

M. Wolfke i S. Ziemecki.

Sur les propriétés optiques du nitrobenzène liquide au voisinage de son point de transformation.

O własnościach optycznych nitrobenzolu w okolicy jego punktu przemiany.

Streszczenie.

Autorowie dokonali pomiarów współczynnika załamania i badali widmo Ramanowskie w okolicy punktu przemiany ciekłego nitrobenzolu. Współczynnik załamania, jak wykazały pomiary dokonane trzema różnymi metodami, jest funkcją ciągłą temperatury. Nie dostrzeżono też żadnych zmian w widmie Ramanowskim. Refrakcja molekularna, natomiast, (obliczona na podstawie cyfr J. Mazura) ujawnia wybitną nieciągłość. Autorowie wnioskują o zmianie struktury drobiny nitrobenzolu. Ciągłość współczynnika załamania w dziedzinie nieciągłości stałej dielektrycznej, na pierwszy rzut oka paradoksalna, wiąże się z faktem, że nitrobenzol należy do cieczy wybitnie dwubiegunowych (dipolowych).

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dn. 17 lutego 1932.

M. Wolfke et J. Mazur¹⁾ ont trouvé un point de transformation dans le nitrobenzène liquide au $9,5^{\circ} C$, qui se manifeste, entre autres, par une discontinuité de la constante diélectrique, de la densité et de la polarisation diélectrique. La constante diélectrique, par exemple, égale à 38,15 à la température de $9,6^{\circ} C$, baisse rapidement jusqu'à la valeur 11,82 à $7,7^{\circ} C$.

¹⁾ Les différents travaux de ces auteurs ont été récemment résumés dans Zeitschr. f. Physik, 74, 110—126, 1932.

Il était naturel de vouloir élucider, si les propriétés optiques du même corps variaient d'une manière analogue dans cette région de température. C'est à cette étude que nous avons consacré le travail présent.

I. Mesures de l'indice de réfraction.

Nous avons employé successivement trois méthodes différentes. Tout d'abord nous avons eu recours à la méthode du prisme creux (minimum de déviation). Le domaine de discontinuité étant facilement accessible, nous avons obtenu les températures basses tout simplement en utilisant une salle de cours non chauffée pendant quelques jours (les expériences furent exécutées au mois de janvier). Les premières mesures à une température de 6–7°C étant terminées, on chauffait les poêles, la température montait lentement, en augmentant d'environ d'un degré par heure; de temps en temps on mesurait alors l'indice. Remarquons que dans toutes les expériences ci-dessous on employait toujours du nitrobenzène d'une pureté très grande, préparé spécialement par M. le Dr. M a z u r¹⁾. Le nitrobenzène était enfermé dans des ampoules de verre jaune-foncé, contenant par dessus le liquide de l'azote pur. Les ampoules ne furent ouvertes qu'au commencement d'une série d'expériences. Notons toutefois qu'en employant une préparation de S c h e r r i n g - K a h l b a u m, qualifiée comme provenant du benzène cristallisé, nous avons trouvé le même indice de réfraction, qu'avec la préparation du Dr. M a z u r.

Les premières mesures exécutées par la méthode du prisme montrèrent qu'il n'y a point de saut dans la valeur de l'indice de réfraction lorsqu'on traverse le domaine de discontinuité électrique. Restaient pourtant quelques doutes sur l'exactitude des nombres obtenus. Tout d'abord le thermomètre n'était qu'approché du prisme et non plongé dans le liquide. Puis il y avait à craindre une surfusion du liquide, qui fut laissé dans la salle pour la nuit et ainsi refroidi lentement jusqu'à la température de la salle; ajoutons que le liquide ne pouvait être agité dans le prisme. On crut devoir recommencer les mesures en employant une méthode permettant d'éviter tout doute sur la température et l'état du liquide. On songea alors à la méthode de T e r q u e m et T r a n n i n²⁾, qui est une méthode de réflexion totale. Dans cette méthode on plonge dans une cuve, contenant le liquide étudié, deux plaques parallèles séparées par une couche mince de l'air (fig. 1). On observe

¹⁾ J. M a z u r. Comp. Rend. de la Soc. Polon. de Phys. V, 192, 1930/31.

