

Ш. Б. Надь

# ДИЭЛЕКТРО- МЕТРИЯ



6Ф6.5  
Н17  
УДК 621.317.738

DR. B. NADY SANDOR  
Dielectrometria,  
Műszaki  
Könyvkiadó, Budapest, 1970

Надь Ш. Б.

Н17 Диэлектрометрия. Пер. с венг. В. Д. Калашникова. Под ред. В. В. Малова. М., «Энергия», 1976 г.  
200 с. с ил.

В книге описываются диэлектрометрические методы, конструкции широко применяемых диэлектрометрических приборов, иллюстрируемые справочными данными.

Книга рассчитана на широкий круг инженеров-исследователей, а также специалистов, занимающихся измерением параметров веществ и разработкой соответствующих приборов.

Н 30306-255  
051(01)-76 337-76

6Ф6.5

© Перевод на русский язык. Издательство «Энергия», 1976 г.

С момента выхода на русском языке перевода монографии Ф. Эме «Диэлектрические измерения» (М., «Химия», 1967 г.) прошло почти десять лет. Это немалый срок, учитывая высокие темпы развития современной техники в целом. Интенсификация исследований в различных областях химии, стремительный рост химической индустрии и смежных областей производства стимулируют поиск эффективных методов и средств химического анализа, разработку новых, плодотворных идей, обеспечивающих постоянное совершенствование, расширение возможностей аналитических приборов. Работа в этом направлении велась и будет вестись, принося результаты.

Параллельно с поиском нового в технике постоянно происходит осмысление опыта, накопленного в процессе работы методами, использовавшимися в практике и ранее. И нередко обнаруживается, что традиционные методы далеко еще не исчерпали своих возможностей. Более того, именно традиционный подход и оказывается нередко наиболее эффективным при решении актуальных технических задач.

К числу подобных, многократно и успешно проверенных практикой, постоянно находящих все новые применения, по праву относится метод анализа и контроля, основанный на измерениях диэлектрических свойств химических веществ.

За прошедшее десятилетие диэлектрометрия развивалась весьма высокими темпами. Это нетрудно обнаружить, сравнив предлагаемую читателю книгу венгерского ученого Шандора Нады с упомянутой работой Ф. Эме. Сопоставляя монографии этих ведущих зарубежных спе-



циалистов, можно отметить, что в книге Ф. Эме основной упор сделан на использование диэлектromетрии для лабораторного анализа. В то же время монография Шандора Надя в значительной степени посвящена практическим применениям диэлектromетрии для контроля химико-технологических процессов и использованию диэлектromетрии в различных областях промышленного производства. Именно все более широкое использование диэлектromетрии в автоматизированных системах управления производством и представляет одну из главных тенденций ее развития за последнее десятилетие.

В книге Шандора Надя «Диэлектromетрия» найдут много полезного инженеры и научные работники, специализирующиеся в разработке и применении измерительных устройств для самых различных отраслей народного хозяйства: в монографии рассмотрены вопросы применения диэлектromетрии в производстве химических и пищевых продуктов, строительных материалов, бумаги, текстиля и т. д.

Самостоятельный раздел книги посвящен описанию диэлектрических приборов, выпускаемых в ВНР и других странах.

В работе освещен широкий круг вопросов теории, методов и практических приложений диэлектromетрии. Это наложило отпечаток на характер изложения материала: монография имеет характер обзора, причем ряд вопросов освещен автором весьма бегло. Однако этот недостаток полностью компенсируется наличием в тексте многочисленных ссылок на публикации, собранные в обширной библиографии.

В последней части книги в форме таблиц дается информация о диэлектрических свойствах различных химических соединений. Хотя многие из этих данных могут быть найдены также и в отечественных справочных изданиях, тем не менее из соображений экономии времени и удобства читателя включение этих таблиц в русское издание представилось оправданным.

Можно надеяться, что книга Шандора Надя окажется полезной широкому кругу читателей.

Бурное распространение диэлектromетрии в многочисленных областях промышленности, сельского хозяйства, научных исследований по химии и физике совпадает с быстрым развитием самого метода.

