

Mieczysław Wolfke i Józef Mazur.

## O dwóch różnych modyfikacjach ciekłego nitrobenzolu.

*Sur deux états différents de la nitrobenzine liquide.*

### Sommaire.

Nous avons établi que le point de fusion de la nitrobenzine (purifiée chimiquement par l'un de nous<sup>1)</sup> d'une manière spéciale employée pour les recherches dans notre Laboratoire), se trouve au voisinage de  $5,5^{\circ}\text{C}$ , et non pas à  $9^{\circ}$ ; nous nous sommes décidés à étudier la courbe d'échauffement de cette substance, ce qui est d'autant plus important qu'au voisinage de  $9^{\circ}$  la constante diélectrique croît brusquement et que, sur la courbe des densités, il y a au même endroit une brisure aigue.

Le dispositif qui a servi pour ces mesures a été le même que nous avons employé pour étudier la courbe d'échauffement de l'éther éthylique<sup>2)</sup>; nous nous donc abstenons d'en donner une description détaillée. Pour refroidir la nitrobenzine jusqu'à une température voisine du point de solidification, nous avons fait passer par le réfrigérant de l'éther de pétrole convenablement refroidi.

Lorsque la nitrobenzine avait atteint une température de  $6,2^{\circ}\text{C}$ , on coupait l'afflux de l'éther de pétrole au réfrigérant, sans rien changer dans le reste de l'appareillage: La nitrobenzine refroidie commençait à s'échauffer lentement sous l'influence de la température ambiante.

<sup>1)</sup> J. Mazur, Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 181, 1931.

<sup>2)</sup> M. Wolfke et J. Mazur, Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 201, 1931.

Au moment auquel on interrompait le refroidissement, on mettait le galvanomètre en circuit d'une manière permanente et on commençait à mesurer la température à des intervalles de 10 secondes.

Les valeurs numériques des mesures, ainsi que la courbe d'échauffement se trouvent dans le texte polonais.

On voit qu'à partir de  $6,2^{\circ}$  la température croît linéairement avec le temps jusqu'au point  $9,5^{\circ}$ , où se produit un arrêt très prononcé qui a duré dans nos recherches environ 50 secondes, après quoi l'accroissement linéaire recommence. Les coefficients angulaires des courbes par rapport à l'axe des températures sont égaux, ce qui nous fait conclure que la chaleur spécifique n'éprouve aucune variation perceptible de part et d'autre du point de transformation.

La chaleur de transformation, calculée d'une manière approximative d'après la courbe d'échauffement de la nitrobenzine, est  $0,14$  cal/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 caractériser de plus près le type de cette transformation nous avons cherché à établir le rapport fonctionnel de la polarisation et de la température, et à cet effet, en appliquant la formule de *Clausiuss-Mossotti*, nous avons mis à profit les mesures de la constante diélectrique et de la densité que l'un de nous avait effectuées. <sup>2)</sup>

Il résulte de cette étude qu'à mesure que la température baisse, la polarisation de la nitrobenzine décroît linéairement jusqu'au point  $9,5^{\circ}C$ , à partir duquel la valeur de la polarisation commence à baisser d'une manière très brusque.

Nous en concluons que lorsque l'un des états liquides se transforme en l'autre état également liquide, la molécule de la nitrobenzine subit un changement de structure, ce qui est contraire à ce qui a lieu dans le cas de l'hélium <sup>3)</sup>, dans lequel la polarisation présente un trajet linéaire des deux côtés du point de transformation, et dans lequel, par conséquent, la structure de la molécule ne subit aucun changement.

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

Manuscrit reçu le 22 octobre 1931.

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

<sup>2)</sup> J. Mazur: Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 181, 1931; ce volume p.

<sup>3)</sup> M. Wolfke et W. H. Keesom, loc. cit.

Po stwierdzeniu faktu, że punkt topliwości nitrobenzolu, specjalnie chemicznie przez jednego z nas oczyszczonego<sup>1)</sup> i używanego do badań w tutejszym Zakładzie, przypada w okolicy  $5,5^{\circ}C$ , a nie  $9^{\circ 2)$ , postanowiliśmy zbadać krzywą ogrzewania wymienionej substancji, zwłaszcza że w okolicy  $9^{\circ}$  stała dielektryczna doznaje gwałtownego skoku oraz na krzywej gęstości występuje w temże miejscu ostre załamanie.

Aparatura, używana do tych pomiarów, była ta sama, z której korzystaliśmy przy pomiarach krzywej ogrzewania eteru etylowego<sup>3)</sup>, to też szczegóły jej budowy jak i opis metody tutaj pomijamy.

