

Arkadiusz Piekara.

Die Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols und seine Feuchtigkeit.

Stała dielektryczna nitrobenzenu a jego wilgotność.

Streszczenie.

Próby znalezienia anomalji na krzywej $\varepsilon(t)$, jakie przeprowadziłyśmy niedawno wspólnie z J. Mazurem¹⁾, nie doprowadziły do pozytywnego rezultatu. Postanowiłem tedy, korzystając z uprzejmej propozycji Panów Prof. Dr. M. Wolfkego i Doc. Dr. J. Mazura, zbadać nitrobenzen, oczyszczony dawniej przez J. Mazura do jego badań²⁾. Preparat ten trzymałem przez 4 tygodnie nad świeżo wyprazonym $CaCl_2$, skutkiem czego temperatura jego krzepnięcia doszła do $5,74^0$. Bezpośrednio przed pomiarem został przekrystalizowany; otrzymana frakcja miała temp. krzepnięcia również $5,74^0$. Wyniki pomiarów (tablica I, oraz oznaczone krzyżykami na rys. 1) wskazują na zgodność z pomiarami dawniejszemi, oraz na brak anomalji w punkcie $9,6^0$.

W tablicy II zebrane są wyniki różnych autorów. Uderzające jest to, że większej wilgotności nitrobenzenu (niższy p. krzepnięcia) towarzyszy większa stała dielektryczna. Dla sprawdzenia, czy istotnie zachodzi taka zależność, przeprowadziłem szereg pomiarów z nitrobenzenem Mercka, do którego dodałem niewielką ilość wody. Pomimo wstrząsania i długotrwałego nasycania, stała dielektryczna zwiększyła się za ledwie w drugim znaku (tabl. III, rys. 1). Nie pojawiła się również nieciągłość³⁾.

¹⁾ A. Piekara i J. Mazur, Acta Phys. Pol. I, 401, 1932.

²⁾ Preparat ten używany był do badań optycznych przez S. Ziembickiego (Acta Phys. Pol. I, 271, 1932).

³⁾ A. van Itterbeek (Nature, 130, 399, 1932) znalazł, że właśnie w wilgotnym nitrobenzenie pojawia się załamanie krzywej lepkości, które w suchym preparacie nie występuje.

Wilgotność nitrobenzenu okazała się czynnikiem, nie mającym większego wpływu na stałą dielektryczną. Chociaż więc pod tym względem wilgotność jest niezbyt „niebezpieczna“, to jednak kryć się w niej może duże niebezpieczeństwo dla metody pomiaru, gdyż jednocześnie z wilgotnością preparatu zwiększa się jego przewodnictwo. Aby więc móc porównywać wartości stałej dielektrycznej, otrzymane przez różnych autorów (głównie dla cieczy), należałoby stosować jedną metodę, niewrażliwą na przewodnictwo, o ściśle określonych ważniejszych szczegółach konstrukcji. Szczególnie pożądanem byłoby to dla tak obecnie doniosłej dziedziny momentów dipolowych, gdzie między wynikami różnych autorów zachodzą dość duże rozbieżności. Na taką „standardową“ metodę nadawałaby się metoda rezonansowa, która łączy w sobie wysoką czułość z łatwo dającym się wyeliminować wpływem przewodnictwa.¹⁾

Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rękopis otrzymany dnia 7 listopada 1932.

Einige, vor kurzer Zeit mit J. M a z u r²⁾ durchgeführten Versuche, eine Unstetigkeit in der $\varepsilon(t)$ -Kurve zu finden, haben ein negatives Resultat ergeben. Auf den freundlichen Vorschlag der Herren: Prof. Dr. M. W o l k e und Doz. Dr. J. M a z u r habe ich das schon früher von J. M a z u r zu seinen Untersuchungen gereinigte Nitrobenzol untersucht³⁾. Dieses Präparat wurde noch 4 Wochen lang über besonders gebranntem Chlorcalcium stehen gelassen, wonach sein Gefrierpunkt bis $5,74^{\circ}$ steigt. Unmittelbar vor der Messung wurde es kristallisiert und die gewonnene Fraktion (Gefrierpunkt ebenfalls $5,74^{\circ}$) zur Messung verwendet. Vor den Messungen wurde der Versuchskondensator mit speziell gereinigtem Benzol geeicht⁴⁾ und mit gut getrockneter Luft gespült. Die Messergebnisse sind in der Tab. I und in der Fig. 1 (mit \times bezeichnet) dargestellt.

