

A. Piekara.

Die Assoziation des Nitrobenzols in Lösungen und dessen Dipolmoment.

Asocjacja w roztworach nitrobenzenu i jego moment elektryczny.

Streszczenie.

Celem tej pracy było zbadanie polaryzacji molekularnej nitrobenzenu w zależności od jego stężenia w mieszaninie z hexanem oraz w zależności od temperatury. Dane te pozwalają obliczyć stopień asocjacji i moment dipolowy nitrobenzenu.

Polaryzację molekularną P oblicza się z danych doświadczalnych przy pomocy wzorów (1) i (1a). W przypadku braku asocjacji wyrażają ją, według teorii Debye'a, równanie (2a). Jeżeli natomiast asocjacja występuje, to, przy pewnych upraszczających założeniach, stosuje się wzór (3). Stąd wynika wzór (4), pozwalający obliczyć stopień asocjacji η . Z drugiej strony, jeśli do obliczenia stopnia asocjacji zastosować metodę statystyczną, to prosty rachunek daje nam wzór (5), wyrażający zależność η od T .

Zbadane zostały mieszaniny o następujących stężeniach ciężarowych (okrągło): 0, 4, 10, 18, 80, 82 i 100%. Wyniki pomiarów zależności ϵ , d , P_{gr} i P od temperatury dla stężenia 4,034% przedstawia rys. 1. Natomiast te same wielkości przy stałej temperaturze, lecz w zależności od stężenia, przedstawia rys. 2. Wreszcie rys. 4 pokazuje, że stopień asocjacji, obliczony na podstawie wzoru (4) przy pomocy zmierzonych polaryzacji (rys. 3), ma zupełnie inny przebieg, niż tego wymaga wzór (5).

Z powyższych danych doświadczalnych obliczony został moment elektryczny μ molekuly nitrobenzenu przy pomocy 3 metod:

1. z zależności P_∞ od T : $\mu_T = 3,7 \cdot 10^{-18}$,
2. z wartości P_∞ i T , przy założeniu, że P_d równe jest polaryzacji molekularnej fazy stałej (dla której zmierzono ϵ i d): $\mu_{st} = 3,99 \cdot 10^{-18}$,
3. z wartości P_∞ i T , przy założeniu, że P_d równa się refrakcji molekularnej, ekstrapolowanej do $\lambda = \infty$: $\mu_{opt.} = 4,04 \cdot 10^{-18}$.

Metody 2 i 3 prowadzą do wartości: $\mu = 4,0 \cdot 10^{-18}$. Natomiast metoda 1 daje wartość nieco mniejszą (fakt taki zachodzi również dla innych substancji). Będzie to wkrótce omówione bliżej w specjalnej publikacji.

Warto wreszcie zaznaczyć, że $P = f\left(\frac{I}{T}\right)$ dla rozcieńczonego roztworu jest funkcją liniową (rys. 1), w szczególności nie wykazuje żadnej anomalji w temperaturze $9,6^\circ$. Zatem ani moment elektryczny molekuly nitrobenzenu, ani jej zdolność polaryzacyjna nie ulegają żadnej zmianie. Allotropja nitrobenzenu nie mogłaby więc polegać za zmianie struktury molekuly.

Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rękopis otrzymany dn. 7 listopada 1932.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Temperaturabhängigkeit der DK, der Dichte und der Grammpolarisation der Hexanlösungen des Nitrobenzols in verschiedenen Konzentrationen von 0 bis 100 Proz. Aus diesen Daten ermittelt man die Molekularpolarisation des Nitrobenzols und daraus den von der Temperatur und Konzentration abhängigen Assoziationsgrad, wie auch das Dipolmoment des Nitrobenzolküküls.

