

Stanisław Dobiński.

Wpływ domieszek na temperaturę równowagi ciekłych odmian alotropowych.¹⁾

Influence of Impurities on the Transformation Point of Liquid Allotropic Modifications.²⁾

S u m m a r y.

Recent investigations dealing with the properties of liquid nitrobenzene, in the neighbourhood of the melting point, are yielding discordant results. M. Wolfke and J. Mazur³⁾, in a carefully purified specimen, observe discontinuities at 9,5° C; this temperature, they suggest, represents the transformation point of two distinct modifications of liquid nitrobenzene. Stewart⁴⁾, using X-rays, confirms the assumption. Massy, however, Warren and Wolfenden⁵⁾, Newton Friend⁶⁾ and Piekara⁷⁾ were unable to discover any of the announced discontinuities. The interesting question arises in how far these discrepancies may be accounted for by assuming slight impurities to have been present in the samples used.

When two diluted solution-phases coexist, we have the well-known equation

1) Praca, referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

2) Read at the VI-th Meeting of the Polish Physical Society in Warsaw, September 1932.

3) J. Mazur, Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 181, 1931. J. Mazur, Acta Phys. Pol. I, 53, 1932. M. Wolfke et J. Mazur, Acta Phys. Pol. I, 71, 1932.

4) G. W. Stewart, Phys. Rev., 39, 176, 1932.

5) Massy, Warren, Wolfenden, J. Chem. Soc., 91, 1932.

6) J. Newton Friend, Nature, 129, 472, 1932.

7) A. Piekara, Nature, 130, 93, 1932.

$$\frac{L}{\vartheta} d\vartheta - \frac{x_{II} - x_I}{x_I} R \vartheta dx_I = 0$$

where L stands for the heat of transformation from phase I to phase II , R is the gas-constant (both per 1 gr.-mol.), x_I and x_{II} are the molecular concentrations in phases I and II , and ϑ denotes the abs. temperature of transformation (cf. e. g. van der Waals' *Lehrbuch der Thermodynamik* Vol. II. p. 80); the pressure is here assumed to remain constant. For the difference $\Delta\vartheta$ of the transformation points: of the pure substance and that of the solution we accordingly obtain

$$\Delta\vartheta = \frac{d\vartheta}{dx_I} x_I = \frac{R\vartheta^2}{L} (x_{II} - x_I). \quad (1)$$

That allotropic modifications have unequal dissolving power is a common occurrence; the dielectric constant which influences the dissolving power increases nearly fourfold when we pass from nitrobenzene II to nitrobenzene I ; thus x_I and x_{II} may be assumed unequal. And since the heat L of transformation for nitrobenzene $I \rightarrow II$ is exceptionally small (0,14 cal. per gramme), the effect of slight impurities may be to depress the transformation point below the freezing point; the liquid phase, nitrobenzene II , permanent below 9,5° C, must then disappear.

Let us denote by μ the integral molecular concentration of the solution and by α the ratio $\frac{x_{II}}{x_I}$. The term $x_{II} - x_I$ varies then, during the transformation $I \rightarrow II$, from the value $\mu(\alpha - 1)$ to $\mu\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$. The phase II appears at the temperature

$$\vartheta + \frac{R\vartheta^2}{L} \mu (\alpha - 1),$$

the phase I , however, does not entirely disappear until the temperature

$$\vartheta + \frac{R\vartheta^2}{L} \mu \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$$

is reached. In the case of nitrobenzene we might probably admit that $\alpha < 1$. In fig. 1 p. 293 are shown the probable coexistence lines of the various phases of nitrobenzene. The dotted line a corresponds to M a z u r's numerical data, the line b expresses results which would be found with samples of a less degree of purity.

Physical Laboratory of the Jagellonian University, Cracow.

Manuscript received August 19-th, 1932.

Ostatnie badania własności fizycznych ciekłego nitrobenzolu w pobliżu punktu topnienia wykazują rażące rozbieżności w wynikach. M. Wolfke i J. Mazur¹⁾ zauważyli wyraźną nieciągłość niektórych własności w temperaturze 9,5° C i uważają ten punkt za temperaturę równowagi dwu różnych faz ciekłego nitrobenzolu. Odkrycie ich zostało potwierdzone przez badania röntgenowskie Stewarta²⁾. Przeciwnie Massy, Warren, Wolfenden³⁾, Newton Friend⁴⁾ oraz Piekara⁵⁾ nie zauważyli żadnych nieciągłości.

Nitrobenzol należy do ciał, które bardzo trudno jest otrzymać w stanie czystym. Siłą rzeczy nasuwa się pytanie, czy te zasadnicze różnice mogły być spowodowane przez drobne zanieczyszczenia preparatów, użytych do pomiaru.

