . . . .	12.3 . . . .	12.2 . . . .	-0.1
$C_{14}H_{28}O_2$ . . .	53.8 . . . .	10.2 . . . .	10.0 . . . .	-0.2
$C_{16}H_{32}O_2$ . . .	62 . . . .	8.2 . . . .	8.8 . . . .	+0.2
$C_{18}H_{36}O_2$ . . .	69.2 . . . .	7.2 . . . .	7.3 . . . .	+0.1

Ὁ κανὼν τοῦ Bayer ὡς κατέδειξεν ἡμῖν ἡ μελέτη τῶν σημείων τήξεως τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐφαρμόζεται εἰς πάσας σχεδὸν τὰς σειρὰς τῶν ὁμολόγων ἐνώσεων<sup>1)</sup>. Σπάνια εἶνε αἱ ἐξαιρέσεις τοῦ κανόνος τούτου. Ὡς ἔτι παρατηρήσαμεν αἱ κυματώσεις τῶν καμπυλῶν τείνουσι νὰ ἐξαφανισθῶσιν ἐνὸςφ ἀνερχόμεθα ἐν τῇ σειρᾷ. Οὕτω ἐν τῇ ὁμολόγῳ σειρᾷ τῶν κανονικῶν παραφινῶν ἡ καμπύλη εἶνε κυματοειδῆς ἀπὸ τοῦ ὑδρογονάνθρακος  $C_9H_{20}$  μέχρι  $C_{15}H_{32}$  καὶ εἶτα εἶνε κανονικὴ μέχρι τοῦ  $C_{60}H_{122}$ .

Εἶνε δὲ δυνατὸν <sup>2)</sup> νὰ ὑπολογισθῶσι τὰ σημεῖα τήξεως ἀποτελοῦντα τὸ κανονικὸν μέρος τῆς καμπύλης ( $C_{16}H_{34}$ — $C_{60}H_{122}$ ) διὰ τοῦ ἐπομένου ἐμπειρικοῦ τύπου

$$\Delta_n = \frac{85 - 0,01882(n-1)^2}{(n-1)}$$

ἐνθα  $\Delta_n$  ἡ διαφορὰ μεταξὺ τοῦ σημείου τήξεως μέλους τινὸς τῆς σειρᾷς καὶ τοῦ ἀμέσου ἀνωτέρου καὶ  $n$  ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων ἄνθρακος

<sup>1)</sup> *Jungfleisch*, Comptes rendus **62**, 635.— *L. Henry*, Comptes rendus **100**, 943 καὶ **101**, 250. — *B. v. Schneider*, Zeitschr. f. phys. Chemie, **22**, 228 (1897).

<sup>2)</sup> *Τσακαλώτος*, Comptes rendus **143**, 1235 (1906).

ὁ ἐνεχόμενος ἐν τῷ μορίῳ. Ἐν τῷ ἐπομένῳ πίνακι ὑπελογίσθησαν οὕτω αἱ τιμαὶ τῶν σημείων τήξεως τῆς σειρᾶς  $C_{16}H_{34}$ — $C_{60}H_{122}$  καὶ εἰς ταύτας παρενετέθησαν αἱ πειραματικῶς προσδιορισθεῖσαι ὑπὸ Kraft<sup>1)</sup> πλὴν τῆς τοῦ ὑδρογονάνθρακος  $C_{60}H_{122}$  ἥτις προσδιορίσθη ὑπὸ Hell καὶ Hägele<sup>2)</sup>.

Ἵδρογονάνθρακες.

	Σημεῖον τήξεως		
	T (t+273)		
	Ὑπολογισθὲν	παρατηρηθὲν	Διαφορὰ
$C_{16}H_{34}$ . . . . .	291°		
$C_{17}H_{36}$ . . . . .	295,5 . . . . .	296° . . . . .	+0,5
$C_{18}H_{38}$ . . . . .	301 . . . . .	300,7 . . . . .	-0,3
$C_{19}H_{40}$ . . . . .	305 . . . . .	305 . . . . .	-0,0
$C_{20}H_{42}$ . . . . .	309,7 . . . . .	309,2 . . . . .	-0,5
$C_{21}H_{44}$ . . . . .	313,4 . . . . .	313,1 . . . . .	-0,3
$C_{22}H_{46}$ . . . . .	317,4 . . . . .	316,7 . . . . .	-0,7
$C_{23}H_{48}$ . . . . .	320,7 . . . . .	320,2 . . . . .	-0,5
$C_{24}H_{50}$ . . . . .	324,1 . . . . .	323,6 . . . . .	-0,7
. . . . .			
$C_{27}H_{56}$ . . . . .	322,5 . . . . .	322,2 . . . . .	-0,3
. . . . .			
$C_{31}H_{64}$ . . . . .	341,1 . . . . .	342,0 . . . . .	+0,9
$C_{32}H_{66}$ . . . . .	343,5 . . . . .	344,2 . . . . .	+0,7
. . . . .			
$C_{35}H_{72}$ . . . . .	347,7 . . . . .	350,0 . . . . .	+2,3
. . . . .			
$C_{60}H_{122}$ . . . . .	374-375 . . . . .	374,3 . . . . .	-0,0

<sup>1)</sup> Ὡς ἐκ τοῦ πίνακος καταφαίνεται αἱ οὕτω ὑπολογιζόμεναι τιμαὶ

<sup>1)</sup> Berichte d. deutsch ch. Ges **15**, 1702 καὶ ἔξ.

<sup>2)</sup> Berichte d. deutsch. ch. Ges. **22**, 504.



συμφωνοῦσι πρὸς τὰς πειραματικῶς εὐρεθείσας πλὴν τῆς τοῦ ὕδρογονάνθρακος  $C_{35}H_{72}$ .