Почти все области производства нуждаются в современных приборах измерений, которые, с одной стороны, обеспечивают проведение быстрых и надежных серийных анализов на лабораторном уровне, а с другой стороны, будучи включенными в производственный процесс, выдают электрический сигнал, характеризующий качественный и количественный состав продукта. Этот сигнал используется для дальнейшего регулирования, управления или автоматизации процесса. Распространение диэлектromетрии в настоящее время объясняется тем, что она одинаково удовлетворяет указанным требованиям и на лабораторном уровне и на уровне контроля над производством, а также легко осваивается и не требует значительных капиталовложений. Наблюдаемое в последнее десятилетие значительное развитие в области приборов и измерительных ячеек, проникновение современной электротехники (интегральные схемы, двигательные системы) в диэлектromетрию объясняется повышенными требованиями, предъявляемыми к методу. В книге «Диэлектromетрия», вышедшей на венгерском языке в 1970 г., автор поставил своей целью дать читателям книги верную картину о нынешнем состоянии и развитии диэлектromетрического метода и наряду с этим помочь освоить и использовать этот метод специалистам, работающим в разных областях техники.

Бесспорно, что самое частое использование метода сегодня, так же как и в 30-х годах, находит в области

определения влажности, но в последние два десятилетия постепенно возросла роль этого метода в области многокомпонентных систем растворителей, а также в области водных и безводных растворов. Увеличение числа специальных измерительных ячеек усилило использование метода в области исследования порошков, зернистых материалов, листов, пленок, фольги, смазок и т. д.

Одновременно усилилось использование метода в области управления операциями и процессами. Вместе с быстрым развитием температурной и частотной диэлектрометрической спектроскопии, с появлением автоматического диэлектрического спектрографа диэлектрометрия стала очень современным методом в глазах теоретиков, занимающихся структурными исследованиями, выяснением физико-химических свойств вещества. Возможности этого метода еще далеко не исчерпаны, и по этой причине его распространение сегодня несравнимо с распространением трех классических областей электрохимии: потенциометрии, полярографии, кондуктометрии. Однако появляющиеся в каждом году в печати примерно 400 публикаций по этой теме наглядно показывают возрастающий интерес в кругу специалистов. Сегодня это число значительно превосходит число публикаций (около 80) по близкому к диэлектрометрии методу осциллометрии. Созываемые в каждые два года международные симпозиумы по осциллометрии (пятый в 1973 г.) создали научный форум для представления новых результатов диэлектрометрии и их обсуждения на высоком уровне. Можно ожидать, что в следующем десятилетии диэлектрометрический метод с точки зрения научного признания займет достойное место среди современных методов измерения.

### а) Определение предмета диэлектрометрии

Под диэлектрометрией понимаются методы измерений, основывающиеся на определении диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (сокращенно ДП) и диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ . В бесконтактных емкостных измерительных ячейках абсолютные значения величин  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  точному определению не поддаются. Поэтому диэлектрометрия, как правило, использует контактные ячейки. В ряде случаев, однако, не требуется знания значения абсолютной диэлектрической проницаемости или диэлектрических потерь, а необходимо контролировать только их относительные изменения. В подобных ситуациях использовать бесконтактные измерительные ячейки целесообразно. Применение бесконтактных элементов оправдано и с точки зрения защиты устройств измерения от коррозии.

Диэлектрические потери определяются электропроводностью диэлектрика, находящегося между обкладками конденсатора. Диэлектрометрический метод измерений неприменим при большой электропроводности и, как правило, ограничен значением  $\operatorname{tg} \delta = 1$ . При более высокой электропроводности вместо измерений  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  целесообразно использовать осциллометрический метод (измерение электропроводности на высокой частоте) [Л. 47, 223, 242, 267] либо кондуктометрический метод (измерение электропроводности на низкой и средней частотах) [Л. 245]. Между диэлектриками, обладающими большими потерями, и слабыми электролитами нельзя провести четкой грани. Как правило, выбор наиболее приемлемого метода измерений осуществляется на основании опытных данных. Осциллометрия и диэлектрометрия имеют права на существование независимо друг от дру-

га. Решение вопроса о том, какой метод измерения целесообразнее применить, зависит от электропроводности и химической природы исследуемого вещества.

