

Mieczysław Wolfke i Józef Mazur.

## O dwóch różnych modyfikacjach ciekłego dwusiarczku węgla.

*Sur deux états différents du sulfure de carbone liquide.*

### Sommaire.

Les mesures de M. H. Isnardi<sup>1)</sup> ont montré que la constante diélectrique, fonction de la température, possède une discontinuité à  $-90^{\circ}C$ . Ce phénomène ainsi qu'un phénomène analogue pour l'éther éthylique se produit en un point assez éloigné du point de fusion ( $-112^{\circ}C$ ); nous avons donc supposé qu'au point  $-90^{\circ}C$  pourrait se produire une transformation d'un état liquide en un autre état, également liquide.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la courbe d'échauffement d'une préparation de sulfure de carbone purifiée chimiquement d'une manière particulièrement soignée.

Le dispositif et la méthode des mesures ont déjà été décrites dans un travail sur la courbe d'échauffement de l'éther éthylique.<sup>2)</sup>

Nous avons refroidi le sulfure de carbone jusqu'à  $-93^{\circ}C$  au moyen de l'air liquide, ensuite, après avoir mis en circuit le galvanomètre d'une manière permanente, nous avons étudié en fonction du temps l'échauffement de la substance en question, isolée de toutes les influences extérieures. Les lectures étaient faites toutes les 10 secondes.

Les mesures qu'on a répétées cinq fois ont montré que, en effet, au point  $-90,03^{\circ}C$  un arrêt prononcé sur la courbe d'échauffement se produit. Les coefficients angulaires des courbes par rapport à l'axe du temps sont presque égaux, ce qui nous fait conclure que la chaleur spécifique ne subit pas de variation perceptible lors du passage par le point de transformation.

<sup>1)</sup> H. Isnardi, Phys. ZS., 22, 231, 1921.

<sup>2)</sup> M. Wolfke et J. Mazur, C. R. de Séances de la Soc. Pol. de Phys. I, 201, 1931.

Notons que l'existence de deux états liquides différents du sulfure de carbone a pu être observée visuellement pendant le refroidissement, car ces deux phases ne sont pas miscibles et permettent d'apercevoir une surface de séparation très prononcée; de même, lorsqu'on chauffe très lentement, sans agiter, on aperçoit distinctement la surface de séparation de deux états liquides; ce phénomène a lieu parce qu'au point de transformation l'indice de réfraction présente une brusque variation.

La chaleur de transformation, calculée approximativement d'après les courbes d'échauffement, est pour le sulfure de carbone  $0,04 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ ; elle est donc du même ordre de grandeur que la chaleur de transformation de l'hélium II en hélium I.<sup>1)</sup>

Pour établir plus exactement le type de la transformation, nous avons étudié la polarisation en fonction de la température, mettant à profit les mesures effectuées par un de nous<sup>2)</sup> de la constante diélectrique et de la densité du sulfure de carbone et en appliquant la formule de Clausius-Mossotti:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{D}$$

Le calcul a montré que la polarisation du sulfure de carbone décroît linéairement à mesure que la température baisse, jusqu'à  $-90^{\circ}\text{C}$ ; à cette température se produit une chute brusque de la valeur de la polarisation.

Nous en concluons que la structure de la molécule du sulfure de carbone subit un changement pendant la transformation d'un état liquide en un autre état également liquide, ce qui est analogue aux phénomènes que présentent l'éther et la nitrobenzine et contraire à ce qui a lieu dans l'hélium.

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

Manuscrit reçu le 22 octobre 1931.

Z pomiarów H. Isnardi<sup>3)</sup> wynika, że stała dielektryczna dwusiarczku węgla doznaje w punkcie  $-90^{\circ}\text{C}$  nagłego skoku. Ponieważ zjawisko to, analogicznie jak dla eteru etylowego, zachodzi dla

<sup>1)</sup> M. Wolfke et W. H. Keesom, Comm. Leiden, Nr. 100b.

<sup>2)</sup> J. Mazur, ce volume, p. 47.

<sup>3)</sup> H. Isnardi, Phys. ZS. 22, 231, 1921.

dwusiarczku węgla w znacznej odległości od punktu topliwości ( $-112^{\circ}C$ ), powzięliśmy przypuszczenie, że w punkcie  $-90^{\circ}C$  mamy przejście jednej modyfikacji ciekłej w drugą również ciekłą. Dla sprawdzenia tego przypuszczenia przeprowadziliśmy badania nad krzywą ogrzewania specjalnie chemicznie oczyszczonego preparatu.

