

A. Piékara.

## Die Dielektrizitätskonstante und die elektrische Polarisation der Lösungen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur.

*Stała dielektryczna i polaryzacja elektryczna mieszanin w okolicy krytycznej temperatury rozpuszczania.*

### Streszczenie.

Zjawiska krytyczne rozpuszczania występują w mieszaninach wielu cieczy o rozpuszczalności ograniczonej, np. w mieszaninach: alkoholu metylowego i dwusiarczku węgla, alkoholu metylowego i hexanu, nitrobenzenu i hexanu i t. d. Po wielu próbach okazało się, że z wymienionych mieszanin jedynie mieszanina nitrobenzenu i hexanu nadaje się do badań zależności stałej dielektrycznej od temperatury, a to ze względu na niski punkt krytyczny, wynoszący  $16,9^{\circ}$ . Celem tej pracy było zbadanie przebiegu stałej dielektrycznej  $\epsilon$ , gęstości  $d$ , polaryzacji gramowej  $P_{gr}$  mieszaniny, oraz polaryzacji molekularnej  $P$  rozpuszczonego nitrobenzenu w zależności od temperatury, szczególnie w pobliżu punktu krytycznego, gdzie, jak wiadomo, opalescencja krytyczna zdradza istnienie fluktuacyj gęstości.

Pomiary wykonywane były, jak dawniej, metodą rezonansową. Kondensator mierniczy wyobraża rys. 1. Elektrodamy są dwa spółośiowe walce platynowe, wtopione w rurki ze szkła termometrycznego. Jest on zanurzony w specjalnym termostacie (rys. 2), pozwalającym na stałe utrzymywanie dowolnej temperatury między  $-4^{\circ}$  a  $+60^{\circ}$ . Przed każdym pomiarem mierzy się temperaturę zarówno zewnątrz, jak i wewnątrz kondensatora (termoogniwo  $g_1$   $g_2$ ). Do mierzenia gęstości służyły piknometr i odpowiednio skonstruowany dilatometr (rys. 2). Zostały one przez wielokrotne ogrzewanie „wyhodowane“, a następnie wycechowane. Nitrobenzen, hexan i benzen (służący do cechowania kondensa-

tora) zostały przez wielokrotną destylację i inne zabiegi chemiczne starannie oczyszczone i osuszone.

Wyniki pomiarów dla mieszaniny o stężeniu krytycznym przedstawia rys. 3. W miarę obniżania temperatury polaryzacja molekularna nitrobenzenu początkowo rośnie, lecz począwszy od 22° maleje coraz gwałtowniej. Przejawia się w tem niezawodnie wpływ fluktuacyj gęstości, choć są one niedość silne, aby wywołać widoczną opalescencję; pojawia się ona dopiero w temperaturze 18,7°. W 16,9° następuje rozdział faz; stała dielektryczna nagle wzrasta na skutek utworzenia się emulsji fazy hexanowej w fazie nitrobenzenowej ( $h/n$ ).

Wyniki dla mieszanin o stężeniu mniejszem i większem od krytycznego przedstawiają rys. 4 i 5. Stała dielektryczna i polaryzacja mają tu przebieg normalny niemal aż do temperatury, w której rozdziela się fazy (w obu wypadkach około + 0,2°). W pierwszym wypadku jednak przebieg krzywych zapowiada niejako wydzielenie się fazy nitrobenzenowej, poczem następuje utworzenie się emulsji  $n/h$  i zrozumiąły spadek stałej dielektrycznej. W wypadku drugim natomiast „zapowiedzi“ owej niema, jedynie gwałtowny wzrost stałej dielektrycznej towarzyszy utworzeniu się emulsji  $h/n$ .

*Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.*

Rękopis otrzymany dn. 7 listopada 1932.