#### б) Краткий исторический обзор развития метода

Техника измерения диэлектрической проницаемости была разработана Нернстом [Л. 196а] и Друде [Л. 60] в начале столетия. Однако прошло 30 лет прежде чем был разработан диэлектрометр, точность которого оказалась достаточной как для применений в промышленности, так и для лабораторных исследований. Развитие диэлектromетрии было заторможено второй мировой войной. После 1945 г. в США значительное развитие получило применение диэлектromетрии в области химического анализа. В 1950 г. в ГДР и ФРГ был возобновлен выпуск диэлектromетрических приборов, получивших благодаря работам Эме применение почти во всех областях химии.

Значение диэлектromетрии непрерывно возрастает начиная с 1950 г. как в области лабораторного анализа, так и в области контроля химических процессов. Информация, получаемая при измерениях диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и вычисляемого через величину диэлектрической проницаемости дипольного момента, становится все более важным средством химических исследований. Емкостная измерительная ячейка может встраиваться в химико-технологическое оборудование, благодаря чему диэлектromетрические приборы позволяют контролировать процессы и операции не только в условиях лаборатории, но и на предприятиях химической промышленности. Именно по этой причине диэлектromетрия играет в последнее время все более важную роль.

В Венгрии, как и в других странах, диэлектromетрическими методами занимались прежде всего физики [Л. 311]. После второй мировой войны начало развиваться аналитическое приборостроение, возрос интерес химиков (в первую очередь, тесно связанных с промышленностью), к методам анализа, пригодным для осуществления непрерывного контроля за химическими процессами. Работы Эме и его сотрудников оказали стимулирующее влияние на развитие диэлектromетрического метода в Венгрии. В стране было создано два исследо-

вательских центра. Один из них был образован на базе университетов и, прежде всего на базе Веспремского университета химической промышленности, Университета имени Л. Этвеша и Технического университета. Второй центр был образован на базе Научно-исследовательского института промышленности органической химии. Здесь наряду с исследованиями возможностей применения диэлектromетрии при лабораторных анализах, для управления и контроля производственных процессов велись и конструкторские разработки, в результате которых был создан первый измерительный прибор — универсальный диэлектromетр [Л. 309]. О растущем интересе к диэлектromетрии свидетельствует появление прибора Гипроматик, предназначенного для измерения влажности [Л. 101], и приборы для измерения емкости и диэлектрических потерь.

В Веспремском университете были проведены исследования электростатических полей в емкостных измерительных ячейках. Эти исследования проводились под руководством проф. Э. Пунгора.

Под руководством Ш. Надя в Университете имени Л. Этвеша и в Исследовательском институте синтетической промышленности были проведены важные исследования в области микроволновых измерений, а в Техническом университете на кафедре неорганической химии выполнены измерения дипольных моментов кремниевых органических соединений [Л. 178—181]. На физико-химической кафедре Технического университета Й. Шош и Т. Секренъеши совместно создали прецизионный диэлектromетр [Л. 277, 303].

Распространению диэлектromетрии в отдельных отраслях промышленности Венгрии способствовали разработки отраслевых научно-исследовательских институтов. Для предприятий текстильной промышленности были разработаны диэлектromетрический метод определения влажности синтетических волокнистых материалов (полиамида, полиакрилонитрила, полиэстера) путем элюирования диоксаном и метод определения содержания жира в волокнистых материалах.

Для горнорудной промышленности в Горном научно-исследовательском институте М. Ач [Л. 11—14] выполнил исследования диэлектрических свойств угля.

В сельском хозяйстве применение диэлектromетрии связано с развитием экспресс-методов определения



влажности зерна с помощью транзисторных переносных приборов. Интерес к методам быстрого диэлектromетрического определения влажности возрос и в обрабатывающей промышленности.