Οἱ ὕδρογονάνθρακες τῆς σειρᾶς τοῦ αἰθυλενίου ἔχουσι τὸ αὐτὸ σημείον τήξεως περίπου πρὸς τοὺς ὕδρογονάνθρακας τῆς σειρᾶς τοῦ μεθανίου τοὺς κατὰ δύο ἄτομα ἄνθρακος πτωχότερους.

<i>Ὁμάς μεθανίου</i>	<i>t</i>	<i>Ὁμάς αἰθυλενίου</i>	<i>t</i>
$C_{10}H_{22}$ . . . . .	—30—32	$C_{12}H_{24}$ . . . . .	—31,5
$C_{12}H_{26}$ . . . . .	—12	$C_{14}H_{28}$ . . . . .	—12
$C_{14}H_{30}$ . . . . .	+5,5	$C_{16}H_{32}$ . . . . .	+ 4
$C_{16}H_{34}$ . . . . .	+18	$C_{18}H_{36}$ . . . . .	+18

Τὸ σημείον τήξεως τῶν πρωτογενῶν πνευμάτων κεῖται μεταξὺ τοῦ σημείου τήξεως τῶν παραφινῶν καὶ τῶν ὀξέων.

Καὶ ἐν ἄλλαις σειραῖς τὸ σημείον τήξεως ἀκολουθεῖ ὠρισμένους κανόνας. Αἱ παραενώσεις τήκονται γενικῶς ἐν ἀνωτέρᾳ θερμοκρασίᾳ ἢ αἱ μεταενώσεις καὶ ὀρθοενώσεις. Τοῦ κανόνος ὅμως τούτου ὑπάρχουσιν ἔξαιρέσεις <sup>1)</sup>.

Τὰ προϊόντα ἀντικαταστάσεως δι' ἄλατογόνων ἀκολουθοῦσι γενικῶς τὸν ἑξῆς κανόνα· αἱ βρωμιούχοι ἐνώσεις τήκονται ἐν ἀνωτέρᾳ θερμοκρασίᾳ τῶν χλωριούχων, αἱ δὲ νιτροενώσεις ἀνώτερον ἔτι καὶ τῶν βρωμιούχων <sup>2)</sup>.

Ὡς ἐκ τῶν ἀνωτέρω παραδειγμάτων καταφαίνεται τὸ σημείον τήξεως ἀκολουθεῖ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὠρισμένους νόμους. Ἐπιμελεστέρα τοῦ ζητήματος μελέτη καὶ νέοι ἀκριβεῖς προσδιορισμοὶ θὰ ἠδύναντο νὰ καθορίσωσι τοὺς κανόνας τούτους καὶ νὰ διευκρινήσωσιν ἐν πολλοῖς τὴν μοριακὴν σύστασιν τῶν ἐνώσεων. Ὅθεν λίαν δικαίως ὁ Nernst <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> *Beilstein*, Handbuch d. org. Chemie 1886, 1,60.—*Clæson* καὶ *Wallin*, Berichte d. deutsch. ch. Gesel. **12**, (1848).

<sup>2)</sup> *Petersen*, Berichte d. deutsch. ch. Gesel. **7**, 59 (1878)

<sup>3)</sup> *Nernst*, Theoretische Chemie. Stuttgart 1903 σ. 332.

παρατηρεῖ «ὅτι ὁ εὐκόλος καὶ ἀσφαλὴς προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τήξεως, ἡ μεγίστη ἐπίδρασις ἦν ἐξασκεῖ ἐπ' αὐτοῦ ἡ παρουσία ἄλλων ἐνώσεων, αἵτινες (σχεδὸν) πάντοτε ἐπιδρῶσιν ἐπιφέρουσι ταπεινώσιν αὐτοῦ ἔτι δὲ αἱ μεγάλαι μεταβολαὶ ὡς ὑφίσταται ὅταν ἐπέλθῃ καὶ μικρὰ μεταβολὴ ἐν τῷ μορίῳ καθιστῶσιν αὐτὸ ἐν τῶν χαρακτηριστικωτέρων φυσικῶν γνωρισμάτων τῶν σωμάτων ».

Γ'.

## ΣΗΜΕΙΟΝ ΠΗΞΕΩΣ ΚΑΙ ΤΗΞΕΩΣ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΣΕΩΝ

**Ἄρραια διαλύσεις.**— Οἱ νόμοι οἱ διέποντες τὴν τάσιν τοῦ ἀτμοῦ τῶν διαλύσεων ἐπιφέρουσιν ὡς συνέπειαν, ὡς ὑπὸ τοῦ van't Hoff κατέδειχθη, ἀναλόγους νόμους διὰ τὸ σημεῖον πήξεως τῶν ἀραιῶν διαλύσεων<sup>1</sup>:

<sup>1</sup>) Ἐκ τῆς ὑπὸ *Guldberg* (Compt. rend. 70, 1349 [1870]) δοθείσης σχέσεως

$$l \frac{p}{p'} = \frac{Mr}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)$$

ἐνθα  $R=1,991$  καὶ  $p$  καὶ  $p'$  αἱ τάσεις ἀτμοῦ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ τῆς διαλύσεως καὶ  $T$  καὶ  $T'$  τὰ σημεῖα τήξεως αὐτῶν, δύνανται εὐκόλως νὰ συναχθῶσιν οἱ νόμοι οἱ διέποντες τὸ σημεῖον πήξεως τῶν διαλύσεων. Καὶ πράγματι ἐπειδὴ  $p$  καὶ  $p'$  καὶ  $T$  καὶ  $T'$  ὀλίγον ἀλλήλων διαφέρουσιν ἢ ἀνωτέρω ἐξίσωσις λαμβάνει τὴν μορφήν, ἃν θέσωμεν  $T-T'=\Delta$

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{Mr}{RT^2} \cdot \Delta$$

ὅθεν

$$\frac{Mr}{RT^2} \cdot \Delta = \frac{n}{N+n}$$

συμφώνως πρὸς τὰ ἐν σελ. 36 εἰρημένα.