Z termodynamicznego punktu widzenia wydaje się to możliwym. Znane równanie współlistnienia faz roztworów rozcieńczonych (patrz np. van der Waals: Lehrbuch der Thermodynamik Vol. II. p. 80) przy stałym ciśnieniu przybiera postać następującą:

$$\frac{L}{\vartheta} d\vartheta - \frac{x_{II} - x_I}{x_I} R \vartheta dx_I = 0;$$

(L ciepło przemiany jednego mola z fazy I do II , R stała gazowa, liczona na jeden mol, x_I i x_{II} stężenia molekularne w fazach I i II , ϑ temperatura bezwzględna przemiany). Przesunięcie temperatury przemiany, wywołane obecnością domieszki, wynosi:

$$\Delta \vartheta = \frac{d\vartheta}{dx_I} x_I = \frac{R \vartheta^2}{L} (x_{II} - x_I). \quad (I)$$

Różnica $x_{II} - x_I$ zmienia się w toku przemiany $I \rightarrow II$, od $\mu(\alpha - 1)$ do $\mu\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$, gdzie μ jest całkowitem stężeniem roztworu (obu faz razem), α oznacza stosunek $\frac{x_{II}}{x_I}$. Faza II zaczyna się tworzyć w temperaturze $\vartheta + \frac{R \vartheta^2}{L} \mu(\alpha - 1)$, faza I znika zupełnie dopiero w temperaturze $\vartheta + \frac{R \vartheta^2}{L} \mu\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$.

1) J. Mazur, Spraw. P. T. F. V, 181, 1931. J. Mazur, Acta Phys. Pol., I, 53, 1932. M. Wolfke i J. Mazur, Acta Phys. Pol. I, 71, 1932.

2) G. W. Stewart, Phys. Rev. 39, 176, 1932.

3) Massy, Warren, Wolfenden, J. Chem. Soc., 91, 1932.

4) J. Newton Friend, Nature, 129, 472, 1932.

5) A. Piekara, Nature, 130, 93, 1931.

Równanie (1) jest podobne do wzoru van't Hoffa na obniżenie temperatury topnienia. W miejsce stężenia występuje tu różnica stężeń w obu fazach, to też domieszki mogą zarówno obniżać jak i podwyższać temperaturę równowagi, zależnie od znaku L i od tego, w której fazie łatwiej się rozpuszczają.

Oba przypadki były obserwowane. Mondain Monval i Schneider¹⁾ stwierdzili, że temperatura równowagi odmian λ i μ ciekłej siarki przesuwają się pod wpływem dodania trójfenilmetanu, naftaliny, fenolu i kamfory ku wyższym temperaturom. Świadczy to, że wszystkie te ciała rozpuszczają się silniej w siarce λ . Ciepło przemiany $S_{\mu} \rightarrow S_{\lambda}$ jest bowiem, wedle ostatnich pomiarów, dodatnie, wynosi ono około 3 kal./gr.²⁾

Przykładów obniżania temperatury równowagi dostarczają ciekłe kryształy. Schenck³⁾ stwierdził, że temperatura równowagi fazy ciekłej krystalicznej i ciekłej izotropowej obniża się bardzo znacznie pod wpływem domieszek. Widocznie rozpuszczają się one słabiej w fazie krystalicznej. Z faktu, że obniżenie jest bardzo duże Schenck wyciąga wniosek, że ciepło przemiany wymienionych faz jest nieznaczące.

Ciepło przemiany faz $I \rightarrow II$ ciekłego nitrobenzolu (0,14 kal./gr.) jest kilkanaście razy mniejsze od wielkości podanych przez Schencka, to też można się spodziewać, że efekt tu będzie odpowiednio większy.

Przypuśćmy, że pewna domieszka rozpuszcza się tylko w fazie I nitrobenzolu, w fazie II jest zupełnie nierozpuszczalna. Łatwo wyliczyć z wzoru (1), że ta jej ilość, która obniży temperaturę topnienia zaledwie o 0,10° C, przesunie temperaturę równowagi $I \rightleftharpoons II$ o 16° C w dół. Taki graniczny przypadek jest mało prawdopodobny, niemniej można się spodziewać, że domieszki rozdzielią się w nierównym stopniu na obie fazy, zwłaszcza, że stała dielektryczna, która nie jest bez wpływu na zdolność rozpuszczania, wzrasta niemal czterokrotnie przy przejściu z fazy II do I . Nieznaczące zanieczyszczenia mogą łatwo obniżyć temperaturę przemiany $I \rightarrow II$ więcej niż o 4° C t. j. poniżej temperatury krzepnięcia. Faza II , trwała poniżej 9,5° C, w tych warunkach wogóle nie wystąpi. Podobne zjawiska były obserwowane w ciekłych kryształach. Vörländer, który wykrył w szeregu związków organicznych fazę ciekłą krystaliczną w pobliżu punktu topnienia a także i poniżej, w stanie