Распространению диэлектromетрического метода в Венгрии в значительной мере способствовала появившаяся в 1964 г. «Библиография» О. Клуга [Л. 137], которая начиная с 1968 г. выходит регулярно.

Автор настоящей книги надеется, что его работа повысит интерес специалистов к диэлектromетрическим методам. Он выражает благодарность научным сотрудникам Б. Варге и Г. Сабо за их ценный труд по проверке текста этой книги.

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

# ИЗМЕРЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

## ГЛАВА ПЕРВАЯ

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

#### 1. Общие сведения

[Л. 19, 87, 115, 189, 244, 267, 297, 315]

Под действием электрического поля (например, электрического поля в зазоре конденсатора) в веществе происходят изменения, оказывающие обратное воздействие на внешнее электрическое поле. В диэлектрике (веществе, не проводящем ток) положительные и отрицательные заряды связаны между собой. Под действием внешнего поля вещество поляризуется: центры положительных и отрицательных зарядов взаимно смещаются. Каждый элементарный объем среды в этом случае может быть представлен так, как если бы на одной его грани находился положительный, а на противоположной — отрицательный заряд. При диэлектрической поляризации заряды, возникающие на границе между диэлектриком и обкладками конденсатора, вызывают увеличение емкости последнего. Чем сильнее поляризован диэлектрик, т. е. чем больше его диэлектрическая проницаемость, тем лучше связывается на обкладке заряд, попавший на конденсатор извне.

Диэлектрическая проницаемость определяется из соотношения

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{D}$  — вектор электрического смещения;  $\mathbf{E}$  — вектор напряженности поля;  $\varepsilon$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость.

Для однородного изотропного диэлектрика направления векторов  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{E}$  совпадают. Поэтому диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  таких материалов — величина скалярная. Значение  $\varepsilon$  для линейных диэлектриков прак-

тически не зависит от  $\epsilon$ . Для них  $\epsilon$  постоянна. В дальнейшем будут рассматриваться только линейные диэлектрики.

Размерность диэлектрической проницаемости определяется размерностями  $\epsilon$  и  $D$ .

В системе СИ  $\epsilon$  имеет размерность вольт на метр, а  $D$  — кулон на квадратный метр. В этой системе измерения абсолютная диэлектрическая проницаемость имеет размерность фарада на метр. Для вакуума

$$\epsilon = \epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м.} \quad (2)$$

Диэлектрическая проницаемость — величина, показывающая, во сколько раз емкость конденсатора, заполненного данным диэлектриком, больше, чем емкость вакуумного конденсатора. Если емкость конденсатора в вакууме равна  $C_0$ , а после внесения диэлектрика возрастает до  $C$ , то относительная диэлектрическая проницаемость определяется из соотношения  $C = \epsilon_r C_0$  и равна:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}. \quad (3)$$

В практике почти исключительно оперируют с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$ , тем не менее целесообразно разъяснить ее отличие от абсолютной диэлектрической проницаемости: абсолютная диэлектрическая проницаемость любого вещества определяется произведением  $\epsilon_0$ , имеющей соответствующую данной системе измерения размерность, на безразмерную проницаемость  $\epsilon_r$  данного вещества, т. е.

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r. \quad (4)$$

Емкость конденсатора зависит не только от типа диэлектрика, помещенного между его обкладками, но определяется и его геометрической формой, т. е.

$$C = \frac{\epsilon_r F}{4\pi d}, \quad (5)$$

где  $F$  — площадь,  $\text{см}^2$ ;  $d$  — расстояние между обкладками,  $\text{см}$ ;  $\epsilon_r$  — диэлектрическая проницаемость<sup>1</sup>;  $C$  — емкость,  $\text{см}$  ( $1 \text{ см} \approx 1,1 \text{ пФ}$ ;  $1 \text{ пФ} \approx 0,9 \text{ см}$ ).

<sup>1</sup> В практике почти исключительно используют относительную диэлектрическую проницаемость, поэтому в дальнейшем индекс  $r$  опускается и относительная диэлектрическая проницаемость обозначается через  $\epsilon$ .