α) τὸ σημεῖον πήξεως τῶν διαλύσεων κεῖται ταπεινότερον τοῦ σημείου πήξεως τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

β) ἡ ταπεινώσις τοῦ σημείου πήξεως διὰ τὸ αὐτὸ σῶμα εἶναι ἀνάλογος τῆς διαλελυμένης ποσότητος, ἐξαιρέσει τῆς περιπτώσεως καθ' ἣν τὰ μόρια τοῦ διαλελυμένου σώματος εὐρίσκονται ἐν διαστάσει ἢ πολυμερισμῷ.

γ) ἐὰν  $M$  εἶνε τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ διαλελυμένου σώματος καὶ  $S$  τὸ βάρος αὐτοῦ τὸ διαλελυμένον εἰς 100 γρ. διαλυτικοῦ μέσου ἡ ταπεινώσις τοῦ σημείου πήξεως  $\Delta$  παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$\Delta = A \frac{S}{M}$$

ἐνθα  $A$  εἶνε σταθερὰ ἐξαρτωμένη ἐκ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, ἥτοι εἶνε ἡ ταπεινώσις ἡ ἐπιφερομένη ὑπὸ ἐνὸς μοριογράμμου σώματός τινος διαλελυμένου εἰς 100 γρ. τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

δ) ἡ σταθερὰ  $A$  ἥτις καλεῖται καὶ μοριακὴ ταπεινώσις δύναται νὰ προσδιορισθῇ διὰ τῆς ἐξισώσεως

$$A = \frac{0,02 T^2}{r}$$

ἐνθα  $T$  ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία τήξεως καὶ  $r$  ἡ λανθάνουσα θερμότης τήξεως.

Ἡ πειραματικὴ ἀπόδειξις τῶν νόμων ὀφείλεται τῶν μὲν δύο πρώτων εἰς τὸν Blagden <sup>1)</sup> ἡ δὲ τοῦ τρίτου, ἡ τοῦ κυριωτέρου, εἰς τὸν Raoult <sup>2)</sup>. Ὁ τέταρτος τῶν νόμων ἀνεκαλύφθη ὑπὸ τοῦ van't Hoff <sup>3)</sup> ὡς συνέπεια τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀραιῶν διαλύσεων.

<sup>1)</sup> *Blagden*. Philosophical Transactions of the Royal Society 78, 271 (1788).—*Ostwald's*, Klassiker der exacten Wissenschaften Ἀρ. 56 (1894).

<sup>2)</sup> *Raoult*, Ann. ch. phys. [5] 28 [6] 11.

<sup>3)</sup> van't Hoff, Zeitschr. physikal. Chem. 1, 481 (1887) καὶ *Ostwald's* Klassiker der exakten Wissenschaften Ἀρ. 110.

Ἐν τῷ ἐπομένῳ δὲ πίνακι ἀναγράφονται διὰ διάφορα διαλυτικά μέσα αἱ τιμαὶ τοῦ *A* αἱ πειραματικῶς εὗρεθεισαι καὶ ταύταις παρατίθενται αἱ διὰ τῆς ἐξισώσεως τοῦ *van't Hoff* ὑπολογισθεῖσαι.

Διαλυτικὸν μέσον	Σημ. τήξεως <i>t</i>	<i>A</i>	
		Παρατηρηθὲν	<i>van't Hoff</i>
Ὑδωρ . . . . .	0 . . . . .	18,5 . . . . .	18,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O . . . . .	8,4 . . . . .	48 . . . . .	50
Ὁξεικὸν ὄξυ . . . . .	17 . . . . .	39 . . . . .	38,5
Βενζέλαιον . . . . .	5,5 . . . . .	51 . . . . .	51
Ναφθαλίνη . . . . .	80,1 . . . . .	70 . . . . .	70
Φαινόλη . . . . .	39 . . . . .	74 . . . . .	78,6
Ἄνιλίνη . . . . .	-5,96 . . . . .	58,7 . . . . .	—
π-Τολουϊδίνη . . . . .	42,1 . . . . .	51 . . . . .	51
Νιτροβενζέλαιον . . . . .	5,3 . . . . .	70 . . . . .	70
Βενζοφαινόνη . . . . .	48,1 . . . . .	98 . . . . .	87

Ὡς ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται τὸ σημεῖον πήξεως τῶν διαλύσεων ἀκολουθεῖ ὠρισμένους νόμους καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ διαλελυμένου σώματος. Ὅθεν δύναται ἡ μεταβολή, ἣν ὑφίσταται τὸ σημεῖον τήξεως διαλυτικοῦ τινος μέσου ὑπὸ οὐσίας ὠρισμένης χημικῆς συνθέσεως, νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς διάγνωσιν τοῦ μοριακοῦ βάρους αὐτῆς <sup>1)</sup>. Δῆλον ὅμως εἶνε ὅτι οἱ ἀνωτέρω νόμοι ἰσχύουσι μόνον κατὰ τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ διαλελυμένη οὐσία δὲν ὑφίσταται μεταβολῆς ἀλλοιούσας τὴν μοριακὴν σύστασιν αὐτὴν ἥτοι μόνον ὅταν τὸ διαλυτικὸν μέσον δὲν ἐπιδρᾷ ἐπιφέρει διάστασιν ἢ πολυμερισμὸν τῶν μορίων τοῦ ἐν διαλύσει εὗρισκομένου σώματος. Κατὰ τὴν περίπτωσιν ὅμως ταύτην δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὸν ἀριθμὸν διαστάσεως τῆς διαλύσεως ἢ τὸν βαθμὸν πολυμερισμοῦ. Ὑποθέσωμεν

<sup>1)</sup> Πρὸς προσδιορισμὸν τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου πήξεως γενικῶς σήμερον χρησιμοποιεῖται ἡ ὑπὸ Raoult τὸ πρῶτον δοθεῖσα καὶ ὑπὸ Beckmann (Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 638 (1881) βραδύτερον ἀπλοποιηθεῖσα συσκευή.