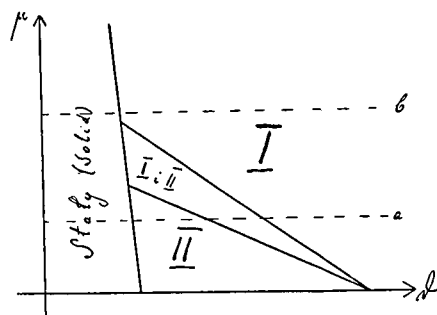
¹⁾ Paul Mondain Monval et Paul Schneider, C. R., 186, 751, 1928.

²⁾ P. Mondain Monval, Bull. Soc. Chim., (4) 39, 1349, 1926.

³⁾ R. Schenck, „Die krystallinenischen Flüssigkeiten“, Habilitationsschrift, Marburg, 1897.

przechłodzonym tylko, podkreśla, że nieodzownym warunkiem ich występowania jest daleko posunięta czystość preparatów.¹⁾

Rysunek 1 ilustruje przybliżony przebieg przypuszczalnych linii współistnienia rozmaitych faz nitrobenzolu. Linja kreskowana *a* odpow-



Rys. 1.

wiada danym Wolfkego i Mazura, *b* pomiarom, w których preparaty, wskutek silniejszego zanieczyszczenia, występują w jednej tylko fazie ciekłej.

Proces przemiany nitrobenzolu *II* w *I* w preparacie Mazura najłatwiej śledzić na wykresie zależności stałej dielektrycznej od temperatury. Stała dielektryczna ulega bowiem największym zmianom w toku omawianej przemiany. O ile można uważać przybliżenie, że pomiary były wykonywane w stanie równowagi termodynamicznej, za dostateczne, dziedzinie współistnienia obu faz odpowiada zakres temperatur od $7,5^{\circ}$ do $9,5^{\circ}$ C.

Być może, że to nieostre przejście jest wywołane przez minimalne zanieczyszczenia, spowodowane działaniem chemicznym nitrobenzolu na okładki metaliczne kondensatora. Wydaje mi się bowiem, że wyniki pomiarów gęstości, w ciągu których nitrobenzol był zamknięty w kwarcowym dilatometrze, przemawiają za nieco (do 1° C) wyższą temperaturą przemiany i ostrzejszym przejściem. Wszystkie punkty od $6,43^{\circ}$ C do $10,16^{\circ}$ C leżą w granicach błędów na jednej prostej. Skok o mniej więcej 0,4%, który prawdopodobnie odpowiada przemianie, występuje dopiero między $10,16^{\circ}$ a $10,76^{\circ}$ C.

Jeżeli interpretacja powyższa odpowiada rzeczywistości, fakt ten byłby jeszcze jednym przykładem ogromnego wpływu minimalnych nawet domieszek na temperaturę równowagi odmian allotropowych o tak małym cieple przemiany jak nitrobenzol *I* i *II*.

¹⁾ D. Vorländer, ZS. Phys. Chem. 57, 357, 1906.

Małe ciepło przemiany utrudnia również w znacznym stopniu wyznaczenie temperatury przemiany z krzywej ostygnięcia. Wiadomo,¹⁾ że temperatura, w której termometr zatrzymuje się, nie jest dokładnie temperaturą ϑ przemiany lecz inną t' , związaną z nią równaniem:

$$t' = \vartheta - \frac{k}{K}(t' - t_0),$$

gdzie t_0 oznacza temperaturę, którąby się ustaliła po upływie czasu nieskończenie długiego (w przybliżeniu temperatura otoczenia), k i K są stałymi, zależnymi od warunków doświadczenia, przyczem K jest proporcjonalna do ciepła przemiany. Poprawka ta w większości prac kryoskopowych nie przenosi 0,01° C, ale przy tak znikomem ciepłe przemiany może dojść w niekorzystnych warunkach do paru stopni.

Panom Profesorom Wł. Natansonowi i K. Zakrzewskiemu składam serdeczne podziękowanie za liczne rady i wskazówki, których mi nie szczędzili.

Zakład Fizyczny Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków.

Rękopis otrzymany dnia 19 sierpnia 1932.

¹⁾ Nernst u. Abegg, ZS. Phys. Chem. 15, 681, 1894.