

A. Piekara i J. Mazur.

## La constante diélectrique du nitrobenzène en rapport avec la température.

*O zależności stałej dielektrycznej nitrobenzenu od temperatury.*

### Streszczenie.

Stałą dielektryczną i gęstość nitrobenzenu w zależności od temperatury badaliśmy obaj, zupełnie niezależnie od siebie, różnymi metodami. Jeden z nas (J. Mazur) otrzymał w temperaturze 9,6° pewne anomalje, wskazujące na istnienie dwóch modyfikacji ciekłego nitrobenzenu<sup>1)</sup>. Drugi z nas (A. Piekara) anomalij tych nie otrzymał<sup>2)</sup>. W tym czasie zaczęły ukazywać się prace różnych badaczy, których wyniki co do występowania nitrobenzenu w dwóch różnych modyfikacjach podzieliły się niemal równo na „za“ i „przeciw“. Obecnie wytworzył się taki stan:

A. Badania M. Wolfkego i J. Mazura (stała dielektryczna, gęstość i efekt cieplny, l. c.), G. W. Stewarta<sup>3)</sup> (rozproszenie promieni X) i H. Trottera<sup>4)</sup> (stała Kerr'a) wymagają hipotezy o istnieniu allotropji w nitrobenzenie;

B. Badania M. Wolfkego i S. Ziemeckiego<sup>5)</sup> (spółczynnik załamania i widmo Ramana), Wolfendena i jego współpracowników<sup>6)</sup> (gęstość), oraz A. Piekary (stała dielektryczna, gęstość i moment dipolowy, l. c.) nie wymagają hipotezy o allotropji nitrobenzenu.

Wobec takiego stanu rzeczy postanowiliśmy wspólnie przeprowadzić pomiar stałej dielektrycznej nitrobenzenu w okolicy punktu przemiany, t. j. 9,6°. Dla stałej dielektrycznej, bowiem, otrzymaliśmy najjaskrawszą rozbieżność. Pomiarzy zostały wykonane na aparaturze A. Piekary. Użyto dwóch preparatów nitrobenzenu: preparatu (P), oczyszczonego dawniej przez A. Piekarę, oraz preparatu (M) „z benzenu krystalicz-

1) 2) 3) 4) 5) 6) P. odpowiednie odnośniki w tekście francuskim.

nego“ firmy Mercka. Wyniki okazały się z dokładnością do 0,02 zgodne z dawnymi wynikami A. Piekary, przyczem dla preparatów (P) i (M) otrzymano te same stałe dielektryczne z dokładnością do 2-go znaku, natomiast przewodnictwo preparatu (M) okazało się znacznie większe, co się przejawiało spłaszczeniem krzywej rezonansu.

#### Stała dielektryczna nitrobenzenu.

Temperatura	Pomiary wspólne		Interpolowane z pomiarów	
	preparat (P)	preparat (M)	J. Mazura	A. Piekary
8,00°	36,76	36,76	ok. 13	36,77
8,97°	36,56	36,56	„ 27	36,58
9,97°	36,35	36,36	„ 38	36,37
10,96°	36,15	—	„ 37,8	36,16

Pomiary nasze, jak wynika z powyższej tablicy, nie wskazują na istnienie modyfikacji II nitrobenzenu. Być może, że warunki pojawienia się odmiany II (dotychczas nieznanie) wystąpiły przypadkowo u J. Mazura, G. W. Stewarta i H. Trottera, nie wystąpiły jednak w tych doświadczeniach. Do czasu potwierdzenia innych badań nad nitrobenzenem (efekt cieplny, dyfrakcja promieni X i t. d.) które dotychczas dały wynik pozytywny, kwestję istnienia allotropji w nitrobenzenie należy uważać za jeszcze nieostatecznie rozwiązaną.