Zaznaczamy, że temperaturę wyznacaliśmy z dokładnością do  $\frac{1}{200}^{\circ}C$ ; w celu ostudzenia nitrobenzolu do temperatury bliskiej punktu zamarzania stosowaliśmy oziębiony eter naftowy, który był przepuszczany przez chłodnicę. Naczynie Dewar'a było odpowiednio uszczelnione korkiem.

Po uzyskaniu przez nitrobenzol temperatury  $6,2^{\circ}C$  wstrzymywano dopływ ostudzonego eteru naftowego do chłodnicy, przyczem w aparaturze nic nie zmieniano.

Ochłodzony w ten sposób nitrobenzol zaczął się pod wpływem temperatury otoczenia ogrzewać; należy zaznaczyć, że od chwili przerwania dopływu strumienia ostudzonego eteru naftowego galwanometr włączony był na stałe; rozpiętość skali galwanometru pozwalała na nieprzerwane odczytanie obszaru  $5^{\circ}$ .

Temperaturę wyznacaliśmy w odstępach czasu co 10 sekund.

Wyniki pomiaru zebrane są w tablicy I, a następnie przedstawione na krzywej (rys. 1).

Zarówno z danych liczbowych jak i przebiegu krzywej można zauważyć, że poczynając od punktu  $6,2^{\circ}$  temperatura nitrobenzolu rośnie linjowo jako funkcja czasu aż do  $9,5^{\circ}C$ , od którego to punktu rozpoczyna się silnie zaakcentowany przystanek, trwający w tych badaniach około 50 sekund, poczem rozpoczyna się dalszy wzrost linjowy.

Kąty nachylenia krzywych względem osi temperatury są jednakowe, z czego wnosimy, że ciepło właściwe nitrobenzolu nie ulega dostrzegalnym zmianom po obu stronach punktu przemiany.

Ciepło przemiany, obliczone w przybliżeniu z krzywej ogrzewania, wynosi w danym wypadku  $0,14 \text{ kal/gram}$ , jest zatem wielkością tego samego rzędu, co ciepło przemiany helu II w hel I<sup>4)</sup>.

1) J. Mazur: Sprawozd. i Prace P. T. F., V, 181, 1931.

2) Porównaj: Landolt-Börnstein, Tabellen.

3) M. Wolfke i J. Mazur: Sprawozd. i Prace P. T. F., V, 201, 1931.

4) M. Wolfke i W. H. Keesom, Comm. Leiden, Nr. 190b.

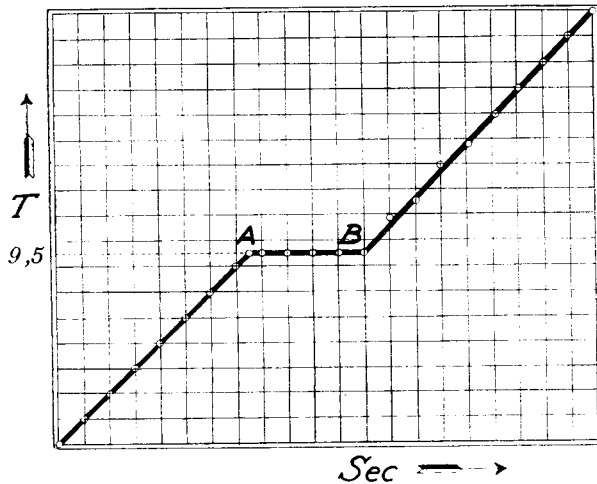
Tablica I.  
(Krzywa ogrzewania nitrobenzolu).

Czas		Wychylenie galwanometru	U w a g i	Czas		Wychylenie galwanometru	U w a g i
0 m	0 s.	3845	temp. nitrob. 6,182° C	5 m	0 s.	3535	tempe- ratura nitro- benzolu 9,5° C
	10	3840		5	10	3530	
	20	3815		5	20	3520	
	30	3810		5	30	3510	
	40	3800		5	40	3495	
	50	3790		5	50	3495	
1 m	0	3785		6	0	3495	
1	10	3770		6	10	3495	
1	20	3755		6	20	3495	
1	30	3750		6	30	3495	
1	40	3740		6	40	3480	
1	50	3730		6	50	3475	
2	0	3715		7	0	3460	
2	10	3710		7	10	3450	
2	20	3695		7	20	3445	
2	30	3685		7	30	3430	
2	40	3680		7	40	3420	
2	50	3670		7	50	3415	
3	0	3660		8	0	3400	
3	10	3645		8	10	3395	
3	20	3640	8	20	3380		
3	30	3630	8	30	3370		
3	40	3620	8	40	3365		
3	50	3610	8	50	3350		
4	0	3600	9	0	3340		
4	10	3590	9	10	3325		
4	20	3575	9	20	3310		
4	30	3570	9	30	3300		
4	40	3560	9	40	3290		
4	50	3550	9	50	3280		
			10	0	3275	temperatura nitrobenzolu 11,923° C	

Dla bliższego scharakteryzowania typu przemiany postanowiliśmy zbadać zależność polaryzacji od temperatury, dlatego też, posiłkując się wzorem Clausiusa - Mossottiego<sup>1)</sup>.