Die Grammpolarisation P_{gr} des gelösten Stoffes berechnet man mit Hilfe der bekannten Additivitätsformel

$$P_{gr} = \frac{I}{c} \left[\frac{\varepsilon - I}{\varepsilon + 2} \frac{I}{d} - (I - c) \frac{\varepsilon_0 - I}{\varepsilon_0 + 2} \frac{I}{d_0} \right], \quad (1)$$

wo ε und d die DK bzw. die Dichte der Lösung, ε_0 und d_0 die des reinen Lösungsmittels und c die Gewichtskonzentration der Lösung bezeichnen. Multipliziert man P_{gr} mit dem Molekulargewicht M , so erhält man die Molekularpolarisation

$$P = M \cdot P_{gr}. \quad (1a)$$

Nach der Debye'schen Dipoltheorie setzt sich die Molekularpolarisation P_∞ im Falle der nichtauftretenden Assoziation (unendliche Verdünnung) aus zwei Anteilen: einem „dielektrischen“ P_d und einem „paraelektrischen“ P_p zusammen. Es sind:

$$P_d = \frac{4\pi}{3} N \gamma, \quad P_p = \frac{4\pi N \mu^2}{9 k T}, \quad (2)$$

$$\text{also} \quad P_\infty = P_d + P_p = \frac{4\pi}{3} N \gamma + \frac{4\pi N \mu^2}{9 k T} = A + B \cdot \frac{I}{T}, \quad (2a)$$

wobei γ die Polarisierbarkeit und μ das elektrische Moment des Moleküls bedeuten. Wenn die sog. „einfache“ Assoziation¹⁾ auftritt, können wir die Fundamentalgleichung (2a) der Debye'schen Theorie in einer etwas veränderten Form schreiben:

$$P = \frac{4\pi}{3} N \gamma + \frac{4\pi(N - N_a)\mu^2}{9kT}, \quad (3)$$

wobei N_a die Anzahl der paarweise assoziierten Moleküle bedeutet. In dieser Gleichung ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die Konstante des inneren Feldes $\frac{4\pi}{3}$ für höhere Konzentrationen, wie auch die Polarisierbarkeit der assoziierten Moleküle unverändert bleiben. Aus (2a) und (3) kann man den Assoziationsgrad η , d. h. das Verhältnis der assoziierten zur gesamten Zahl der Moleküle, ermitteln:

$$\eta = \frac{N_a}{N} = \frac{P_\infty - P}{P_\infty - P_d}. \quad (4)$$

Ein solches Verfahren wurde von vielen Autoren vorgeschlagen²⁾. Andererseits lässt sich die Assoziation auf Grund der klassischen Statistik auffassen³⁾. Nach dem Boltzmann'schen Gesetz kann man die Zahl der nicht assoziierten Moleküle folgenderweise ausdrücken:

$$N - N_a = N e^{-\frac{E}{kT}},$$

wo E die Assoziationsenergie bedeutet. Daraus ergibt sich für η :

$$\eta = 1 - e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (5)$$

Nach der Wolfke'schen⁴⁾ Theorie der in den Lösungen auftretenden Assoziation muss man, um η genauer zu berechnen, den Ausdruck (5) noch mit einem von der Temperatur unabhängigen Faktor multiplizieren:

$$\eta = K \left(1 - e^{-\frac{E}{kT}} \right), \quad (6)$$

wobei K nur von dem Molenbruch und von einer jeder Molekülsorte zugehörigen Konstante abhängt.

Die von mir angewandte experimentelle Messmethode ist schon im vorhergehenden Artikel kurz besprochen worden⁵⁾. Hier soll nur eine

¹⁾ M. Wolfke, Phys. ZS. 29, 713, 1928.

²⁾ J. Errera, Phys. ZS. 29, 426, 1928; „Polarisation Dielectrique“, Presses Univ. Paris, 1928; J. Roliński, Phys. ZS. 29, 658, 1928; M. Wolfke und J. Mazur, Sprawozd. i Prace Polsk. Tow. Fiz., V, 357, 1921.

³⁾ M. Wolfke, und J. Mazur, l. c.

⁴⁾ M. Wolfke, l. c.

⁵⁾ A. Piekara, diese Zeitschr. I, 387, 1932.