²⁾ T e r q u e m et T r a n n i n, Journ. de Phys., IV, 232, 1875.

avec la lunette d'un spectromètre la lumière passant par le système des plaques, puis en tournant AB autour d'un axe vertical on mesure facilement le double angle limite.

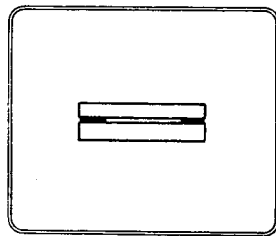


Fig. 1.

Pour éviter toute possibilité de surfusion, on solidifiait d'abord le nitrobenzène (temp. $5^{\circ},8$ C), puis on faisait les mesures de l'indice de réfraction à température montante. On se servait comme précédemment d'une salle de laboratoire suffisamment refroidie. Un agitateur nickelé permettait d'entretenir une température uniforme dans toute la masse du liquide; cette masse était relativement considérable, le volume de la cuve étant d'environ 180 cm³. Un thermomètre, plongé dans le liquide, mesurait directement la température. Pendant les 5—6 minutes, que durait une mesure, la température augmentait ordinairement de $0^{\circ},2$ C. La table ci-dessous contient les résultats des mesures faites par les deux méthodes. Ajoutons, que dans la méthode du prisme nous avons utilisé les quatre lignes d'hélium 6678, 5876, 5016, 4471 Å. Nous avons obtenu pour toutes ces radiations la même marche du phénomène. Nous nous bornons à donner ici les nombres concernant la ligne jaune d'hélium.

Table I. Indice de réfraction du nitrobenzène pour la ligne 5876 d'hélium.

Température	n par la méthode du prisme	n par la méthode de Terquem
6,4° C	1.5589	—
6,8	1.5587	—
7,0	1.5586	1.5585
7,5	1.5581	—
8,3	1.5577	—
9,0	1.5576	—
10,1	1.5570	1.5573
13,2	1.5559	—
15	—	1.5549
16,7	—	1.5541
19	1.5530	—

Nous n'avions à notre disposition qu'un spectromètre donnant $1'$; il en résultait que dans les mesures de l'indice nous ne pouvions obtenir

que quatre décimales, l'erreur de mesure comportant quelques unités de la dernière décimale. La comparaison des nombres (table I), obtenus par les deux méthodes à températures identiques, prouve la concordance des valeurs dans les limites des erreurs de mesure. Ajoutons aussi que nos nombres concordent bien avec ceux de Feussner¹⁾ et que la variation de l'indice est bien représentée par une ligne droite.

Pour pouvoir néanmoins pousser de précision plus loin et obtenir les quatre décimales exactes, nous avons eu recours au réfractomètre de Pulfrich que nous avons employé comme instrument différentiel utilisant la vis micrométrique, dont ces instruments sont pourvus. Notre réfractomètre, provenant des usines de Zeiss, était pourvu d'un arrangement permettant de régler la température à $0,1^{\circ}\text{C}$ près par la circulation de l'eau froide²⁾. C'est par cette méthode que nous avons observé le changement de l'indice de réfraction entre $6,6^{\circ}$ et $14,6^{\circ}\text{C}$ pour 17 tem-