Es gibt viele Flüssigkeitspaare, die bei gewissen Temperaturen begrenzte, bei anderen aber unbegrenzte Löslichkeit aufweisen. Solche Flüssigkeitsmischungen haben in entsprechender (kritischer) Konzentration eine sog. kritische Lösungstemperatur, bei welcher die Trennung der beiden Phasen, vorangezeigt durch die bekannte kritische Opaleszenz, stattfindet. Hier gehören u. a.: Methylalkohol — Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol — Hexan und Nitrobenzol — Hexan. Mehrere Vorversuche zeigen, dass nur das Nitrobenzol-Hexan-Gemisch, dank seiner niedrigen kritischen Lösungstemperatur (16,9°), zu den Polarisationsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur geeignet ist. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die  $DK$   $\epsilon$ , die Dichte  $d$ , die Grammpolarisation  $P_{gr}$  des Gemisches und die Molekularpolarisation  $P$  des gelösten Nitrobenzols in ihrem Verlauf mit der Temperatur zwischen 25° und 16,9° zu untersuchen, insbesondere in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur, wo ausserordentlich starke Dichteschwankungen auftreten und sich durch die kritische Opaleszenz äussern.

Zur Bestimmung der *DK* wurde eine schon früher von mir angewandte Resonanzmethode benutzt<sup>1)</sup>. Die spezielle Bauart des Flüssigkeitskondensators stellt die Fig. 1 dar. Den eigentlichen Kondensator bilden hier zwei koaxiale Platinzylinder, die in zwei Röhren aus Jenaer Thermometerglas eingeschmolzen waren. Die innere, nicht geerdete, Belegung des Kondensators kann bei *D* ein- oder ausgeschaltet werden. Die Flüssigkeit kann mit Hilfe einer bei *a* angeschlossenen Wasserstrahlpumpe aus dem Kondensator in die Flasche *E* entfernt werden; ähnlich kann man den Kondensator mit dem Petroleumäther leicht ausspülen, ohne das Ganze zu berühren. Der Flüssigkeitskondensator war in ein mit Paraffinöl gefülltes Thermostat eingetaucht (Fig. 2). Die Heizspirale *hh* gestattet es, die Flüssigkeitstemperatur bis auf 60° zu erhöhen. Die spezielle Kühlvorrichtung dagegen, die aus den Messingröhren *e*<sub>1</sub> *e*<sub>2</sub>, aus einem Kühler *K* und aus der Pumpe *P* besteht, erlaubt es, die Temperatur des Bades bis -4° herabzusetzen. Vor jeder Messung wurde die Temperatur ausser- und innerhalb des Flüssigkeitskondensators mit Hilfe des Thermoelementes *g*<sub>1</sub> *g*<sub>2</sub> gemessen.

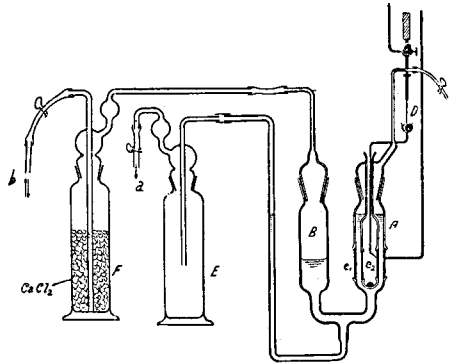


Fig. 1.

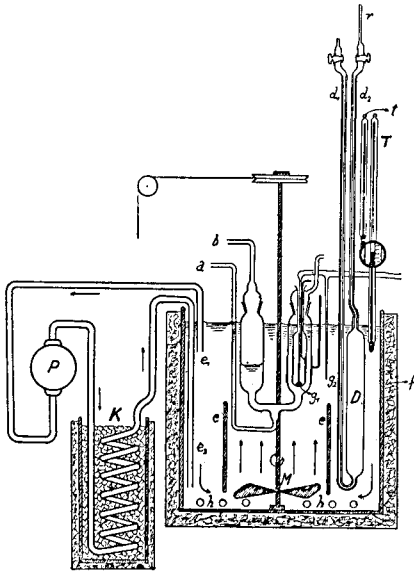


Fig. 2.

Die Dichte der Flüssigkeiten wurde in einem Pyknometer für Konstante und in einem Dilatometer *D* (Fig. 2) für variable Temperaturen gemessen. Beide sind durch vielfaches Erhitzen bis auf etwa 150° und nachfolgendes Abkühlen gealtert und sehr sorgfältig kalibriert worden. Der Versuchskondensator ist mit Benzol in verschiedenen Temperaturen geeicht worden. Alle Flüssigkeiten (Benzol, Hexan, Nitrobenzol) wurden aufs sorgfältigste durch vielfache Destillation, Kristallisation usw. gereinigt und getrocknet.