¹⁾ Metodę tę udoskonalił i nawet do elektrolitów zastosował M. J e ż e w s k i.

²⁾ A. P i e k a r a i J. M a z u r, Acta Phys. Pol., I, 401, 1932.

³⁾ Dieses Präparat wurde zu optischen Untersuchungen von S. Z i e m e c k i (Acta Phys. Pol. I, 271, 1932) gebraucht.

⁴⁾ Für die DK des Benzols wurde bei 20° der Wert $\varepsilon = 2,2825$ und für $\frac{\delta \varepsilon}{\delta t}$ wurde der Wert $-0,00198$ angenommen (L. H a r t s h o r n und D. A. O l i v e r, Proc. Roy. Soc. A, 123, 664, 1929).

Tabelle I.

Die DK des Nitrobenzols (Erstarrungspunkt bei 5,74°)

t°	ϵ
6,46	37,10
9,97	36,36
17,96	34,73

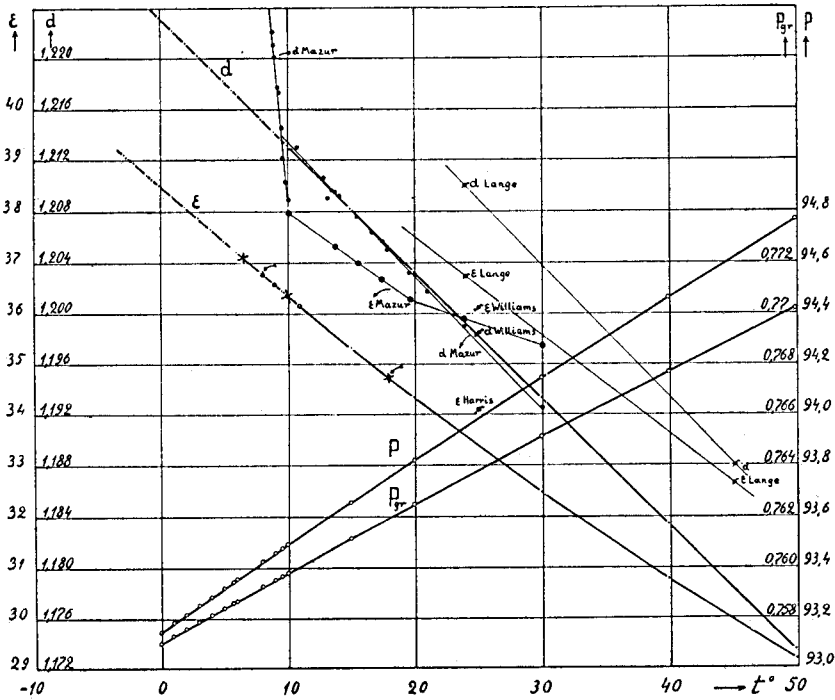


Fig. I.

Sie weisen erstens auf eine vollkommene Übereinstimmung mit den früheren Messungen und zweitens auf das Fehlen irgendwelcher Anomalie bei 9,6° hin.

In der Tabelle II sind die von verschiedenen Autoren gemessenen DK samt den Erstarrungspunkten der untersuchten Präparate zusammengefasst. Es ist überraschend, dass je grössere Feuchtigkeit (tiefere Erstarrungstemperatur) die Präparate aufweisen, desto höhere DK sie besitzen. Um diesen Zusammenhang an Hand der mit Hilfe einer einzigen Methode durchgeführten Messungen zu verifizieren, wurde die DK

Tabelle II.
Die DK des Nitrobenzols nach verschiedenen Autoren.