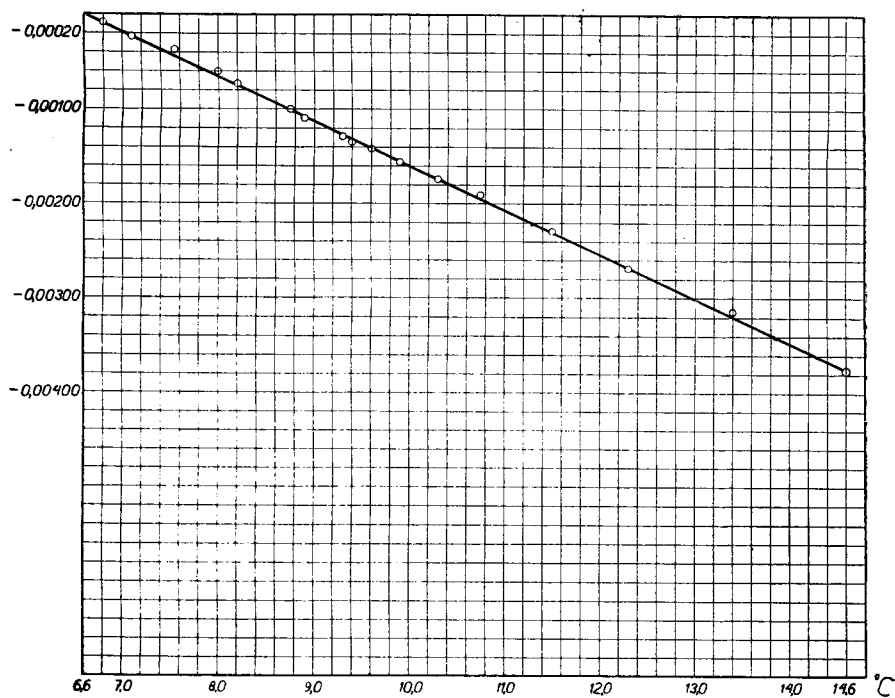


Fig. 2.

¹⁾ K. Feussner, Zeitschr. f. Phys., 45, 689, 1927.

²⁾ On trouvera la description détaillée de ce dispositif dans la brochure de la Maison Carl Zeiss „Beschreibung und Anweisung zum Gebrauche des Refraktometers nach Pulfrich“.

pératures différentes. Le résultat de cette recherche est représenté par le graphique de la fig. 2.

Les écarts d'une ligne droite ne surpassent point les erreurs expérimentales. Nous pouvons bien affirmer, que s'il y avait une discontinuité dans la variation de l'indice de réfraction, elle serait moindre que 1/10 du coefficient thermique de l'indice. Notons que pour l'intervalle considéré (6,6°—14,6°C) nous obtenons $\frac{dn}{dt} = -0,00047$, qui diffère peu de la valeur $-0,00045$, donnée par F e u s s e r pour l'intervalle 20—27°C.

II. Réfraction moléculaire.

En adoptant pour la valeur de l'indice de réfraction à 6,6°C le nombre 1,5588, provenant de la mesure faite par la méthode de T e r q u e m et en utilisant les données obtenues par le réfractomètre Pulfrich, nous avons pu calculer les valeurs de la réfraction moléculaire $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D}$, al densité du nitrobenzène ayant pu être tirée des mesures de J. M a z u r¹⁾.

On voit bien (fig. 3) que la courbe donnant la marche de la réfraction moléculaire présente une discontinuité nette au point de transformation à 9,5°C.

III. Effet Raman.

Pour l'étude de l'effet R a m a n nous avons modifié l'appareil construit antérieurement par un de nous²⁾. Nous nous bornons ici à une description sommaire de l'arrangement expérimental. Le liquide étudié était

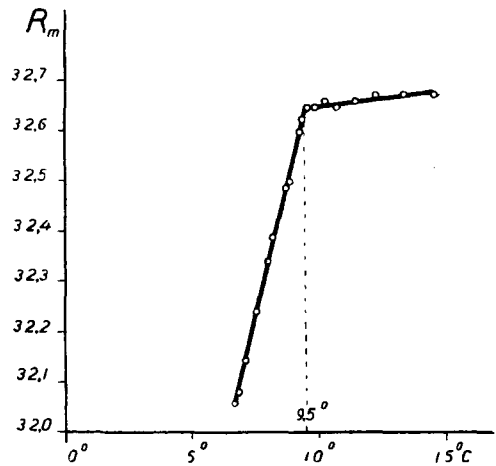


Fig. 3.

contenu dans un tube A de forme appropriée, plongé dans une cuve vitrée, contenant environ 5 litres d'eau (fig. 4). Pendant une expérience on maintenait une température constante en faisant circuler l'eau du

¹⁾ J. M a z u r, C. R. Soc. Pol. Phys., V, 181, 1931.

²⁾ S. Z i e m e c k i, Bull. de l'Acad. Pol., ser. A, 1930, p. 309.