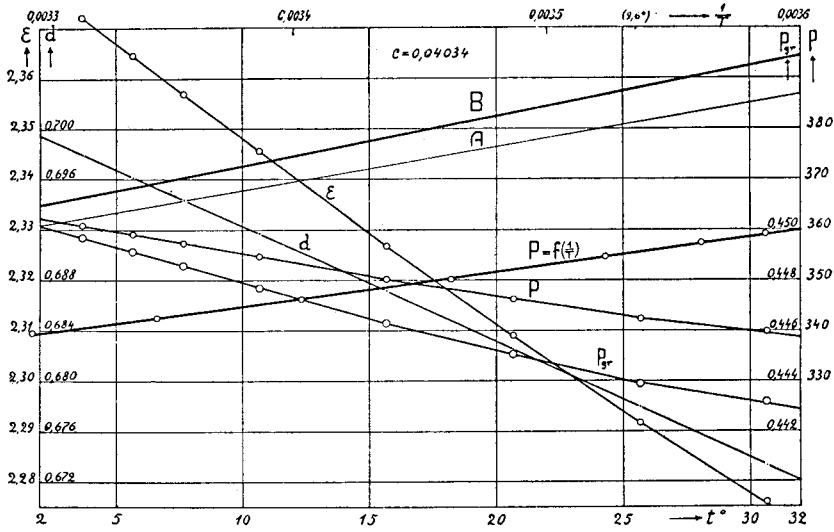


Fig. 1.

kurze Übersicht einiger Ergebnisse dargestellt werden, eine ausführliche Beschreibung dagegen ist zur speziellen Publikation bestimmt.

Es sind Nitrobenzol-Hexangemische von folgenden Grammkonzentrationen des Nitrobenzols (rund): 0, 4, 10,

18, 80, 82, und 100 Proz. in Abhängigkeit von der Temperatur experimentell untersucht worden. In der Fig. 1 sind die DK ϵ , die Dichte d und die Grampolarisation P_{gr} der Lösung von der Konzentration 4,034 Proz., wie auch die Molekularpolarisation P des gelösten Nitrobenzols in ihrem Temperaturverlauf graphisch dargestellt. Dieselben Größen sind bei konstanter Temperatur als Funktion der Konzentration in Fig. 2 wiedergegeben. Die P -Isothermen sind graphisch auf die Konzentration Null mit Beibehaltung der Debye'schen Bedingung ($P_{\infty} - A$) $T = const.$ ($A = 41 \text{ cm}^3$ bedeutet hier die Molekularpolarisation des festen Nitrobenzols) extrapoliert worden¹⁾. Die so gefundenen Werte bilden in Abhängigkeit von der Temperatur die in Fig. 1 und 3 fettgedruckte Gerade B. Unab-

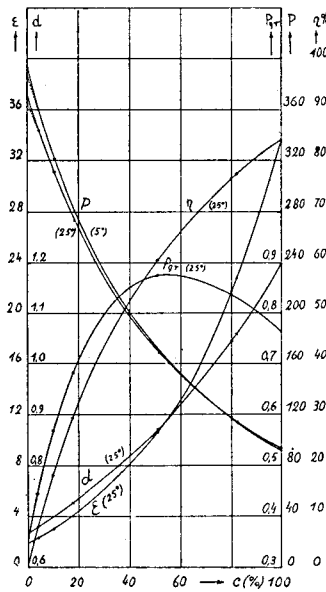


Fig. 2.

