

*Józef Mazur.*

## Zależność gęstości dwusiarczku węgla i nitrobenzolu od temperatury.

*Sur la variation avec la température de la densité du sulfure de carbone  
et de la nitrobenzine.*

### S o m m a i r e.

Comme continuation de mes travaux précédents sur la nitrobenzine et le sulfure de carbone effectuées dans le I-er Laboratoire de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie<sup>1)</sup>, j'ai entrepris une recherche sur la variation de la densité de ces substances avec la température, en appliquant la méthode de MM. H. Kamerlingh Onnes et I. D. A. Boks<sup>2)</sup>.

Les mesures de la densité tant de la nitrobenzine que du sulfure de carbone ont été le sujet de recherches de nombreux physiciens et chimistes<sup>3)</sup>, cependant s'agissait-il, le plus souvent, de déterminer la densité à une température donnée pour des buts de laboratoire; d'autre part la pureté des préparations employées n'était pas toujours suffisante.

La nitrobenzine dont je me servais (obtenue du benzène cristallin) et le sulfure de carbone „pro analysi“ ont été soumis à une purification chimique très soignée d'après les méthodes les plus récentes citées dans les publications antérieures<sup>4)</sup>.

La nitrobenzine, produit définitif, à été recueillie dans des ampoules en verre brun foncé qu'on scellaît au chalumeau et qu'on conservait dans l'obscurité dans un endroit où il faisait suffisamment frais; par contre,

<sup>1)</sup> J. M a z u r. *Nature* 126, 993, 1930; *Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys.* I, 181, 1931; M. W o l f k e and J. M a z u r. *Nature* 127, 741, 1931; 127, 926, 1931.

<sup>2)</sup> *Comm. Leiden* Nr. 170b.

<sup>3)</sup> La littérature complète concernant les mesures de la densité de la nitrobenzine et du sulfure de carbone se trouve à la fin du présent travail.

<sup>4)</sup> J. M a z u r, loc. cit.

le sulfure de carbone, après avoir été définitivement purifié, était immédiatement employé pour les mesures, afin d'éviter la décomposition de cette substance qui, comme on le sait bien, n'est pas très stable.

L'appareillage en quartz que j'ai employé pour les mesures était celui dont je me suis servi pour la détermination de la densité de l'éther éthylique<sup>1)</sup>; je m'abstiens donc d'en donner une description détaillée.

Je déterminais la température à  $0,003^{\circ}C$  près; on pouvait faire la lecture de la position du ménisque au moyen d'un cathétomètre avec une précision de 0,2 mm, ce qui correspond à une différence de volume de  $1,5 \text{ mm}^3$ ; en tenant compte du volume du réservoir du dilatomètre, on trouve que l'erreur relative de la détermination du volume était d'environ  $0,1^{\circ}/_{100}$ . On déterminait la masse des substances étudiées à  $0,0001 \text{ g}$  près; il en résulte que, vu la précision avec laquelle on déterminait le volume, la densité pouvait être calculée avec une précision garantissant l'exactitude de la quatrième et même de la cinquième décimale.

J'employais comme liquide réfrigérant un mélange d'éther éthylique et d'alcool éthylique, le rapport des masses de ces corps étant convenablement choisi et les corps eux-mêmes complètement déshydratés; ce mélange ne se troublait pas lorsque la température baissait, en même temps le mouvement de l'agitateur n'était pas entravé, même à  $-120^{\circ}C$ .

J'ai montré dans un des travaux antérieurs que dans le voisinage de  $9^{\circ}C$  la constante diélectrique de la nitrobenzine accuse une discontinuité<sup>2)</sup>; de nombreux autres ont erronément qualifié ce point comme point de fusion<sup>3)</sup>. Quant au sulfure de carbone, les mesures de M. H. Isnardi<sup>4)</sup> ont montré que la constante diélectrique de cette substance croît à mesure que la température baisse et qu'elle atteint sa valeur maximum dans le voisinage de  $-90^{\circ}C$ , après quoi elle diminue; comme le point  $-90^{\circ}$  est assez éloigné du point de fusion ( $-112^{\circ}C$ ), l'hypothèse s'impose qu'on doit s'attendre, en ce point aussi, à des variations d'autres propriétés physiques, telles que la densité, l'indice de réfraction de la lumière etc.