Aparatura i metoda pomiaru były już opisane w pracy dotyczącej krzywej ogrzewania eteru etylowego.<sup>1)</sup>

Jako substancji ochładzającej używaliśmy ciekłego powietrza, temperaturę wyznaczaliśmy co 10 sekund.

Po ochłodzeniu dwusiarczku węgla do  $-93^{\circ}C$  wstrzymywano dopływ strumienia ciekłego powietrza i włączano galwanometr na stałe.

Pod wpływem ciepła otoczenia temperatura dwusiarczku węgla zaczęła powoli wzrastać; rozpiętość skali galwanometru pozwalała na nieprzerwane odczytanie obszaru  $5^{\circ}$ .

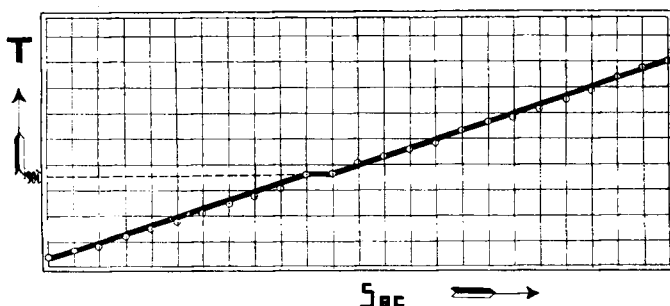
Wyniki pomiarów zebrane są w tablicy I oraz przedstawione na krzywej (rys. I).

Tablica I.

(Krzywa ogrzewania dwusiarczku węgla).

Czas	Wychylenie galwanometru	Czas	Wychylenie galwanometru
		2 m 0 sek.	4595
0 sek.	4970	2 10	4570
10	4930	2 20	4540
20	4900	2 30	4510
30	4870	2 40	4460
40	4840	2 50	4435
50	4820	3 0	4410
1 m 0	4785	3 10	4375
1 10	4750	3 20	4330
1 20	4715	3 30	4305
1 30	4690	3 40	4250
1 40	4640	3 50	4215
1 50	4640	4 0	4190

<sup>1)</sup> M. Wolfke i J. Mazur, Sprawozd. i Prace P. T. F., V, 201, 1931.



Rys. 1.

Pomiary powtórzone pięciokrotnie wykazały, że istotnie w punkcie  $-90^{\circ}$  mamy wyraźny przystanek na krzywej ogrzewania, trwający w naszych warunkach doświadczenia ponad 10 sekund.

Kąty nachylenia krzywych względem osi czasu są prawie jednakowe, z czego wnosimy, że ciepło właściwe nie ulega dostrzegalnym zmianom przy przejściu jednej modyfikacji ciekłej dwusiarczku węgla w drugą również ciekłą.

Istnienie dwóch faz ciekłych dwusiarczku węgla można było wyraźnie zauważyć podczas procesu ostudzenia, gdyż fazy te nie mieszają się i pozwalają stwierdzić ostro zaakcentowaną płaszczyznę graniczną; analogicznie przy nader powolnym ogrzewaniu bez mieszania występuje ostro płaszczyzna graniczna między dwiema modyfikacjami ciekłymi; zjawisko to powstaje dlatego, że w punkcie przemiany współczynnik załamania doznaje również skoku.

Ciepło przemiany, obliczone w przybliżeniu z krzywej ogrzewania, wynosi dla dwusiarczku węgla  $0,04 \text{ kal/gram}$ , jest zatem wielkością tego samego rzędu, co ciepło przemiany helu II w hel I.<sup>1)</sup> W celu bliższego wyjaśnienia typu przemiany zbadaliśmy zależność polaryzacji od temperatury, korzystając z pomiarów jednego z nas nad stałą dielektryczną i gęstością dwusiarczku węgla<sup>2)</sup> i posługując się wzorem Clausiusa-Mossottiego

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{D}$$

Rezultaty obliczeń są zebrane w tablicy II i przedstawione na krzywej (rys. 2).

<sup>1)</sup> M. Wolfke i W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 190b.