ἐπὶ παραδείγματι ὅτι ἡ ἐν διαλύσει οὐσία σύγκειται ἐκ μορίων δισταμένων  $n$  τὸν ἀριθμὸν καὶ ἐκ μορίων μὴ δισταμένων  $m$  τὸν ἀριθμὸν. Ἐστω δ' ἔτι ὅτι ἕκαστον τῶν  $n$  μορίων σύγκειται ἐκ  $k$  ἰόντων. Θὰ ἔχομεν οὕτω ἐν τῇ διαλύσει  $m + nk$  μόρια, ἐν ᾧ ἂν δὲν συνέβαινε διάστασις θὰ εὗρισκοντο μόνον  $m + n$  μόρια. Ἐπειδὴ δ' αἱ ταπεινώσεις τῶν σημείων πῆξεως εἶνε ἀνάλογοι τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων, ἂν καλέσωμεν  $\Delta$  εὐρ., τὴν ταπεινώσιν τὴν πειραματικῶς εὗρεθεῖσαν καὶ  $\Delta$  θεωρ., τὴν ταπεινώσιν, ἣν θὰ εἴχομεν ἂν δὲν συνέβαινε διάστασις, ἔχομεν

$$\frac{m + nk}{m + n} = \frac{\Delta \text{ εὐρ.}}{\Delta \text{ θεωρ.}}$$

Ἐπειδὴ δὲ βαθμὸς διαστάσεως  $a$  καλεῖται ὁ λόγος τῶν μὴ δισταμένων μορίων πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν δισταμένων καὶ μή:

$$a = \frac{n}{m + n}$$

ἔπεται

$$\frac{\Delta \text{ εὐρ.}}{\Delta \text{ θεωρ.}} = 1 + (k - 1) a$$

ἐπειδὴ δ' αἱ ταπεινώσεις τῶν σημείων πῆξεως εἶνε ἀντιστρόφως ἀνάλογοι τῶν μοριακῶν βαρῶν

$$\frac{M \text{ θεωρ.}}{M \text{ εὐρ.}} = 1 + (k - 1) a$$

ὅθεν

$$a = \frac{M \text{ θεωρ.} - M \text{ εὐρ.}}{M \text{ εὐρ.} (k - 1)}$$

Οὕτω δὲ δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν τιμὴν τοῦ  $a$  γνωρίζον-

τες τὸ μοριακὸν βάρους τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας (M θεωρ.) καὶ προσδιορίζοντες τὸ μοριακὸν βάρους (M εὐρ.) κατὰ τὴν κρυσκοπικὴν μέθοδον. Ἐπίσης πρέπει νὰ εἶνε γνωστὸς ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων εἰς ὃν διασπᾶται ἕκαστον μόνιον τῆς οὐσίας

Ὡς ὑπὸ τοῦ Arrhenius <sup>1)</sup> κατεδείχθη ἡ αὐτὴ τιμὴ τοῦ  $\alpha$  δύναται νὰ προσδιορισθῇ διὰ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος τῆς διαλύσεως. Αἱ κατὰ τὰς δύο μεθόδους εὐρισκόμεναι τιμαὶ τοῦ  $\alpha$  συμφωνοῦσι πρὸς ἀλλήλας. Οὕτω ἐπὶ παραδείγματι αἱ προσδιορισθεῖσαι τιμαὶ τοῦ  $\alpha$  ἐπὶ διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου ἔχουσι:

Πυκνότης (μοριόγραμμα ἐν 1 L)	$\alpha$	
	προσδιορισθὲν διὰ κρυσκοπικῆς μεθόδου	προσδιορισθὲν διὰ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος
0.001 . . . . .	0.98 . . . . .	0.98
0.01 . . . . .	0.91 . . . . .	0.93
0.1 . . . . .	0.84 . . . . .	0.84

Κατὰ τὴν περίπτωσιν δέ, καθ' ἣν ἡ ἐν διαλύσει ἔνωσις εἰς  $\mu$  μέρη πολυμερίζεται, ὁ βαθμὸς πολυμερισμοῦ  $\beta$  δύναται ἀναλόγως νὰ προσδιορισθῇ

$$\beta = \frac{M \text{ εὐρ.} - M \text{ θεωρ.}}{M \text{ εὐρ.}} \cdot \frac{\mu - 1}{\mu}$$

Ἐτέρα περίπτωσις καθ' ἣν ὁ προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τήξεως διαλύσεως τινος δὲν ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας εἶνε ὁ σχηματισμὸς, τῶν ὑπὸ van't Hoff <sup>2)</sup> κληθειῶν στερεῶν διαλύσεων. Διάφοροι οὐσίαι, αἵτινες τὴν αὐτὴν κρυσταλλικὴν μορφήν κατέχουσιν (ἰσόμορφοι οὐσίαι), δύνανται κατὰ δια-

<sup>1)</sup> Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 631 (1887).

<sup>2)</sup> van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 322 (1890).