Lorsque le mélange réfrigérant avait atteint une température définie ( $-115^{\circ}C$  pour le sulfure de carbone et  $3^{\circ}C$  pour la nitrobenzine) on arrêtait la marche du refroidissement, le mouvement de l'agitateur restant ininterrompu, après quoi sous l'influence de la chaleur du milieu ambiant la température commençait à montrer lentement (de  $1^{\circ}C$  par heure environ); on commençait les mesures seulement lorsque la température

1) J. Mazur, Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 349, 1931.

2) J. Mazur, loc. cit.

3) Cf. Landolt-Börnstein, Tabellen.

4) H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153, 1922.

de la masse entière de la substance réfrigérante était stabilisée, c'est-à-dire lorsque les deux thermomètres à résistance en platine (placés à des profondeurs différentes) n'accusaient plus de différences de température appréciables. Les résultats des mesures se trouvent dans le texte polonais dans les tableaux qui lui sont annexés (on a tenu compte dans les calculs de la dilatation du quartz et de l'influence, d'ailleurs minime, de la variation de la pression de la vapeur saturante); ils sont aussi représentés par les graphiques dans les limites de  $-70^{\circ}C$  à  $-112^{\circ}C$  pour le sulfure de carbone et de  $5,5^{\circ}C$  à  $30^{\circ}C$  pour la nitrobenzine.

Les données numériques ainsi que le trajet de la courbe pour la nitrobenzine font voir que la densité de cette substance croît à partir de valeur 1,1925 à 30,01<sup>0</sup> jusqu'à la valeur 1,2145 à 9,598<sup>0</sup>; à partir de cette température l'accroissement continue, mais il est beaucoup plus rapide; dans le voisinage du point de solidification (à 5,6<sup>0</sup> environ) la densité atteint la valeur de 1,2475.

Dans le présent travail j'ai constaté que le point de fusion de la nitrobenzine purifiée chimiquement d'une manière spéciale avec le plus grand soin, se trouve près de  $5,5^{\circ}C$ ; à la température de  $5,6^{\circ}C$  la nitrobenzine est liquide.

Le trajet de la courbe qui exprime la variation de la densité de la nitrobenzine avec la température fait voir qu'au point  $9,5^{\circ}C$  se trouve une inflexion incontestable; la constante diélectrique accuse à la même température un saut brusque.

Quant au sulfure de carbone, nous remarquons qu'à mesure que la température baisse, la densité croît et que cet accroissement est linéaire, à partir de la valeur 1,2627 à 20,003<sup>0</sup> jusqu'à 1,4355 à  $-90,380^{\circ}$ .

Au point  $-90,380^{\circ}$  l'accroissement de la densité continue, la température baissant toujours, mais il devient beaucoup plus rapide; enfin; dans le voisinage du point de solidification ( $-112^{\circ}C$ ) la densité atteint une valeur de 1,4751. Le trajet de la courbe de la densité du sulfure de carbone nous fait voir qu'il y a, au voisinage du point  $-90^{\circ}$ , une inflexion bien prononcée (c'est le point dans lequel, d'après le travail de M. H. I s n a r d i, la constante diélectrique atteint la valeur maximum.

Je saisis l'occasion pour remercier cordialement M. le Professeur Dr. M. W o l f k e de m'avoir encouragé à entreprendre ce travail et non moins pour les précieux conseils et indications qu'il n'a cessé de me prodiguer.

*Varsovie, Institut de Physique I de l'Ecole Polytechnique.*

Manuscrit reçu le 1 octobre 1931.

W związku z poprzednimi pracami nad nitrobenzolem i dwusiarczkiem węgla, wykonanymi w Zakładzie Fizycznym I Politechniki Warszawskiej<sup>1)</sup>, przeprowadziłem badania nad zależnością gęstości wymiennionych substancyj od temperatury, stosując metodę H. Kamerlingh Onnes'a i I. D. Boks'a<sup>2)</sup>.

Pomiary gęstości zarówno nitrobenzolu jak i dwusiarczku węgla były tematem prac wielu fizyków i chemików<sup>3)</sup>, zazwyczaj jednak chodziło o podanie wartości gęstości przy określonej temperaturze, np. 20° C do celów laboratoryjnych, przyczem czystość chemiczna używanych preparatów naogół niezawsze była dostatecznie daleko posunięta.