Nous avons étudié la constante diélectrique et la densité du nitrobenzène en rapport avec la température tous les deux, mais complètement indépendamment l'un de l'autre et au moyen de méthodes différentes. L'un de nous (J. Mazur) a trouvé à la température de 9,6° certaines anomalies qui indiquaient clairement l'existence de deux états liquides du nitrobenzène<sup>1)</sup>. L'autre (A. Piekara) n'a pas trouvé ces anomalies<sup>2)</sup>. En même temps des publications de différents auteurs commencèrent à apparaître, contenant des travaux dont les résultats au sujet de l'existence de deux différents états du nitrobenzène étaient

<sup>1)</sup> Sprawozd. i Prace Pol. Tow. Fiz. 5, 181, 1931; Acta Physica Polonica 1, 53, et 71, 1932; ZS. Phys. 74, 110, 1932.

<sup>2)</sup> Nature 130, 93, 1932; Acta Phys. Pol. 1, 393, 1933; Phys. Rev. 42, 449, 1932.

presque en nombre égal „pour“ et „contre“. La situation qui en résulte est à présent celle-ci:

A. Les résultats des recherches de MM. M. Wolfke et J. Mazur (constante diélectrique, densité et effet thermique, l. c.), de M. G. W. Stewart (dispersion des rayons X)<sup>1)</sup> et de M. H. Trotter (constante de Kerr)<sup>2)</sup> exigent l'hypothèse de l'existence d'une allotropie dans le nitrobenzène;

B. Les résultats des recherches de MM. M. Wolfke et S. Ziemiecki (indice de réfraction et spectre de Raman)<sup>3)</sup>, de M. Wolfenden et de ses collaborateurs (densité)<sup>4)</sup>, ainsi que de M. A. Piekara (constante diélectrique, densité et moment du dipôle, l. c.) n'exigent pas la dite hypothèse.

En présence de cet état de choses, nous avons décidé d'effectuer en commun la mesure de la constante diélectrique du nitrobenzène au voisinage du point de transformation, c'.-à-d. de 9,6°, comme c'est pour la constante diélectrique que nous avons trouvé l'écart le plus frappant. Les mesures ont été effectuées au moyen du dispositif de M. A. Piekara. On s'est servi de deux préparations du nitrobenzène: de la préparation (P), obtenue auparavant par M. A. Piekara, et de la préparation (M), obtenue avec du „benzène cristallin“ de la M<sup>on</sup> Merck. Les résultats s'accordèrent à 0,02 près avec les résultats précédents de M. A. Piekara; les préparations (P) et (M) ont donné les mêmes valeurs de la constante diélectrique, avec une précision allant jusqu'à la deuxième décimale, par contre la conductibilité de la préparation (M) était notablement plus grande, ce qu'on reconnaît à l'aplatissement de la courbe de résonance.

Constante diélectrique du nitrobenzène.

Température	Mesures en commun		Valeurs interpolées d'après les mesures	
	Préparation (P)	Préparation (M)	de M. J. Mazur	de M. A. Piekara
8,00°	36,76	36,76	env. 13	36,77
8,97°	36,56	36,56	„ 27	36,58
9,97°	36,35	36,36	„ 38	38,37
10,96°	36,15	—	„ 37,8	36,16

1) Phys. Rev. 39, 176, 1932.

2) Phys. Rev. 40, 1052, 1932.

3) Acta Phys. Pol. I, 271, 1932.

4) Massy, Warren et Wolfenden, Nature, 129, 441, 1932.

Les nombres du tableau inséré ci-dessus font voir que nos mesures n'ont pas montré l'existence de l'état II du nitrobenzène. Il faut supposer que les conditions (jusqu'à présent inconnues) de l'existence de l'état II ont eu lieu fortuitement dans les expériences de MM. J. M a z u r, G. W. S t e w a r t et H. T r o t t e r et n'ont pas eu lieu dans les expériences des auteurs. Jusqu'au moment où les résultats positifs des autres recherches sur le nitrobenzène (effet thermique, diffraction des rayons X etc.) obtenus jusqu'à présent auront été confirmés il faut considérer que la question de l'existence d'une allotropie dans le nitrobenzène n'est pas encore définitivement résolue.

---