Поэтому требование стабилизации геометрической формы измерительного конденсатора является важным с точки зрения точности диэлектрических измерений.

Диэлектрометрический метод основывается на том, что протекающие в диэлектрике процессы сопровождаются изменениями диэлектрической проницаемости, которые определяются по изменениям емкости конденсатора. Путем измерения диэлектрической проницаемости можно получить информацию о качестве и составе исследуемого вещества.

Явления, происходящие в конденсаторе, заполненном веществом, при приложении к нему электрического поля можно изучать как с позиции электрофизики, так и с позиций молекулярной физики.

## 2. Электрофизический подход

[Л. 189, 244]

Если идеальный, не имеющий потерь конденсатор (рис. 1, а) включается в цепь переменного тока, то сдвиг фаз между током и напряжением составляет  $\varphi = 90^\circ$ . Конденсатор ведет себя в этом случае как реактивное сопротивление (рис. 1, б), не отбирая энергии из цепи, и мощность переменного тока в этом случае

$$W = UI \cos \varphi, \quad (6)$$

где  $U$  — напряжение;  $I$  — ток;  $\varphi = 90^\circ$ , равна нулю.

Если между обкладками конденсатора находится диэлектрик, то конденсатор обладает потерями. На эквивалентной схеме рис. 2, а сопротивление потерь включено параллельно емкости конденсатора. На практике часто пользуются и величиной, обратной сопротивлению — проводимостью  $G$ . Для конденсатора с потерями сдвиг фаз между напряжением и током меньше чем  $90^\circ$

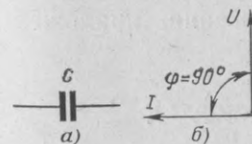


Рис. 1. Конденсатор без потерь.

а — обозначение; б — сдвиг фаз между напряжением и током.

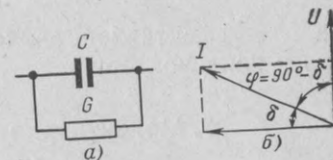


Рис. 2. Конденсатор с потерями.

а — эквивалентная электрическая схема; б — сдвиг фаз между напряжением и током.



(рис. 2, б). Такой конденсатор отбирает энергию из цепи, что приводит к увеличению подвижности молекул диэлектрика. Вследствие этого часть электрической энергии преобразуется в тепло. Диэлектрические потери принято характеризовать тангенсом угла потерь  $\delta$ , равным

$$\delta = 90^\circ - \varphi. \quad (7)$$

Во многих случаях  $\operatorname{tg} \delta$  оказывается не менее важным электрофизическим параметром, чем диэлектрическая проницаемость. В частности, по значению  $\operatorname{tg} \delta$  о чистоте вещества можно судить более надежно, чем по значению его диэлектрической проницаемости.

Значение  $\operatorname{tg} \delta$  конденсатора с потерями в виде параллельного сопротивления находится из соотношения

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega CR} = \frac{G}{\omega C}, \quad (8)$$

где  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота. Если потери смоделировать сопротивлением, присоединенным к конденсатору последовательно, то

$$\operatorname{tg} \delta = \omega CR = \frac{\omega C}{G}. \quad (9)$$

Диэлектрические потери можно вычислить, зная диэлектрическую проницаемость и электропроводность  $\kappa$  вещества:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 \omega} = 1,129 \cdot 10^{13} \frac{\kappa}{\varepsilon \omega}. \quad (10)$$

Диэлектрическую проницаемость и электропроводность в этом случае следует измерять при одной и той же круговой частоте  $\omega$ . Энергия, выделяемая в конденсаторе, определяется, при известных емкости  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  по формуле

$$W = \omega U^2 C \operatorname{tg} \delta, \quad (11)$$

где  $U$  — эффективное значение напряжения, приложенного к конденсатору.

### 3. Молекулярно-физический подход

[76, 244]

Характер обратимых изменений в диэлектрике, внесенном в электрическое поле, определяется поведением вещества на молекулярном уровне.