Użyty przeze mnie nitrobenzol (z benzolu krystalicznego z firmy E. Merck'a i dwusiarczek węgla „pro analysi“ z firmy Schering-Kahlbaum zostały poddane bardzo starannemu oczyszczaniu chemicznemu, według najnowszych metod, cytowanych w publikacjach poprzednich<sup>4)</sup>); dla ilustracji przytoczę fakt, iż np. skłócanie dwusiarczku węgla na mieszkadle mechanicznym ze specjalnie oczyszczaną rtęcią firmy E. Merck'a trwało około 180 godzin, odwadnianie zarówno nitrobenzolu jak i dwusiarczku węgla trwało po kilka tygodni; czystość ostatecznych produktów badano optycznie przy pomocy refraktometru Pulfricha — znajdując współczynnik załamania światła względem powietrza dla linii wodoru  $H_{\alpha}$  i  $H_{\beta}$  oraz dla linii sodu. Wartości uzyskane były najzupełniej zgodne z podanymi w tablicach Landolt'a i Börstein'a.

Ostateczny produkt nitrobenzolu zbierano do ampulek z ciemno-brunatnego szkła, które zalutowywano i przechowywano w chłodnym miejscu w ciemności; dwusiarczek węgla natomiast niezwłocznie po ostatecznej fazie oczyszczania był użyty do pomiarów, chodziło bowiem o niedopuszczenie do rozkładu tego preparatu, który nie odznacza się zbytnią trwałością.

Aparatura kwarcowa, użyta do pomiarów, była ta sama, z której korzystałem przy wyznaczeniu gęstości eteru etylowego<sup>5)</sup>, dlatego też szczegółowy jej opis tutaj pomijam.

Temperaturę wyznaczałem z dokładnością do 0,003° C, używając dwóch termometrów platynowych oporowych, umieszczonych na różnych głębokościach; opory mierzono metodą kompensacyjną.

<sup>1)</sup> J. Mazur. *Nature* 126, 993, 1930; *Spr. i Pr. P. T. F.*, V, 181, 1931. M. Wolfke and J. Mazur, *Nature* 127, 741, 1931; 127, 926, 1931.

<sup>2)</sup> *Comm. Leiden* Nr. 170b.

<sup>3)</sup> Literatura, dotycząca pomiarów gęstości omawianych substancyj, została podana wyczerpująco w końcu niniejszej pracy.

<sup>4)</sup> J. Mazur, loc. cit.

<sup>5)</sup> J. Mazur: *Sprawozdania i Prace Polsk. T-wa Fiz.* V, 349, 1931.

Położenie menisku można było odczytać przy użyciu katetometru z dokładnością do 0,2 mm, co odpowiada zmianie objętości o 1,5 mm<sup>3</sup>, a po uwzględnieniu pojemności bańki dilatometru okazało się, że błąd względny w określeniu objętości wynosił około 0,1‰.

Masa badanych substancji była wyznaczana z dokładnością do 0,0001 g, co po uwzględnieniu określania objętości wykazuje, że gęstość można było obliczyć z dokładnością do czwartego, a nawet piątego znaku dziesiętnego.

Jako cieczy chłodzącej użyłem mieszaniny eteru etylowego i alkoholu etylowego, dobranych w odpowiednim stosunku i całkowicie odwodnionych; mieszanina ta nie mętniała przy spadku temperatury, umożliwiając jednocześnie ruch mieszaniny nawet przy  $-120^{\circ}\text{C}$ .

T a b l i c a I (nitrobenzol)