<sup>1)</sup> A. Pieka ra, Sprawozd. i Prace Pols. Tow. Fiz. III, 313, 1928; Bull. de l'Ac. Pol. des Sc. A, 201, 1928.

Die Messergebnisse für eine Lösung von kritischer Konzentration  $c = 0,51389$  sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Beim Übergang vom  $25^\circ$  zur kritischen Temperatur steigt die  $DK$  wie auch die Dichte der Lösung. Die Gramm- wie auch die Molekularpolarisation zeigen aber einen ganz anderen Verlauf. Sie wachsen anfangs bis zu einem Maximum bei  $22^\circ$  und fallen danach immer mehr. Es ist ersichtlich, dass hier die Dichteschwankungen in Erscheinung treten, obwohl sie anfangs zu

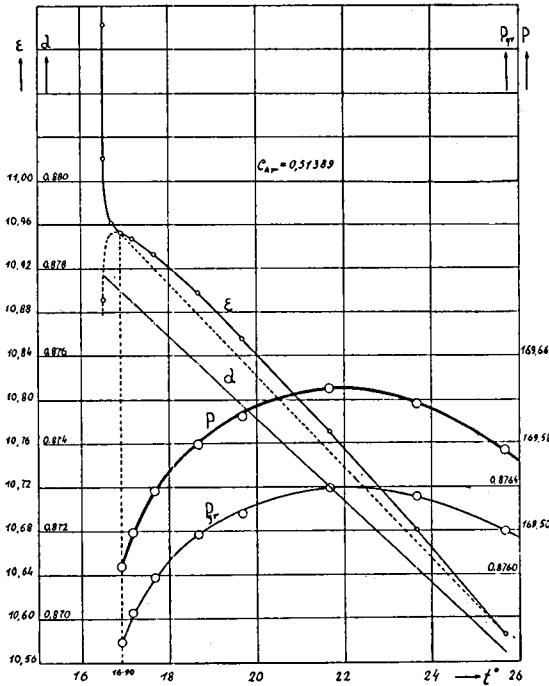


Fig. 3.

schwach sind, um eine sichtbare Opaleszenz hervorzurufen. Diese Opaleszenz zeigt sich erst bei  $18,7^\circ$ . Bei der kritischen Temperatur  $16,9^\circ$  tritt die Trennung der beiden Phasen auf. Die  $DK$  steigt sehr rasch, was der Bildung einer Emulsion von Hexanphase in Nitrobenzolphase (H/N-Emulsion) zuzuschreiben ist. Während der zahlreichen Messungen bei  $16,5^\circ$  (bei ständigem Mischen der Flüssigkeit) bekam ich ausnahmsweise für die  $DK$  einen ungewöhnlich niedrigen Wert (s. Fig. 3), was vermutlich als Folge einer momentanen Phasenumkehr anzusehen ist.

Die Messresultate für die Lösung von kleinerer Grammkonzentration:  $c = 0,18012$  sind in Fig. 4 graphisch wiedergegeben. Die Dichte, die  $DK$  und die Polarisation haben hier einen ganz normalen Verlauf. Zwi-