#### а) Неполарные молекулы

Эти молекулы при отсутствии внешнего поля электрически нейтральны, т. е. центры положительных и отрицательных электрических зарядов совпадают. Только в результате смещения зарядов под действием внешнего поля образуются небольшие индуцированные диполи, значение которых зависит от напряженности поля. К неполарным молекулам относятся углеводороды (метан, ацетилен, бензол, нафталин), имеющие симметричное строение, молекулы газов, состоящие из двух одинаковых атомов ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ) углеводороды, содержащие алкильный радикал, а также инертные газы (гомеополярные соединения).

#### б) Полярные молекулы

Эти молекулы при отсутствии поля могут считаться слабыми диполями. В полярных веществах центры положительных и отрицательных электрических зарядов не совпадают, и даже при отсутствии электрического поля они обладают постоянным дипольным моментом. Электрическое поле упорядочивает и деформирует диполи без существенного изменения дипольных моментов отдельных молекул, стремясь ориентировать их в на-

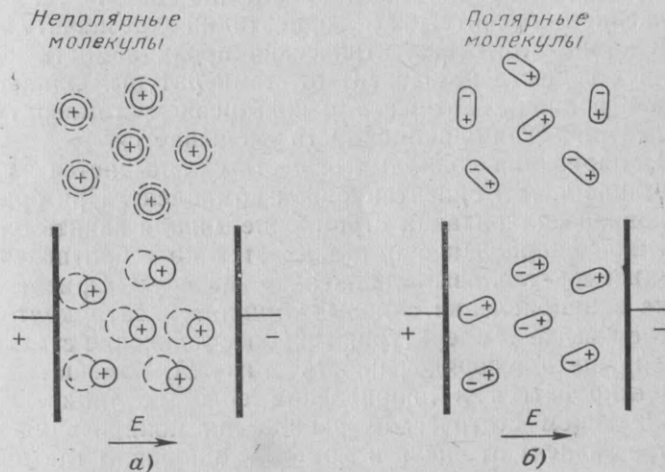


Рис. 3. Типы поляризации.

а — деформационная поляризация; б — ориентационная поляризация.

правлении поля, чему препятствуют столкновения при тепловом движении. К полярным относятся молекулы с электровалентной или ионной связью (вода, спирты, химические соединения, содержащие карбоксильную группу, аминокгруппу). Поляризация полярного вещества под действием внешнего поля сопровождается не только деформацией молекул, но и их ориентацией.

Диэлектрическая поляризация состоит из нескольких компонентов (рис. 3):

1) деформационной поляризации  $P_{\text{ел}}$ , включающей:  
а) электронную  $P_e$ , в результате которой электронное облако смещается относительно атомного ядра (при этом в пределах молекулы взаимное расположение атомных ядер остается неизменным);

б) атомную (или ионную)  $P_a$ , в результате которой атомы смещаются друг относительно друга;

2) ориентационной поляризации  $P_o$ , в результате которой диполи упорядочиваются под действием силового поля.

#### в) Влияние температуры на диэлектрическую проницаемость

[Л. 244]

Диполь, возникающий в неполярных растворителях, всегда ориентирован по направлению поля. Тепловое движение препятствует ориентации незначительно. Вследствие этого диэлектрическая проницаемость неполярных веществ не зависит от температуры. Однако в случае полярных веществ с повышением температуры диэлектрическая проницаемость уменьшается.

Поляризация полярных веществ складывается из деформационной и ориентационной компонент. При ориентационной поляризации стремление диполя занять определенное направление наталкивается на сопротивление, создаваемое тепловым движением молекул. Ориентирование в направлении силовых линий тем затруднительнее, чем выше температура. Тепловое движение стремится нарушить упорядоченность диполей, помешать им сориентироваться в направлении силовых линий. При возникающем статическом равновесии поляризация вещества зависит от числа и момента диполей, а также от интенсивности теплового движения.

Температурные коэффициенты диэлектрической проницаемости (относительные изменения диэлектрической

Вещество	Температурный коэффициент, 1/°C
Бензол	0,00160
Хлорбензол	0,00174
Этиленхлорид	0,0553
Нитробензол	0,185
Вода	0,366

проницаемости, приходящиеся на 1°C) для некоторых жидкостей приведены в табл. 1. Как видно, температурный коэффициент увеличивается с ростом поляризации.