¹⁾ Vgl. L. Lange, ZS. f. Phys., 33, 169, 1925.

hängig davon wurde die Extrapolation mit Hilfe entsprechend berechneter algebraischer Kurvenstücke $P = \alpha + \beta c + \gamma c^2 + \delta c^3$ ausgeführt; dieses Verfahren liefert für P etwas kleinere Werte (in Fig. 2 eine punktierte Linie, in Fig. 1 und 3 die Gerade A). Zur Berechnung des Assoziationsgrades wurden die nach der ersten Methode erhaltenen P_∞ -Werte ($P_d = 41 \text{ cm}^3$, Gerade B) benützt. Die für verschiedene Konzentrationen gemessenen Molekularpolarisationen P sind in Fig. 3 (in einer sehr groben Skala)

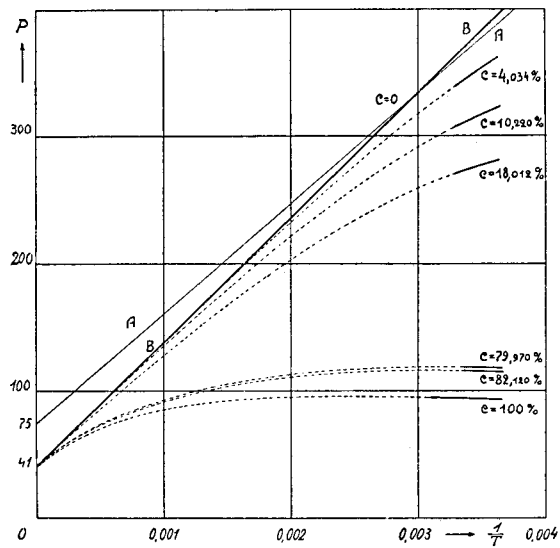


Fig. 3.

in Abhängigkeit von $\frac{I}{T}$ graphisch dargestellt. Die aus diesen Daten

berechneten η sind mit den theoretischen η in Fig. 4 verglichen worden. Wir ersehen daraus, dass hier überraschende Abweichungen eintreten, die durch Einführung eines von der Temperatur unabhängigen Faktors

(Formel (6)) nicht beseitigt werden können. Ich möchte bemerken, dass dafür die vereinfachenden Annahmen, die nicht bloss der Herleitung der Formel (5) oder (6), aber vielmehr der Herleitung der Formel (4) zugrundegelegt wurden, verantwortlich sind.

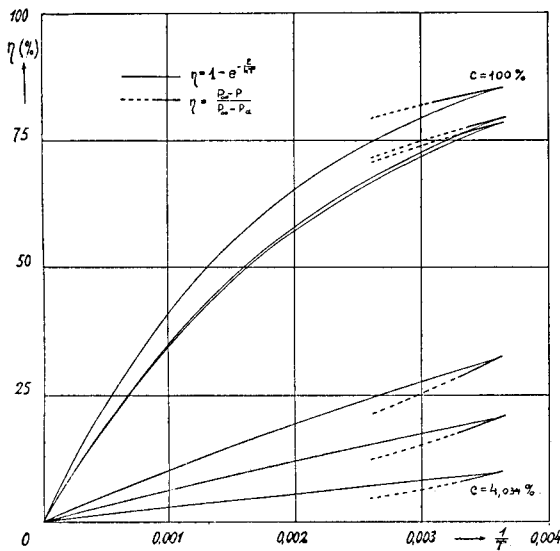


Fig. 4.

Von diesen Untersuchungen ist nur ein Schritt zur Bestimmung des Dipolmomentes des Nitrobenzolkörpers zu machen. Dies kann auf drei Wegen geschehen:

1. Aus der Temperaturabhängigkeit von P_∞ (Gerade A, Fig. 1 und 3). Wie man aus der Fig. 3 ersehen kann, beträgt der dielektrische (von der Temperatur unabhängige) Anteil P_d der Polarisation 75 cm^3 (dagegen liefern andere Methoden viel weniger, s. u.). Der paraelektrische Anteil $P_p = 290,8 \text{ cm}^3$ bei 25° . Daraus ergibt sich $\mu_T = 3,7 \cdot 10^{-18}$ ¹⁾.