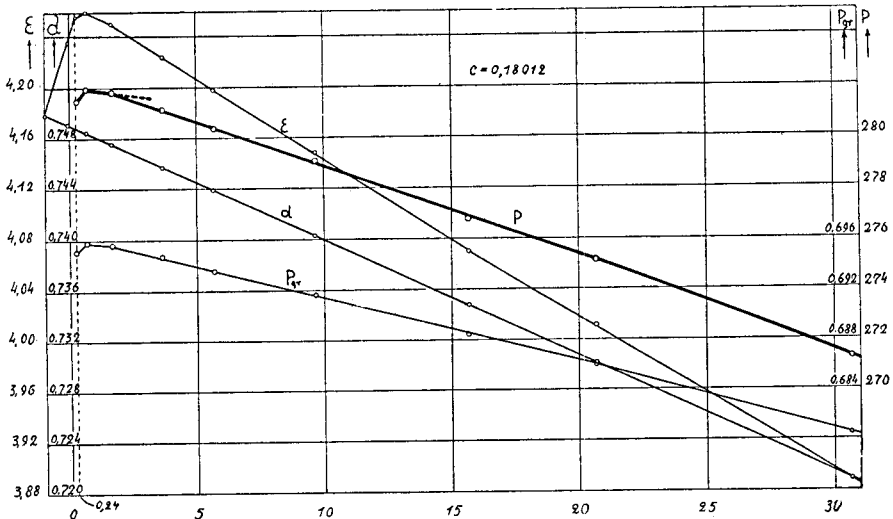


Fig. 4.

schen  $1,65^\circ$  und  $0,24^\circ$ , d. h. unmittelbar vor der Phasentrennung, sehen wir jedoch eine — übrigens unbedeutende — Verkleinerung von  $\epsilon$ ,  $P_{gr}$  und  $P$ . Von  $0,24^\circ$  beginnend ist unsere Lösung nicht mehr homogen: es entsteht eine N/H-Emulsion, was ein starkes Fallen der  $DK$  verursacht. Die oben erwähnte Verkleinerung von  $P$  lässt sich leicht erklären, wenn man beachtet, dass die Nitrobenzolemolekeln einer stärkeren Assoziation unterliegen, wenn die Lösung sich dem Sättigungszustand nähert.

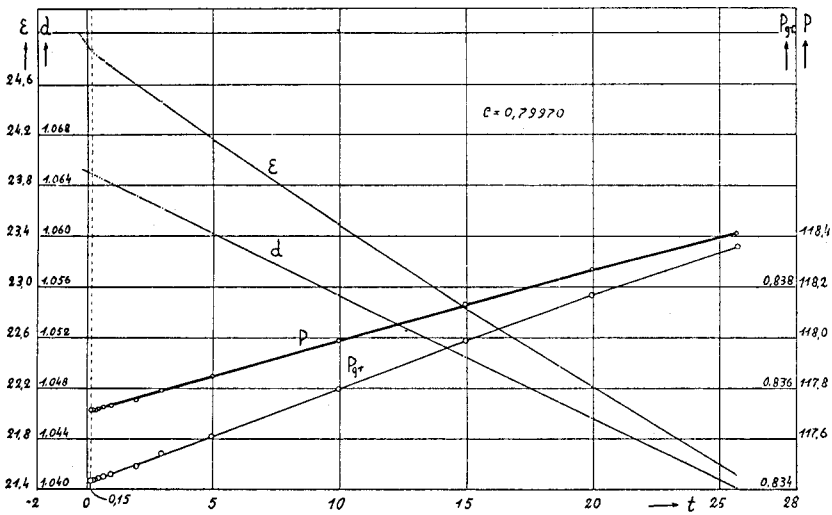


Fig. 5

Ausser diesen Lösungen wurde u. a. auch eine stark konzentrierte Lösung von  $c = 0,79970$  untersucht.  $\varepsilon$ ,  $d$ ,  $P_{gr}$  und  $P$  zeigen hier einen normalen Verlauf (Fig. 5). Erst bei  $0,15^\circ$  erfolgt, begleitet von einer sehr schwachen Trübung (welche schon bei  $0,4^\circ$  ansetzt), die Trennung der beiden Phasen und es entsteht eine milchtrübe, unbeständige H/N-Emulsion. Die Nitrobenzolphase bildet hier die äussere Phase, was ein rasches Ansteigen der  $DK$  zwischen  $+0,15^\circ$  und  $-0,25^\circ$  rechtfertigt.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die Lösung von der kritischen Konzentration in Beziehung auf die dielektrischen Eigenschaften eine besondere Stellung einnimmt. Die Dichteschwankungen rufen hier eine „schwankende“ Assoziation hervor, die zu einer verhältnismässig bedeutenden Polarisierung führt.

*Rydzyna, Physikalisches Laboratorium am Gymnasium im. Sułkowskich.*

Eingegangen am 7. November 1932.