#### г) Влияние частоты на диэлектрическую проницаемость. Понятие комплексной диэлектрической проницаемости

[Л. 116, 117, 244]

Диэлектрическая проницаемость зависит от частоты, на которой производятся измерения. Процессы, происходящие в переменном электрическом поле, можно объяснить, если ввести понятие комплексной диэлектрической проницаемости, предложенное Дебаем:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (12)$$

где  $\epsilon^*$  — комплексная диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon'$  — действительная часть (относительная диэлектрическая проницаемость);  $\epsilon''$  — мнимая часть  $i = \sqrt{-1}$ .

Мнимая часть  $\epsilon''$  характеризует поглощение энергии в диэлектрике, введенном в электрическое поле [Л. 77]. Между  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и тангенсом угла потерь существует следующая зависимость:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad (13)$$

На рис. 4 показана зависимость  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от частоты. Действительная часть  $\epsilon'$  фактически не изменяется вплоть до частот  $10^8$  Гц. Максимальная величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  достигается при  $\omega = 0$ . Это значение  $\epsilon'$  называют квазистатическим  $\epsilon'_{\omega_0}$ .

С увеличением частоты действительная часть  $\epsilon'$  сохраняется на уровне  $\epsilon'_{\omega_0}$  вплоть до области аномальной диэлектрической дисперсии, в которой постепенно умень-

шается, спадая до постоянного значения ( $\epsilon'_{\infty}$ ). Как следует из уравнения Максвелла, между этой величиной и показателем преломления существует простая зависимость

$$\epsilon'_{\infty} = n^2. \quad (14)$$

Теория объясняет приведенные зависимости следующим образом. Электроны, атомы, атомные группы, а также постоянные диполи в квазистатической области успевают следовать за медленно изменяющимся полем. Однако с ростом частоты картина меняется: постоянные диполи не успевают отслеживать изменения поля и ориентационная поляризация уже не дает прежнего вклада в полную поляризацию. Отставание в ориентации диполей относительно осцилляций поля порождает так называемую аномальную дисперсию диэлектрической проницаемости. Согласно теории Дебая дисперсия характеризуется временем релаксации  $\tau$  — зависит от вязкости раствора  $\eta$  и радиуса молекул  $a$  [Л. 238]:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}, \quad (15)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Совершенно по иному ведет себя показатель  $\epsilon''$ . В квазистатической и высокочастотной областях спектра значение  $\epsilon''$  практически очень мало. Только в области аномальной дисперсии значение  $\epsilon''$  становится существенным, а при критической частоте  $\omega_x$  достигает максимума.

Релаксация — это процесс установления статического равновесия, соответствующего данным внешним условиям, в частности процесс упорядочения или ориентационной поляризации дипольных молекул в статическом поле после его отключения. Постоянная времени релаксации  $\tau = 1/\omega_x$ . В течение времени  $\tau$  после отключения статического поля ориентационная поляризация умень-

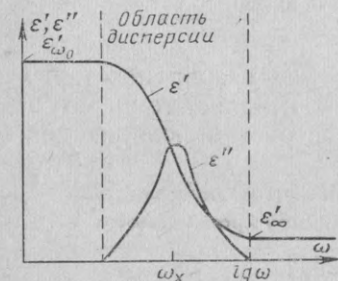


Рис. 4. Зависимость действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  от частоты.

шается в  $e$  раз. При частоте внешнего поля, существенно большей, чем релаксационная, ориентационная компонента поляризации становится пренебрежимо малой. Время, необходимое для поворота обладающих инерцией молекул в направлении поля после его включения, составляет около  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  с. Следовательно, если через вещество пропускается свет, т. е. электромагнитные волны с частотой выше  $10^9$  1/с, то дипольные молекулы не обнаруживают ориентационной компоненты поляризации.