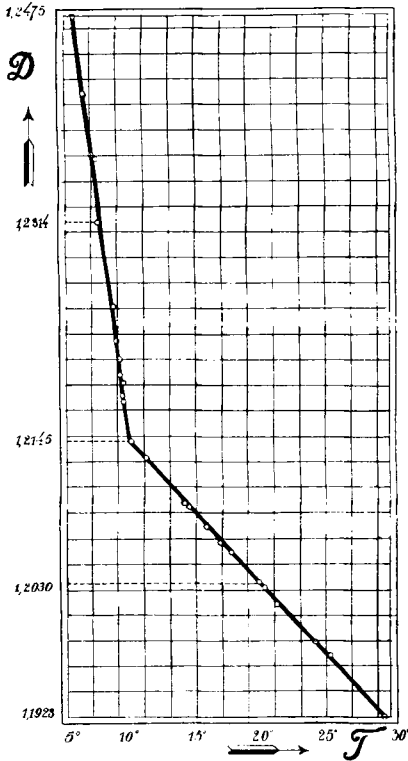
| Temperatura          | Gęstość | Temperatura           | Gęstość |
|----------------------|---------|-----------------------|---------|
| 6,427 <sup>0</sup> C | 1,2413  | 10,758 <sup>0</sup> C | 1,2130  |
| 7,055                | 1,2359  | 12,859                | 1,2105  |
| 7,149                | 1,2352  | 13,205                | 1,2097  |
| 7,156                | 1,2351  | 13,568                | 1,2096  |
| 7,414                | 1,2314  | 13,818                | 1,2095  |
| 7,713                | 1,2304  | 14,126                | 1,2092  |
| 8,543                | 1,2246  | 15,515                | 1,2076  |
| 8,891                | 1,2221  | 15,715                | 1,2075  |
| 8,929                | 1,2216  | 16,638                | 1,2063  |
| 9,018                | 1,2205  | 17,509                | 1,2057  |
| 9,124                | 1,2193  | 17,869                | 1,2050  |
| 9,177                | 1,2188  | 19,652                | 1,2033  |
| 9,255                | 1,2177  | 19,668                | 1,2032  |
| 9,396                | 1,2173  | 20,000                | 1,2030  |
| 9,598                | 1,2145  | 21,030                | 1,2017  |
| 9,720                | 1,2121  | 23,910                | 1,1989  |
| 9,914                | 1,2103  | 30,010                | 1,1925  |
| 10,159               | 1,2089  |                       |         |

W jednej z prac poprzednich wykazałem, że stała dielektryczna nitrobenzolu w okolicy  $9^{\circ}\text{C}$  doznaje gwałtownego skoku<sup>1)</sup>; punkt

<sup>1)</sup> J. M a z u r, loc. cit.

ten przez wielu autorów był mylnie podawany jako punkt topliwości<sup>1)</sup>.

Co się tyczy dwusiarczku węgla, to pomiary H. Isnardi'ego<sup>2)</sup> wykazały, że stała dielektryczna tej substancji rośnie ze spadkiem temperatury i osiąga maximum swej wartości w pobliżu  $-90^{\circ}\text{C}$ , poczem stale maleje; ponieważ punkt  $-90^{\circ}\text{C}$  jest zbyt odległy od punktu topliwości ( $-112^{\circ}\text{C}$ ), nasunęło się przypuszczenie, że należy w nim oczekiwać zmian i innych własności fizycznych, jak gęstość, współczynnik załamania światła i t. p.



Rys. 1.

gęstość wymienionej substancji, począwszy od wartości 1,1925 przy  $30,01^{\circ}\text{C}$  rośnie linjowo do wartości 1,2145 przy  $9,598^{\circ}\text{C}$ , od którego to punktu temperatury rozpoczyna się dalszy wzrost, jednak bardziej gwałtowny; w sąsiedztwie punktu zestalenia gęstości osiąga wartość 1,2475.

Po osiągnięciu przez mieszaninę chłodzącą określonej temperatury ( $-115^{\circ}\text{C}$  w przypadku dwusiarczku węgla i  $3^{\circ}\text{C}$  w przypadku nitrobenzolu) przy ustawnym ruchu mieszadła wstrzymywano dalszy proces ochładzania, poczem pod wpływem ciepła otoczenia następował powolny wzrost temperatury, wynoszący około  $1^{\circ}\text{C}$  na godzinę; wszelkie pomiary rozpoczynano dopiero wówczas, gdy temperatura w całej masie substancji chłodzącej była ustalona, t. j. gdy oba termometry platynowe nie wykazywały dostrzegalnych różnic temperatury.

Rezultaty pomiarów po uwzględnieniu rozszerzalności kwarcu i znikomego zresztą wpływu zmiany ciśnienia pary nasyconej są podane w załączonych tablicach, a następnie przedstawione na krzywych w obszarach od  $-70^{\circ}$  do  $-112^{\circ}$  dla dwusiarczku węgla i od  $5,5^{\circ}$  do  $30^{\circ}$  dla nitrobenzolu.