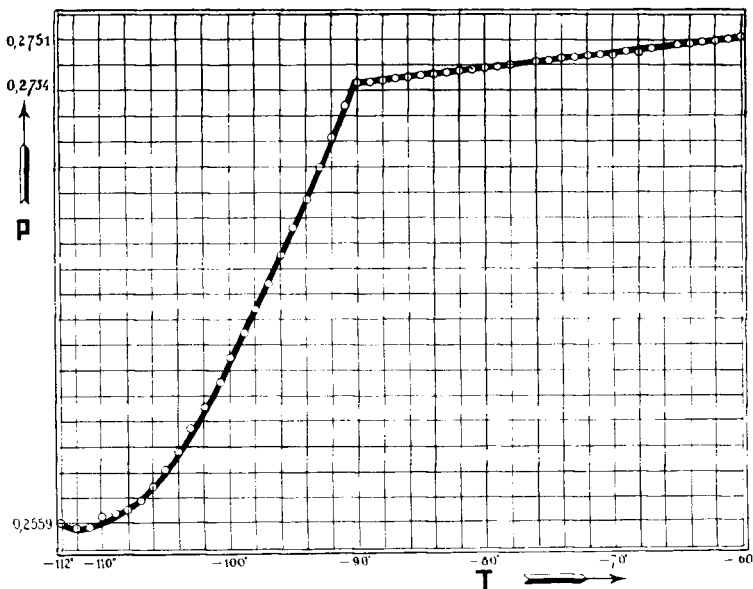
<sup>2)</sup> J. Mazur, Acta Phys. Pol. I. 47, 1932.

Tablica II.

(Polaryzacja dwusiarczku węgla).

$T$	$\varepsilon$	$D$	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{D}$	$T$	$\varepsilon$	$D$	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{D}$
--II2 <sup>0</sup>	2,8187	1,4751	0,25586	--79 <sup>0</sup>	2,9052	1,4173	0,27406
--III	2,8151	1,4733	0,25586	--78	2,9024	1,4157	0,27410
--II0	2,8136	1,4714	0,25620	--77	2,8997	1,4141	0,27417
--I09	2,8123	1,4696	0,25627	--76	2,8969	1,4126	0,27422
--I08	2,8112	1,4677	0,25649	--75	2,8941	1,4110	0,27428
--I07	2,8122	1,4659	0,25690	--74	2,8913	1,4095	0,27434
--I06	2,8147	1,4640	0,25745	--73	2,8885	1,4079	0,27439
--I05	2,8189	1,4622	0,25810	--72	2,8858	1,4063	0,27446
--I04	2,8237	1,4603	0,25889	--71	2,8830	1,4048	0,27451
--I03	2,8291	1,4585	0,25970	--70	2,8802	1,4032	0,27456
--I02	2,8351	1,4566	0,26056	--69	2,8774	1,4017	0,27462
--I01	2,8420	1,4548	0,26150	--68	2,8746	1,4001	0,27467
--I00	2,8490	1,4529	0,26245	--67	2,8719	1,3985	0,27476
--99	2,8564	1,4511	0,26345	--66	2,8691	1,3970	0,27480
--98	2,8640	1,4492	0,26444	--65	2,8663	1,3954	0,27483
--97	2,8721	1,4474	0,26548	--64	2,8635	1,3939	0,27492
--96	2,8805	1,4455	0,26655	--63	2,8607	1,3923	0,27495
--95	2,8890	1,4437	0,26764	--62	2,8580	1,3907	0,27500
--94	2,8982	1,4418	0,26878	--61	2,8552	1,3892	0,27505
--93	2,9083	1,4400	0,27000	--60	2,8524	1,3876	0,27510
--92	2,9178	1,4381	0,27117	--59	2,8496	1,3861	0,27516
--91	2,9281	1,4363	0,27241	--58	2,8468	1,3845	0,27522
--90	2,9358	1,4344	0,27342	--57	2,8441	1,3829	0,27527
--89	2,9330	1,4329	0,27348	--56	2,8413	1,3814	0,27532
--88	2,9302	1,4313	0,26919	--55	2,8385	1,3798	0,27537
--87	2,9275	1,4297	0,27359	--54	2,8357	1,3783	0,27543
--86	2,9247	1,4282	0,27365	--53	2,8329	1,3767	0,27548
--85	2,9219	1,4266	0,27370	--52	2,8302	1,3751	0,27554
--84	2,9191	1,4251	0,27376	--51	2,8274	1,3736	0,27558
--83	2,9163	1,4235	0,27382	--50	2,8246	1,3720	0,27564
--82	2,9136	1,4219	0,27388	--49	2,8218	1,3705	0,27569
--81	2,9108	1,4204	0,27393	--48	2,8190	1,3689	0,27574
--80	2,9080	1,4188	0,27399	--47	2,8163	1,3673	0,27580