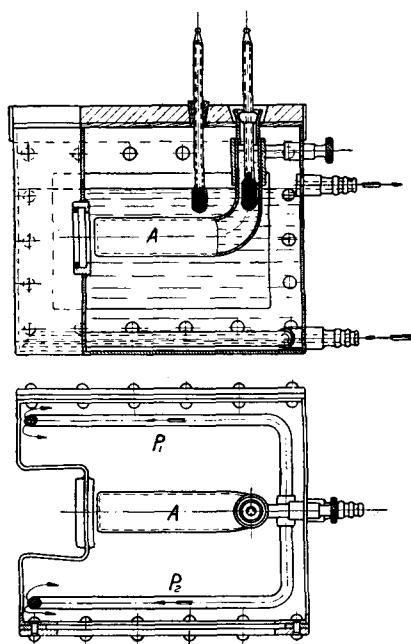


Fig. 4.

conduit de la ville et en intercalant sur le trajet de l'eau un serpentin métallique plongé dans un grand récipient d'eau (parfois c'était un tonneau contenant 100 litres d'eau); on entretenait dans le récipient une température constante en y mettant de temps en temps des morceaux de glace. On laissait entrer l'eau dans la cuve par une bifurcation (fig. 4, P_1 et P_2); les deux courants d'eau frappaient les parois, puis se rejoignaient en sortant par un tube unique central situé dans la partie supérieure de la cuve. Grâce à cet arrangement on put se passer d'un agitateur spécial. Ayant soin de régler convenablement la vitesse du courant d'eau on maintenait la température à peu près constante pendant des heures, les oscillations ne dépassant que quelques dixièmes du degré.

Au point de vue de la luminosité le dispositif employé est inférieur au dispositif de Wood, utilisé généralement dans les mesures de l'effet Raman. Mais l'emploi du dispositif de Wood, où le tube à liquide est proche de la lampe à mercure, comporte une trop grande incertitude sur la température pour pouvoir être utilisé dans un cas où le saut brusque de la constante diélectrique se produit dans un interval de moins de deux degrés. Il était évident que nous ne pouvions espérer d'obtenir un spectre bien riche en lignes. D'autant plus nous avons pris un soin spécial pour pouvoir déterminer exactement la position de chaque ligne. Dans ce but nous avons employé comme spectre de comparaison le spectre bleu d'argon, présentant des lignes nombreuses et bien nettes dans la partie du spectre étudiée. On calculait les $1/\lambda^2$ pour faire l'interpolation, ce qui assure une grande exactitude. Ajoutons, qu'on employait un spectrographe de C. Leiss (petit modèle A) et qu'on se servait des plaques Ilford Golden Iso-Zenith (H. and D. 1400), qu'on a trouvé bien supérieures à toutes autres.

Dans ces conditions là nous avons obtenu pour le nitrobenzène à la température de $60,4\text{ C}$ 13 lignes Raman dans la partie bleue et et bleu verte du spectre. Le temps d'exposition était 1 h. 30 m, la largeur de la fente du spectrographe — 0,04 mm. Immédiatement après on éleva

la température jusqu'à 15°C et on obtint pour la durée d'exposition d'une heure un spectre contenant 11 lignes, occupant exactement les mêmes places et ayant les mêmes intensités relatives, que les lignes obtenues antérieurement à la temp. de 6.4° C. Les deux lignes qui manquaient (21 685 et 21 455, voir le tableau II), étaient à peine perceptibles sur le cliché obtenu à température basse et il était évident qu'on les obtiendrait à température élevée en prolongeant le temps de poses. Il nous a paru inutile de reprendre la question directement, puisque nous avons trouvé toutes les 13 lignes parmi celles qui furent mesurées dans le nitrobenzène par A. Dadiou et K. W. F. Kohlrausch¹⁾ à une température d'environ de 20°C²⁾. Dans la table II nous avons assemblé nos valeurs et celles de Dadiou et Kohlrausch.

Table II. Lignes de Raman du nitrobenzène dans la partie bleue et bleue-verte du spectre.

Dadiou et Kohlrausch (20 ± 3) °C		Wolfke et Ziemecki 6,4 °C		Dadiou et Kohlrausch (20 ± 3) °C		Wolfke et Ziemecki 6,4 °C	
1/λ cm ⁻¹	Intens.	1/λ cm ⁻¹	Intens.	1/λ cm ⁻¹	Intens.	1/λ cm ⁻¹	Intens.
22 754	00	—	—	21 593	7	21 587	10
22 517	00	—	—	21 529	0	—	—
22 345	1	22 320	2	21 470	00	21 455	1/2 très faible
22 269	0	—	—	21 416	2	21 408	2
22 153	1/2	22 127	1	21 355	4	21 346	5
22 093	2	22 075	2	19 895	1/2	19 844	1 très large
21 941	3	21 927	4				
21 839	3 large	21 823	3				
21 782	1	21 766	1				
21 700	1/2	21 685	1/2 très faible				
21 657	1	21 644	2				

1) A. Dadiou et K. W. F. Kohlrausch : Monatshefte f. Chemie, 52, 379, 1929.