2. Man nimmt an, dass P_d gleich der an der Substanz in festen Zustand gemessenen Molekularpolarisation ist:

$$P_d = P_{\text{fest}} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}$$

Meine Messungen bei 0° ergeben ²⁾: $\varepsilon = 3,44$, $d = 1,672$, $P_d = 41,1 \text{ cm}^3$. Daraus ergibt sich für den paraelektrischen Anteil (bei 25°) $P_p = P_\infty - P_d = 329 \text{ cm}^3$, wo $P_\infty = 370 \text{ cm}^3$ der Geraden B entnommen ist. Folglich ist $\mu_{\text{fest}} = 3,99 \cdot 10^{-18}$ ³⁾.

3. Für den dielektrischen Anteil der Molekularpolarisation ist der Wert der für unendlich lange Wellen extrapolierten optischen Molekularrefraktion einzusetzen:

$$P_d = R_\infty = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \right)_{\lambda = \infty}$$

Nach Williams ⁴⁾ haben wir: $P_d = R_\infty = 32 \text{ cm}^3$. Also $P_p = 338 \text{ cm}^3$ (bei 25°) und deraus $\mu_{\text{opt.}} = 4,04 \cdot 10^{-18}$ ⁵⁾.

Als Gesamtergebnis der zwei letzten Methoden ist es wünschenswert, für das Dipolmoment den Wert:

$$\mu = 4,0 \cdot 10^{-18}$$

anzunehmen. Er ist etwas höher als der von Williams (l. c.) gefundene ($3,9 \cdot 10^{-18}$). Eine besondere Stellung nimmt die erste Methode, welche ein kleineres Moment, als die anderen liefert, ein ⁵⁾. Näheres darüber soll, wegen der Kürze dieses Referates, in der nächsten Publikation berichtet werden.

Hier soll nur noch ein wichtiger Umstand hervorgehoben werden. Die Fig. 1 zeigt, dass die in verdünnter Lösung ermittelte Gesamtpolari-

¹⁾ Dieser Wert ist ziemlich ungenau, weil die Extrapolation der $P(c)$ -Kurve auf Konzentration 0 (Fig. 2) eine grosse Bedeutung für die Neigung der Gerade A (Fig. 3) hat. Z. B. eine frühere, etwas weniger genaue Extrapolation führt zu $\mu_T = 3,54 \cdot 10^{-18}$ (Vgl. eine kurze Notiz vom Verfasser in Phys. Rev. 42, 449, 1932).

²⁾ Siehe A. Piekara, Nature, 130, 93, 1932.

³⁾ Man kann P_∞ -Werte auch der Gerade A entnehmen; das führt zu etwas kleineren μ (nämlich um $0,02 \cdot 10^{-18}$, was kaum die Messfehlergrenzen überschreitet (Vgl. die oben erwähnte Notiz in Phys. Rev. l. c.).

⁴⁾ J. W. Williams, Phys. ZS. 29, 174, 1928.

⁵⁾ Eine solche Tatsache ist z. B. für Brenzkatechindiäthyläther von E. Bretschger, (Phys. ZS. 32, 765, 1931) festgestellt worden.

sation P des Nitrobenzols als Funktion von $\frac{I}{T}$ auf das genaueste durch eine Gerade dargestellt ist. Dies beweist uns aber, dass das elektrische Moment, wie auch die Polarisierbarkeit des Moleküls in dem hier in Betracht kommenden Temperaturintervall konstant bleiben. Wenn also in flüssigem Nitrobenzol bei ungefähr $9,6^\circ$, wie darauf mehrere Untersuchungen hinweisen¹⁾, eine Umwandlung stattfindet, kann diese Umwandlung nicht auf der Änderung des Dipolmomentes oder der Polarisierbarkeit beruhen. Folglich darf die Struktur des Moleküls am Umwandlungspunkt keine Änderung erfahren²⁾.

Rydzyna, Physikalisches Laboratorium am Gymnasium im. Sułkowskich.

Eingegangen am 7. November 1932.

¹⁾ Siehe nachstehendes Referat von A. Piekara und J. Mazur (Acta Phys. Pol. I, 401, 1932).

²⁾ Vgl. L. Meyer, ZS. f. Phys. 75, 421, 1932.