$T$	$\varepsilon$	$D$	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{D}$	$T$	$\varepsilon$	$D$	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{D}$
--46 <sup>0</sup>	2,8135	1,3658	0,27585	--12 <sup>0</sup>	2,7190	1,3127	0,27748
--45	2,8107	1,3642	0,27590	--11	2,7162	1,3112	0,27753
--44	2,8079	1,3627	0,27595	--10	2,7134	1,3096	0,27758
--43	2,8051	1,3611	0,27600	--9	2,7106	1,3081	0,27762
--42	2,8024	1,3595	0,27606	--8	2,7078	1,3065	0,27766
--41	2,7996	1,3580	0,27638	--7	2,7051	1,3049	0,27784
--40	2,7968	1,3564	0,27643	--6	2,7023	1,3034	0,27802
--39	2,7940	1,3549	0,27623	--5	2,6995	1,3018	0,27779
--38	2,7912	1,3533	0,27625	--4	2,6967	1,3003	0,27815
--37	2,7885	1,3517	0,27630	--3	2,6939	1,2987	0,27788
--36	2,7857	1,3502	0,27635	--2	2,6912	1,2971	0,27791
--35	2,7829	1,3486	0,27640	--1	2,6884	1,2956	0,27789
--34	2,7801	1,3471	0,27645	0	2,6856	1,2940	0,27800
--33	2,7773	1,3455	0,27650	1	2,6828	1,2925	0,27804
--32	2,7746	1,3440	0,27656	2	2,6800	1,2909	0,27808
--31	2,7718	1,3424	0,27660	3	2,6773	1,2893	0,27812
--30	2,7690	1,3408	0,27665	4	2,6745	1,2878	0,27820
--29	2,7662	1,3393	0,27670	5	2,6717	1,2862	0,27820
--28	2,7634	1,3377	0,27674	6	2,6689	1,2847	0,27825
--27	2,7607	1,3361	0,27682	7	2,6661	1,2831	0,27829
--26	2,7579	1,3346	0,27684	8	2,6634	1,2815	0,27833
--25	2,7551	1,3330	0,27688	9	2,6606	1,2800	0,27837
--24	2,7523	1,3315	0,27694	10	2,6578	1,2784	0,27840
--23	2,7495	1,3299	0,27698	11	2,6550	1,2769	0,27844
--22	2,7468	1,3283	0,27702	12	2,6522	1,2753	0,27813
--21	2,7440	1,3268	0,27702	13	2,6495	1,2737	0,27852
--20	2,7412	1,3252	0,27712	14	2,6467	1,2722	0,27855
--19	2,7384	1,3237	0,27717	15	2,6439	1,2706	0,27860
--18	2,7356	1,3221	0,27722	16	2,6411	1,2691	0,27863
--17	2,7329	1,3205	0,27726	17	2,6383	1,2675	0,27867
--16	2,7301	1,3190	0,27734	18	2,6356	1,2659	0,27874
--15	2,7273	1,3174	0,27734	19	2,6328	1,2644	0,27875
--14	2,7245	1,3159	0,27739	20	2,6300	1,2628	0,27878
--13	2,7217	1,3143	0,27744				



Rys. 2.

Zarówno z danych liczbowych jak i przebiegu krzywej widzimy, że polaryzacja maleje linjowo od wartości 0,27878 przy  $20^{\circ}$  do 0,27342 przy  $-90^{\circ}$  C; poczynając od tego punktu temperatury następuje nagły spadek wartości polaryzacji, która w okolicy punktu zestalenia wynosi 0,25586.

Z zachowania się krzywej polaryzacji w okolicy  $-90^{\circ}$  C wnosimy, że cząsteczka dwusiarczku węgla doznaje zmiany swej budowy przy przejściu jednej modyfikacji ciekłej w drugą również ciekłą, a zatem i w danym wypadku mamy analogję do eteru i nitrobenzolu, natomiast w helu cząsteczka nie zmienia swej struktury w punkcie przemiany.

*Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.*

Rękopis otrzymany dnia 22 października 1931.