φόρους ἀναλογίας ὁμοῦ νὰ κρυσταλλωθῶσι καὶ νὰ ποτελέσωσιν ὡς μικτοὶ κρυσταλλοὶ στερεὰς διαλύσεως. Οὕτω ἢ ἐν θειοφαίνῃ διάλυσιν τοῦ βενζελαίου ἐπιφέρει ὡς εὖρομεν <sup>1)</sup> ἀντὶ ταπεινώσεως ἀνύψωσιν τοῦ σημείου πήξεως τῆς θειοφαίνης, διότι ἡ θειοφαίνῃ σχηματίζει μετὰ τοῦ βενζελαίου στερεὰν διάλυσιν.

## II. Πυκναὶ διαλύσεις. (Καμπύλαι τήξεως τῶν δυαδικῶν μιγμάτων).

Αἱ πρῶται συστηματικαὶ ἐργασίαι ἐπὶ τῶν σημείων τήξεως τῶν δυαδικῶν μιγμάτων ὀφείλονται εἰς τοὺς Rudberg <sup>2)</sup> Heintz <sup>3)</sup> καὶ Schaffgotsch <sup>4)</sup>. Ἐκ τῶν ἐργασιῶν τούτων συνήχθη ὅτι καὶ ἐν ταῖς πυκναῖς διαλύσεσι τὸ σημεῖον πήξεως ταπεινοῦται ἀξαναομένης τῆς ποσότητος τοῦ διαλελυμένου σώματος μέχρι οὗ λάβει τιμὴν τινα ἐλαχίστην, ἀφ' ἧς ἄρχεται ἐκ νέου ἀνυψούμενον μέχρι τοῦ σημείου πήξεως τοῦ διαλελυμένου σώματος. Ἐσφαλμένως ὁμως ἐθεωρήθη ὅτι ἡ ἐλαχίστη αὕτη τιμὴ τοῦ σημείου πήξεως ἀντεστοίχει εἰς ὠρισμένην σύνθεσιν, ἀνάλογον πρὸς τὴν τῶν μοριακῶν ἐνώσεων. Ἡ ὑπόθεσις ἐπὶ πολὺν χρόνον ὑπεστηρίχθη μέχρι οὗ ὑπὸ τοῦ Guthrie <sup>5)</sup> κατεδείχθη διὰ τῶν ἐργασιῶν αὐτοῦ ἐπὶ τῶν σημείων τήξεως μιγμάτων μετάλλων τὸ ἐσφαλμένον αὐτῆς· ἐν τούτοις ἕτεροι αὐτοῦ ἐργασίαι ἐπὶ τῶν σημείων πήξεως διαλύσεων ἀλάτων ἤγαγον αὐτὸν ὁμοίως εἰς ἐσφαλμένα συμπεράσματα. Βραδύτερον ὁμως

<sup>1)</sup> Ἴδε κατωτέρω.

<sup>2)</sup> Rudberg, Pogg. Ann. 18, 240 (1830).

<sup>3)</sup> Heintz, Pogg. Ann. 92, 188 (1854).

<sup>4)</sup> Schaffgotsch, Pogg. Ann. 102, 203 (1817).

<sup>5)</sup> Guthrie, Phil. Mag. 49 (4 σειρά) 1, 206, 266 (1875) 1 (5 σειρά) 49 334 446 (1876) καὶ 17 (5 σειρά) 412 (1884).

διὰ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Pfaundler <sup>1)</sup> καὶ τοῦ Offer <sup>2)</sup> κατεδείχθη ὅτι τὰ ὑπὸ τοῦ Guthrie καλούμενα κρυσταλλικά μίγματα δὲν ἀποτελοῦσι χημικὰς μοριακὰς ἐνώσεις, ἀλλ' ὅτι συνίστανται ἐκ μηχανικῶν μιγμάτων πάγου καὶ ἄλατος.

Αἱ κλασσικαὶ ἐργασίαι τοῦ Le Chatelier καὶ τοῦ Roozeboom διευκρίνησαν τελείως τὸ θέμα τοῦτο. Τὸ σημεῖον πήξεως τὸ κατέχον τὴν ἐλαχίστην τιμὴν ἐκλήθη *εὐτήκτον σημεῖον*. Τὸ εὐτήκτον σημεῖον μεταβάλλεται μετὰ τῆς πίεσεως· καὶ πράγματι, κατὰ τὸν νόμον τῶν φάσεων « ὁ ἀριθμὸς τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας ἰσοῦται τῷ ἀριθμῷ τῶν ἀνεξαρτήτων συνιστῶντων σὺν δύο, μείον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν φάσεων ». Ἐν τῇ περιπτώσει τοῦ εὐτήκτου σημείου ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων συνιστῶντων εἶνε δύο καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν φάσεων ἐπίσης δύο, ὅθεν οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας τοῦ συστήματος εἰσὶ δύο καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ θέσις τοῦ εὐτήκτου σημείου ἐπὶ τῆς καμπύλης τήξεως ἔξαρτᾶται ἐκ τῆς πίεσεως. Ἐκ τῆς μεταβολῆς δὲ ταύτης κατάδηλον εἶνε ὅτι ἡ εἰς τὸ εὐτήκτον σημεῖον ἀντιστοιχοῦσα σύνθεσις τῆς διαλύσεως δὲν ἀποτελεῖ χημικὴν ἔνωσιν.

Τὰς καμπύλας τήξεως τῶν δευτερογενῶν μιγμάτων δυνάμεθα νὰ διαιρέσωμεν εἰς τρεῖς κατηγορίας <sup>3)</sup>.

Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ὑπάγονται αἱ καμπύλαι σωμάτων ἅτινα δὲν ἐπιδρῶσιν ἐπ' ἀλλήλων. Αἱ καμπύλαι αὗται σύγκεινται ἐκ δύο κλάδων, οἵτινες κατέρχονται ἀπὸ τοῦ σημείου τήξεως τῶν δύο σωμάτων καὶ συναντῶνται εἷς τι σημεῖον, τὸ εὐτήκτον σημεῖον τῆς καμπύλης.

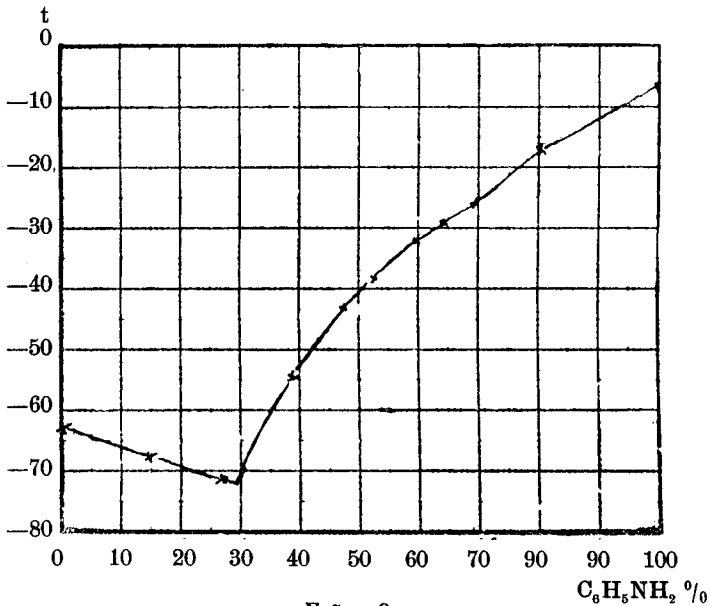
<sup>1)</sup> Pfaundler, Berichte d. deutsch chem. Ges. **10**, 2223.

<sup>2)</sup> Offert, Wien. Akad. **81**, 1058.

<sup>3)</sup> Le Chatelier. Zeitschrift f. physik. Chem. **22**, 250 (1897) Comptes rendus **118**, 350, 415, 638, 709 800 (1894).



Οὕτως ἡ καμπύλη: ἀνιλίνη + χλωροφορμίω, ἦτις ὑπὸ Ph. A. Guye καὶ ἡμῶν ἐμελετήθη, κατέχει τὴν ἐξῆς μορφήν



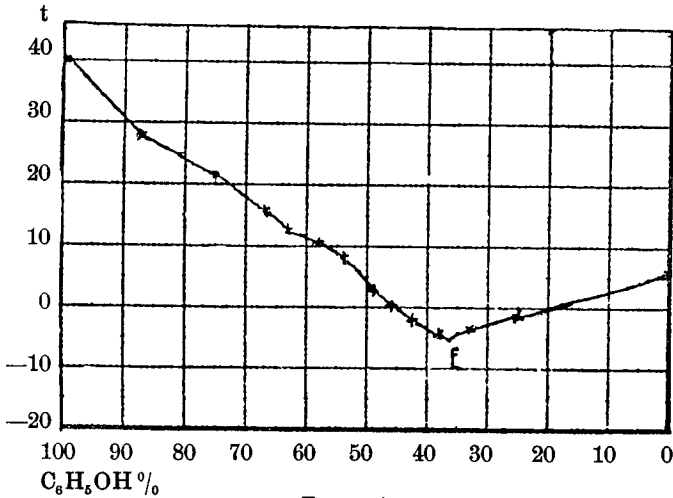
Σχῆμα 3.

Τὰ προσδιορισθέντα σημεῖα τήξεως τῆς καμπύλης ταύτης εὐρέθησαν:

% μοριακὴ πυκνότης εἰς ἀνιλίνη	σημεῖον τήξεως (θερμόμετρον τολουελαίου)	σημεῖον τήξεως διορθ.
100 . . . . .	— 4° . 7 . . . . .	— 6° . 8
89.6 . . . . .	— 15 . 3 . . . . .	— 17 . 1
68.8 . . . . .	— 24 . 7 . . . . .	— 26 . 4
63.6 . . . . .	— 27 . 8 . . . . .	— 29 . 7
59.5 . . . . .	— 30 . 2 . . . . .	— 32 . 1
52.4 . . . . .	— 36 . 5 . . . . .	— 38 . 4
46.8 . . . . .	— 41 . 3 . . . . .	— 43 . 3
38.7 . . . . .	— 53 . 0 . . . . .	— 54 . 7
26.2 . . . . .	— 69 . 8 . . . . .	— 71 . 0
15.0 . . . . .	— 66 . 3 . . . . .	— 67 . 6
0 (100% χλωροφόρμιον)	— 61 . 6 . . . . .	— 63 . 0

Τὸ εὐκτηκτον σημεῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν μοριακὴν πυκνότητα 70 % ἀνιλίνης.