Zarówno z danych liczbowych jak i przebiegu krzywej (tablica I i rys. 1) w przypadku nitrobenzolu widzimy, że

1) Porównaj: Landolt-Börnstein, Tabellen.

2) H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153. 1922.

W pracy tej stwierdziłem ponad wszelką wątpliwość, że *punkt topności specjalnie starannie chemicznie oczyszczonego nitrobenzolu leży w pobliżu 5,5° C, a w temperaturze 5,6° C nitrobenzol jest wyraźnie płynny.*

Z przebiegu krzywej, wyrażającej zależność gęstości nitrobenzolu od temperatury widzimy, że w punkcie 9,5° C mamy dla nitrobenzolu *wyraźne*

Tablica II. (dwusiarczek węgla).

| Temperatura             | Gęstość | Temperatura            | Gęstość |
|-------------------------|---------|------------------------|---------|
| —111,594 <sup>0</sup> C | 1,4748  | —83,919 <sup>0</sup> C | 1,4253  |
| —110,608                | 1,4730  | —82,861                | 1,4237  |
| —109,397                | 1,4707  | —82,572                | 1,4232  |
| —108,213                | 1,4685  | —81,592                | 1,4217  |
| —107,601                | 1,4674  | —80,665                | 1,4203  |
| —106,671                | 1,4657  | —80,425                | 1,4199  |
| —106,253                | 1,4649  | —79,261                | 1,4181  |
| —105,599                | 1,4637  | —78,032                | 1,4161  |
| —105,201                | 1,4630  | —76,826                | 1,4143  |
| —103,967                | 1,4607  | —75,865                | 1,4128  |
| —102,893                | 1,4587  | —74,482                | 1,4106  |
| —102,618                | 1,4582  | —72,459                | 1,4075  |
| —101,901                | 1,4569  | —70,685                | 1,4047  |
| —101,692                | 1,4565  | —68,209                | 1,4008  |
| —100,964                | 1,4551  | —67,438                | 1,3996  |
| —100,406                | 1,4541  | —66,502                | 1,3981  |
| —100,199                | 1,4537  | —65,418                | 1,3964  |
| —99,384                 | 1,4522  | —63,965                | 1,3940  |
| —99,097                 | 1,4517  | —62,517                | 1,3917  |
| —97,363                 | 1,4485  | —61,308                | 1,3898  |
| —96,440                 | 1,4467  | —60,007                | 1,3877  |
| —94,411                 | 1,4430  | —59,481                | 1,3869  |
| —93,280                 | 1,4419  | —58,719                | 1,3860  |
| —91,669                 | 1,4379  | —56,950                | 1,3834  |
| —90,380                 | 1,4355  | —53,742                | 1,3783  |
| —88,900                 | 1,4331  | —52,853                | 1,3769  |
| —88,345                 | 1,4322  | —51,709                | 1,3750  |
| —86,829                 | 1,4299  | —50,483                | 1,3731  |
| —86,193                 | 1,4289  | —49,318                | 1,3712  |
| —85,452                 | 1,4277  | —48,207                | 1,3694  |
| —84,555                 | 1,4263  | —47,326                | 1,3680  |

Tablica II (c. d.).