2) Dans le mémoire cité la température n'est pas donnée explicitement. Nous tenons à remercier Mr. le Prof. Kohlrausch, qui a eu l'obligeance de nous faire part, que dans ses expériences il entretenait une température de (20 ± 3)°C.

On remarquera facilement que les différences entre les nombres de D a d i e u et K o h l r a u s c h et les nôtres sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales; l'évaluation des intensités est semblable. Les lignes 22 754, 22 517, 22 269, 21 529, qui n'ont pas apparu sur notre cliché, comptent parmi les plus faibles, qu'ont trouvées les auteurs cités. Ils n'est pas étonnant que ces lignes n'aient pas apparu dans nos conditions expérimentales.

Tout compte fait, le spectre R a m a n ne varie pas dans le domaine de transformation du nitrobenzène, au moins en ce qui concerne ses caractères généraux.

IV. Discussion des résultats obtenus.

Il pourrait paraître paradoxal au premier regard, qu'on ait trouvé une continuité parfaite de l'indice de réfraction dans un domaine où il y a un saut brusque de la constante diélectrique, celle-ci diminuant rapidement de 68 % de sa valeur. Il importe pourtant de remarquer, que pour les liquides dipôles, auxquels appartient le nitrobenzène, il n'existe pas de relation directe entre la valeur de la constante diélectrique et l'indice de réfraction. Mentionnons enfin que des faits analogues jusqu'à un certain point ont été signalés par G. K u ě r a et C. F o r c h¹⁾. Ces auteurs ont trouvé par exemple, que l'indice de réfraction de l'alcool méthylique variait très peu dans le domaine de 0° à - 64°C, quoique la valeur de la constante diélectrique de ce corps augmente de 35 (0° C) à 58 (-100° C).

La discontinuité de la réfraction moléculaire, liée évidemment à la discontinuité de la densité du nitrobenzène, semble confirmer qu'on a affaire là à une transformation moléculaire de ce corps. La petite valeur de la chaleur de transformation (0,14 cal/gr), obtenue par W o l f k e et M a z u r d'après les courbes d'échauffement, montre en tout cas, que cette transformation n'est pas accompagnée de changements profonds dans la structure de la molécule. Ce qu'explique l'invariabilité du spectre R a m a n. Ajoutons que dans le cas d'éther éthylique liquide R. B ä r²⁾ n'a pu de même découvrir un changement de l'effet R a m a n aux environs des points de transformation.

Il mérite d'être remarqué, que G. W. S t e w a r t¹⁾ a trouvé récemment des discontinuités de la diffraction des rayons X pour le nitrobenzène et pour l'éther éthylique au voisinage du point de transformation. Les changements ont été trouvés par S t e w a r t bien plus notables dans

¹⁾ G. K u ě r a et C. F o r c h, *Physik. Ztschr.*, 132, 1902.

²⁾ R. B ä r, *Helvetica Physica Acta*, IV, 366, 1931.

le cas d'éther, que dans le cas du nitrobenzène. Nous nous proposons d'étudier prochainement la réfraction de l'éther éthylique au delà de $-100^{\circ}C$, où elle n'a pas encore été étudiée jusqu'à présent.

V. R é s u m é.

I. Nous avons mesuré l'indice de réfraction du nitrobenzène liquide dans l'intervalle de $6^{\circ}.4-19^{\circ}C$ par trois méthodes différentes et avons constaté qu'il restait absolument continu, malgré le changement énorme subi dans ce domaine par la constante diélectrique.

II. Nous avons constaté une discontinuité de la réfraction moléculaire à $9,5^{\circ}C$ et nous l'avons interprétée comme causée par le changement de la structure moléculaire.

III. Nous avons trouvé, que le spectre R a m a n ne subissait aucun changement perceptible, lorsqu'on passait par le point de transformation.

Ce travail a été subventionné partiellement par la F o n d a t i o n M i a n o w s k i.

Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 17 février 1932.

1) G. W. S t e w a r t Physical Review, 39, 176, 1932.