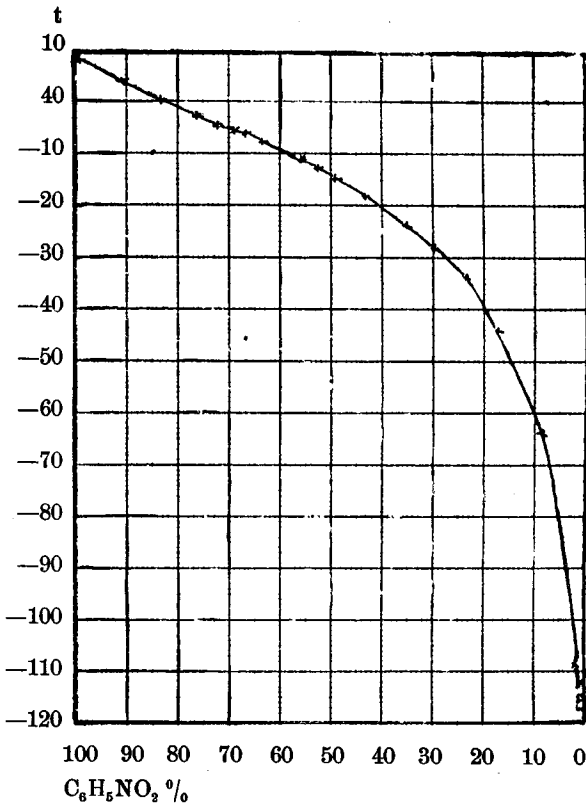
Ἐπίσης ἡ καμπύλη: φαινόλη + βενζελαίω, ἧς προσδιωρίσαμεν τὰ σημεῖα τήξεως, ἔχει ἀνάλογον μορφήν



Σχῆμα 4.

$\%$ μοριακὴ πυκνότης εἰς φαινόλην	σημεῖον τήξεως (θερμόμετρον ὕδραργύρου)
100 . . . . .	39° .5
86.9 . . . . .	28 .3
75.3 . . . . .	21 .6
66.9 . . . . .	16 .0
63.5 . . . . .	13 .5
58.0 . . . . .	11 .0
54.7 . . . . .	7 .7
50.1 . . . . .	3° .6
48.8 . . . . .	2 .7
46.3 . . . . .	0 .0
42.9 . . . . .	-1 .8
37.7 . . . . .	-4 .5
31.8 . . . . .	-1 .5
0 (100% βενζέλαιον) . . . . .	+5 .4

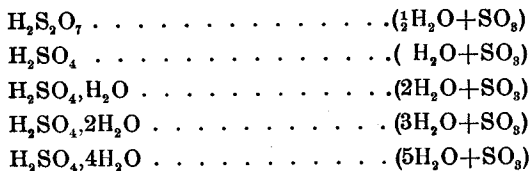
Τὸ εὐτηκτον σημεῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν μοριακὴν πυκνότητα 43 % φαινόλης. Τὸ εὐτηκτον σημεῖον εἰς τὰ δύο ταῦτα παραδείγματα κεῖται πλησίον τοῦ μέσου τῆς καμπύλης, τοῦναντίον δὲ τὸ εὐτηκτον σημεῖον κεῖται παρὰ τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ἐν ταπεινοτέρῃ θερμοκρασίᾳ τηχομένου συνιστῶντος, ἂν ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν σημείων ζέσεως τῶν δύο συνιστῶντων εἶνε μεγάλη. Οὕτω ἐν τῇ καμπύλῃ (σχῆμα 3) νιτροβενζέλαιον + αἰθέρι τὸ εὐτηκτον σημεῖον κεῖται εἰς τὸ ἄκρον τῆς καμπύλης παρὰ τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ αἰθέρος:



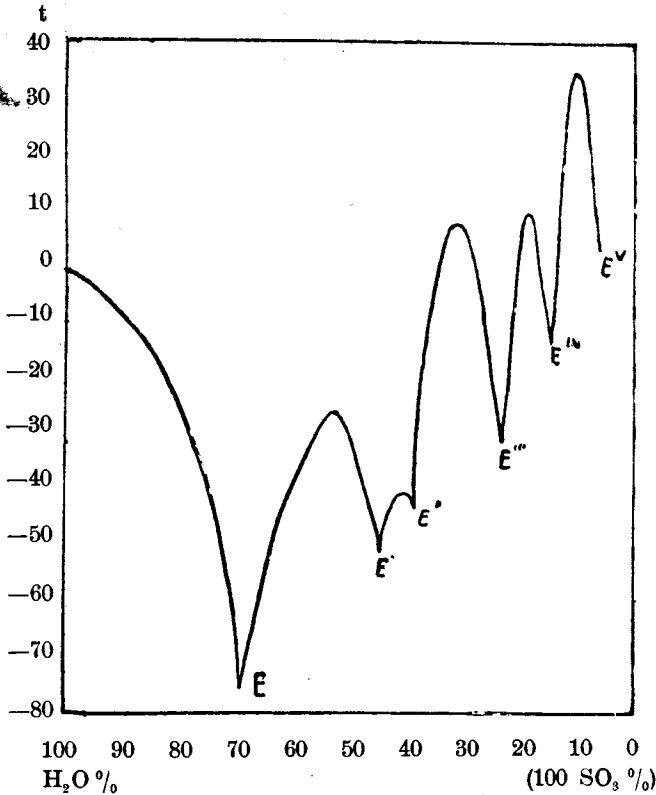
Σχῆμα 5.

<i>%</i> μοριακή πυκνότης εἰς $C_6H_5NO_2$	σημείον τήξεως (μὴ διορθωθὲν) θερμόμετρον ἰσοπεντανίου
100— . . . . .	+ 8.8 (διορθ. + 5,2)
91.0 . . . . .	+ 4.1
83.6 . . . . .	+ 1.1
77.2 . . . . .	— 2.0
72.0 . . . . .	— 3.0
69.4 . . . . .	— 5.2
66.8 . . . . .	— 5.3
63.2 . . . . .	— 7.3
59.5 . . . . .	— 9.2
56.2 . . . . .	— 10.5
53.3 . . . . .	— 12.6
50.6 . . . . .	— 13.8
44.0 . . . . .	— 18.0
34.1 . . . . .	— 23.7
29.3 . . . . .	— 28.0
23.7 . . . . .	— 32.8
17.1 . . . . .	— 43.1
8.7 . . . . .	— 63.5
2.2 . . . . .	— 109.4
0.8 . . . . .	— 111.0
.0 (100% αἰθήρ) . . . . .	— 110.2