| Temperatura            | Gęstość | Temperatura            | Gęstość |
|------------------------|---------|------------------------|---------|
| -45,896 <sup>o</sup> C | 1,3657  | -12,902 <sup>o</sup> C | 1,3146  |
| -44,392                | 1,3633  | -10,318                | 1,3105  |
| -43,824                | 1,3628  | - 9,933                | 1,3099  |
| -43,179                | 1,3618  | - 8,437                | 1,3075  |
| -41,782                | 1,3595  | - 7,122                | 1,3054  |
| -40,685                | 1,3577  | - 6,359                | 1,3042  |
| -38,867                | 1,3548  | - 5,825                | 1,3035  |
| -37,435                | 1,3525  | - 4,316                | 1,3011  |
| -36,215                | 1,3506  | - 3,127                | 1,2992  |
| -35,561                | 1,3499  | - 2,581                | 1,2983  |
| -34,658                | 1,3483  | - 1,793                | 1,2972  |
| -33,596                | 1,3466  | + 1,854                | 1,2915  |
| -32,418                | 1,3447  | 2,115                  | 1,2911  |
| -31,575                | 1,3434  | 3,494                  | 1,2889  |
| -30,237                | 1,3412  | 5,713                  | 1,2853  |
| -28,656                | 1,3387  | 6,851                  | 1,2837  |
| -27,113                | 1,3363  | 8,216                  | 1,2815  |
| -26,209                | 1,3349  | 9,007                  | 1,2803  |
| -25,481                | 1,3336  | 9,851                  | 1,2837  |
| -24,963                | 1,3334  | 10,787                 | 1,2765  |
| -23,025                | 1,3303  | 11,253                 | 1,2758  |
| -22,408                | 1,3293  | 12,671                 | 1,2735  |
| -21,006                | 1,3271  | 13,528                 | 1,2733  |
| -19,583                | 1,3248  | 14,732                 | 1,2714  |
| -18,439                | 1,3230  | 16,157                 | 1,2692  |
| -17,113                | 1,3208  | 17,843                 | 1,2665  |
| -16,481                | 1,3198  | 18,005                 | 1,2662  |
| -15,685                | 1,3189  | 19,239                 | 1,2643  |
| -14,125                | 1,3164  | 20,003                 | 1,2627  |
| -13,457                | 1,3153  |                        |         |

*przebiegu*; w tymże samym punkcie stała dielektryczna doznaje gwałtownego skoku, wreszcie w tejże temperaturze mamy przejście jednej modyfikacji ciekłej nitrobenzolu w drugą, również ciekłą <sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> M. Wolfke i J. Mazur, loc. cit.

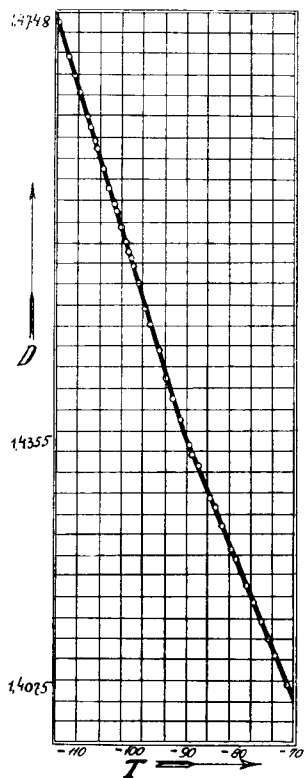


W przypadku dwusiarczku węgla (tablica II) widzimy, że w miarę spadku temperatury gęstość rośnie linjowo, po czynając od wartości 1,2627 przy 20,003° C do 1,4355 przy -90,380° C.

W punkcie -90,380° C następuje dalszy wzrost gęstości wraz ze spadkiem temperatury, jednakże bardziej szybki, a w okolicy punktu zestalenia (-112° C) gęstość osiąga wartość 1,4751.

Z przebiegu krzywej gęstości dwusiarczku węgla (rys. 2) widzimy, że w pobliżu -90° C mamy wyraźne przegięcie; w tym samym punkcie, jak to wynika z pracy Isnardi'ego<sup>1)</sup>, stała dielektryczna osiąga maximum; badania w tutejszym Zakładzie wykazały, że przy -90° C mamy wyraźny przystanek na krzywej ogrzewania, czyli dwusiarczek węgla przechodzi z jednej modyfikacji ciekłej w drugą, również ciekłą<sup>2)</sup>.

Pozwalam sobie i na tem miejscu złożyć serdeczne podziękowanie Kierownikowi Zakładu P. Prof. Dr. M. Wolfkemu za równo za zachętę do tej pracy jak i za liczne i cenne rady i wskazówki.



Rys. 2.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

#### Literatura.

1. D. Tyrer, Jour. Chem. Soc. 105, 2534, 1914.
2. T. M. Lowry, Journ. Chem. Soc. 105, 81, 1914.
3. H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153, 1922.
4. J. Timmermans et F. Martin, Journ. Chim. Phys. 25, 411, 1928. Ref. Chem. Abstr. 22, 4024, 1928.

Rękopis otrzymany dnia 1 października 1931.

<sup>1)</sup> H. Isnardi, loc. cit.

<sup>2)</sup> M. Wolfke and J. Mazur, Nature 127, 926, 1931.