Präparat gereinigt von	ϵ gemessen von	Erstarungspunkt	ϵ		In der Fig. 1 gezeichnet durch
			bei 25°	bei 9,97°	
Lange (?) . . .	Lange	?	36,52	—	
Williams . . .	Williams	5,1°-5,4°	36,10	—	
Mazur	Mazur	5,5°	35,80	—	
Piekara	Piekara	5,66°	33,38	36,37	
„	Mazur und Piekara	„	—	36,35	
Präparat von Merck aus kryst. Benzol . . .	„	5,57°	—	36,36	
Mazur, nachher	„	5,57°	—	36,36	
Piekara	Piekara	5,74°	—	36,36	

des wasserhaltigen Nitrobenzols gemessen. Das Nitrobenzol wurde mit einigen Tropfen redestillierten Wassers versetzt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Trotz langwieriger Sättigung mit Wasser erhöhte sich die DK des Nitrobenzols kaum in der zweiten Dezimalstelle. Auch bei 9,6° tritt kein Sprung der DK auf.¹⁾ Dies zeigt die Fig. 1 und die Tab. III, wo nebst ϵ bei 17,96° und ϵ bei 8,00° die Gefrierpunkte angegeben sind.

Tabelle III.
Die DK des wasserhaltigen Nitrobenzols.

Präparat von Merck aus kryst. Benzol	Erstarungspunkt	ϵ		Elektrische Leitfähigkeit	Bemerkungen
		bei 17,96°	bei 8,00°		
Trocken	5,57°	34,73	36,76	Wächst ↓	Liegen genau auf der Kurve — in Fig. 1
1 Wassertropfen zu ca. 20 cm ³ Nitrobenzol zugefügt und geschüttelt	—	34,73	—		
Wiederholt	5,24°	34,74	—		
Nach 1 Stunde	—	34,75	—		
Nach 24 Stunden	—	34,75	—		
Nach 3 Wochen	5,24°	34,78	36,84		Liegen fast genau auf derselben Kurve

¹⁾ A. van I t t e r b e e k (Nature, 130,399, 1932) fand, dass gerade in wasserhaltigem Nitrobenzol eine Brechung der Zähigkeitskurve eintritt, was im gut getrockneten Präparat nicht stattfindet.

Es zeigt sich daher, dass der Wassergehalt des Nitrobenzols ohne grösseren Einfluss auf die DK bleibt. Trotzdem kann sich in einem solchen — ja sogar äusserst geringem — Wassergehalt eine bedeutende Gefahr, nämlich in Hinsicht auf die Messmethode, verbergen, weil sich mit dem Wassergehalt auch die elektrische Leitfähigkeit vergrössert. Um also die von verschiedenen Autoren an Flüssigkeiten gemessenen DK-Werte vergleichen zu können, müsste man nur eine (vielleicht einzige) Methode, benutzen, die für die Leitfähigkeit der Flüssigkeit unempfindlich ist und deren wichtigere Konstruktionseinzelheiten genau bestimmt wären. Dies wäre erwünscht besonders für das heutzutage so wichtig gewordene Gebiet der elektrischen Dipolmomente, wo die Messergebnisse verschiedener Autoren ziemlich grosse Abweichungen aufweisen. Als eine solche „Standartmethode“ wäre eine zweckmässig ausgearbeitete Resonanzmethode sehr empfehlenswert, da sie sich durch hohe Empfindlichkeit und leicht zu beseitigenden Leitfähigkeitseinfluss auszeichnet. ¹⁾ ²⁾

Rydzyńska, Physikalisches Laboratorium am Gymnasium im. Sułkowskich.

Eingangen am 7. November 1932.

¹⁾ Diese Methode wurde letzters von M. J e ż e w s k i, vervollkommenet und sogar für Elektrolyte angewandt.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Arbeit von H. B r a u n e und W. G i e r t z (ZS. f. phys. Chem. (A), 161, 389, 1932), die mit der Schwebungsmethode (so wie J. M a z u r) arbeiteten, finden die Autoren für die DK des Nitrobenzols bei 25,0⁰ den Wert 35,00. Er ist kaum etwas kleiner als der von J. M a z u r aber grösser als der vom Verfasser (s. Tab. II). Ausserdem finden diese Autoren bei der Untersuchung der Dichte und der DK des getrockneten und wasserhaltigen Nitrobenzols ebenfalls keine Anomalie. Zu denselben Schlüssen für die Dichte und die Viskosität gelangen auch E. C o h e n und L. C. J. B o e k h o r s t (Proc. Amsterdam 35, 1016, 1932). Dies deckt sich nicht mit dem Befund von A. v a n I t t e r b e e k über die Viskosität des wasserhaltigen Nitrobenzols (s. Anm. ¹⁾, S. 408).