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

skorzystaliśmy z pomiarów jednego z nas<sup>2)</sup> nad stałą dielektryczną i gęstością nitrobenzolu.



Rys. 1.

Rezultaty obliczeń są zebrane w tablicy II, a następnie przedstawione graficznie na rys. 2.

Okazuje się, że w miarę spadku temperatury polaryzacja nitrobenzolu maleje linjowo od wartości 0,77148 przy 30° C do 0,76178 przy 9,598° C; poczynając od tej temperatury rozpoczyna się gwałtowny spadek wartości polaryzacji; w okolicy punktu zestalenia polaryzacja nitrobenzolu osiąga wartość 0,61344.

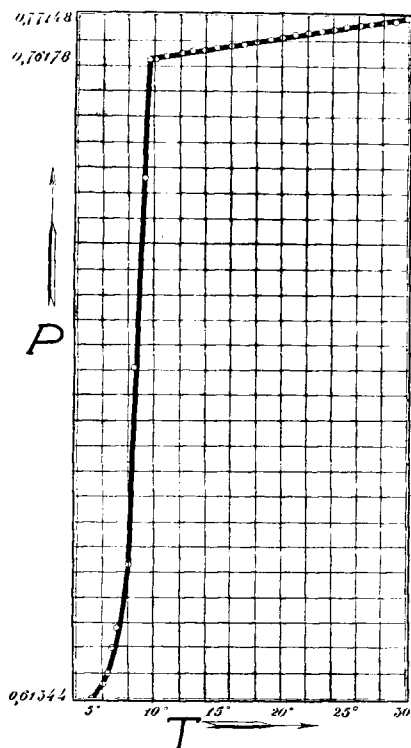
1) R. Clausius: Die mechanische Wärmetheorie, Vol. II, 62, 1879 (Vieweg).

0. Mossotti: Mem. di matem. e fisica in Modena 24, II, 49, 1850.

2) J. Mazur, loc. cit.

(Tablica II) (Polaryzacja nitrobenzolu).

$T$	$\varepsilon$	$D$	$P = \frac{\varepsilon - I}{\varepsilon + 2D}$	$T$	$\varepsilon$	$D$	$P = \frac{\varepsilon - I}{\varepsilon + 2D}$
30 <sup>0</sup>	35,419	1,1925	0,77148	15 <sup>0</sup>	37,429	1,2087	0,76437
29	35,553	1,1936	0,77087	14	37,563	1,2098	0,76383
28	35,687	1,1947	0,77042	13	37,697	1,2109	0,76346
27	35,821	1,1958	0,76995	12	37,831	1,2120	0,76296
26	35,955	1,1968	0,76954	11	37,965	1,2130	0,76241
25	36,089	1,1979	0,76924	10	38,099	1,2141	0,76202
24	36,223	1,1990	0,76857	9,598	38,153	1,2145	0,76178
23	36,357	1,2001	0,76811	9	26,596	1,2196	0,73392
22	36,491	1,2012	0,76764	8,5	17,000	1,2238	0,68815
21	36,625	1,2022	0,76718	8	12,135	1,2280	0,64147
20	36,759	1,2033	0,76671	7,5	11,600	1,2322	0,66171
19	36,893	1,2044	0,76625	7	11,286	1,2364	0,62616
18	37,027	1,2055	0,76578	6,5	11,100	1,2407	0,62143
17	37,161	1,2066	0,76532	6,013	10,973	1,2372	0,61589
16	37,295	1,2076	0,76504	5,497	11,365	1,2482	0,62691



Rys. 2.

Z zachowania się krzywej polaryzacji wnioskujemy, że podczas przemiany jednej modyfikacji ciekłej w drugą również ciekłą cząsteczka nitrobenzolu doznaje zmiany budowy, a więc mamy tu zjawiska wręcz przeciwne niż w przypadku helu<sup>1)</sup>, gdzie polaryzacja zachowuje wartość stałą, a zatem struktura cząsteczki zmianie nie ulega.<sup>2)</sup>

*Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.*

Rękopis otrzymany dnia 22 października 1931.

<sup>1)</sup> M. Wolfke i W. H. Keesom, loc. cit.

<sup>2)</sup> Por. Allotropie bei Flüssigkeiten I, A. Smits, ZS. f. Phys. Chem. A, 153, 287, 1931.