Εἰς τὴν δευτέραν κατηγορίαν ὑπάγονται αἱ καμπύλαι τῶν σωμάτων, ἅτινα σχηματίζουσιν ἐνώσεις διὰ προσθήκης (μοριακὰς ἐνώσεις). Αἱ καμπύλαι αὗται σύγκεινται ἐκ τόσων μερῶν ὅσαι εἶνε αἱ παραγόμεναι μοριακαὶ ἐνώσεις. Ἐκαστον μέγιστον τῆς καμπύλης ἀντιστοιχεῖ εἰς μοριακὴν ἔνωσιν. Οὕτω ἡ μελέτη τῆς καμπύλης τοῦ  $SO_3 + \text{ὔδατι}$  δίδει τὰς ἐξῆς ἐνώσεις



άντιστοιχούσας εις τὰ 5 μέγιστα  $\bar{\alpha}$  παρουσιάζει ἡ καμπύλη <sup>1)</sup>).



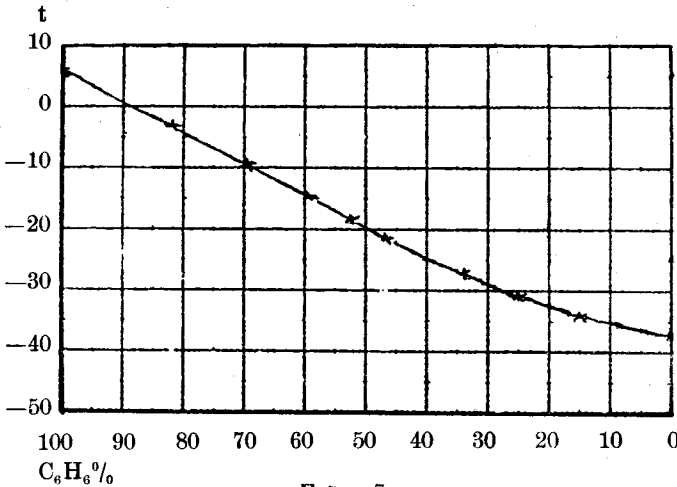
Σχήμα 6.

Εἰς τὴν τρίτην κατηγορίαν ὑπάγονται τὰ σώματα ἅτινα σχηματίζουσιν ἰσομόρφους κρυστάλλους κατὰ πάσας τὰς ἀναλογίας, (στερεαί

<sup>1)</sup> Ἡ καμπύλη SO<sub>2</sub> + ὕδωρ συνετάχθη ὑπὸ Meyerhoffer κατόπιν τῶν προσδιορισμῶν τῶν Pfaundler καὶ Schnegg (Wiener 71, 351, 1875), Pickering (Ch. S. 57, 441, 1890) Thilo (Chemiker Zeitung 16, 1688, 1892), Pictet (Comptes rendus 119, 645, 1894) Biron (Russ. 31 517, 1899) καὶ Knietsch (Berichte 34, 4100, 1901).

διαλύσεις). Αἱ καμπύλαι αὐται σύγκεινται ἐξ ἑνὸς μόνου κλάδου συνδέοντος τὰ σημεῖα τήξεως τῶν δύο συνιστῶντων σωμάτων.

Τοιαύτην καμπύλην παρέχει ἡμῖν ἡ μελέτη τῶν σημείων τήξεως τοῦ μίγματος βενζέλαιον + θειοφαίνη:



Σχήμα 7.

% Μοριακὴ πυκνότης εἰς βενζέλαιον	Σημεῖον τήξεως		
	διορθ.	Μὴ διορθ.	
100 . . . . .	+ 5.4	} θερμοόμετρον ὕδαργυρου	
81.9 . . . . .	- 2.5		
69.4 . . . . .	- 8.7		
60.2 . . . . .	-13.8		
53.1 . . . . .	-17.4		
47.5 . . . . .	-20.8		
34.1 . . . . .	-26.6	-24.7	} θερμοόμετρον τολουελαίου
25.5 . . . . .	-30.0	-28.1	
14.7 . . . . .	-32.7	-30.8	
0 (100% θειοφαίνη) . . .	-37.1	-35.2	

Ὡς δὲ κατέδειξαν αἱ μελέται τοῦ Beckmann καὶ Eykmann πράγματι τὸ βενζέλαιον καὶ ἡ θειοφαίνη σχηματίζουν στερεὰν διάλυσιν.

## ΤΟΥ ΑΥΤΟΥ

---

Αἱ ἄζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι. (Διατριβὴ ἐπὶ διδασκαλίᾳ).  
*Ἐν Ἀθήναις, τύποις Π. Δ. Σακελλαρίου, 1904.*

Sur le point de fusion des hydrocarbures homologues du méthane. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Paris, 1906.*

Sur la variation des tensions de vapeur en fonction de la température et la détermination des constantes ébullioscopiques (ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ κ. G. Baume). *Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Paris, 1907.*

Application de la loi de Trouton à la détermination des élévations moléculaires de points d'ébullition des dissolutions. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Paris, 1907.*

Tables numériques et logarithmiques à l'usage des chimistes (ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ κ. E. Mettler). *Paris, Gauthier Villars, éditeur, 1907.*

Sur la détermination exacte de l'eau de cristallisation (ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ καθηγητοῦ Ph. A. Guye) Ἀνακρίνωσις ἐν τῷ 90<sup>o</sup> συνεδρίῳ τῶν Ἑλβετῶν φυσιοδιφῶν. *Archives des Sciences physiques et naturelles. Genève, 1907.*

---

Τιμᾶται δραχ. . . . . 2.