Комплексную диэлектрическую проницаемость принято выражать в виде суммы

$$\epsilon^* = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_{\omega_0} - \epsilon'_{\infty}}{1 + i\omega\tau}. \quad (16)$$

Отделив действительную и мнимую составляющие диэлектрической проницаемости, из (16) получим следующие уравнения:

$$\epsilon' = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_{\omega_0} - \epsilon'_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad (17)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon'_{\omega_0} - \epsilon'_{\infty}) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (18)$$

При изучении свойств диэлектрика по Дебаю применяется метод, основанный на построении диаграммы Коле-Коле [Л. 44, 49, 127].

Из (17) и (18) можно получить уравнение, которое

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon'_{\omega_0} + \epsilon'_{\infty}}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon'_{\omega_0} - \epsilon'_{\infty}}{2}\right)^2, \quad (19)$$

которое представляет собой уравнение окружности в осях  $\epsilon'$  (абсцисса) и  $\epsilon''$  (ордината). На рис. 5 показана идеальная диаграмма Коле — Коле, построенная для вещества, точно соответствующего уравнениям (14) и (15). Центр этой окружности лежит на оси абсцисс. В случае отклонения от уравнений (14) и (15) кривая  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  продолжает оставаться полуокруж-

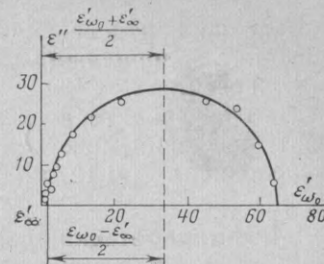


Рис. 5. Диаграмма Коле—Коле  $n$ -пропилового спирта при  $-140^\circ\text{C}$ .



ностью, но центр ее смещается ниже оси абсцисс. Для веществ с водородными связями наблюдается искажение окружности.

Анализ характера отклонения от идеального (по Дебая) поведения может использоваться при структурных исследованиях [Л.127, 266].

#### 4. Интерпретация уравнений поляризации Дебая, Клаузиуса—Мосотти, Онзагера

Результирующая поляризация диэлектрика в квазистатической области складывается из ориентационной и деформационной составляющих и определяется по формуле Дебая

$$P = \underbrace{\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \frac{M}{S}}_{\text{Деформационная поляризация}} = \underbrace{\frac{4\pi N}{3} \alpha}_{\text{Ориентационная поляризация}} + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (20)$$

где  $P$ —молярная поляризация;  $M$ —молекулярный вес;  $S$ —плотность;  $k$ —постоянная Больцмана;  $\alpha$ —поляризуемость;  $N$ —число Авогадро;  $\mu$ —постоянный дипольный момент;  $T$ —абсолютная температура.

Соотношение (20) применяется для вычисления поляризации дипольных молекул в неполярных сильно разбавленных растворах полярной жидкости [Л. 29, 51, 116, 117, 244, 297, 315].

Поляризуемость  $\alpha$  характеризует строение молекул, показывая, насколько легко деформируется электронная оболочка.

В ультрафиолетовой части спектра (область высоких частот для диэлектрической проницаемости) дипольная ориентация исчезает и остается только деформационная компонента поляризации.

Зависимость между значениями молярной поляризации и диэлектрической проницаемости выражается уравнением Клаузиуса—Мосотти

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{S} = \frac{4\pi N}{3} \alpha. \quad (21)$$

В правой части уравнения Дебая (20) первый член представляет деформационную поляризацию  $P_{elt}$ , состоящую из компонент электронной  $P_e$  и атомной  $P_a$  поляризации. Второй член представляет ориентационную по-

ляризацию  $P_0$ . Тогда выражение для молярной поляризации может быть представлено в виде

$$P = P_{elt} + P_0 = P_e + P_a + P_0. \quad (22)$$

Молярная поляризация, в случае чисто деформационной поляризации, численно равна молекулярной рефракции  $R_M$ , т. е.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{S} = R_M. \quad (23)$$

Для сильно полярных растворителей вследствие взаимодействия полярных молекул уравнение Клаузиуса—Мосотти (21) неприменимо.

Пользуясь уравнением Онзагера

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_L} \frac{M}{S} \frac{(\epsilon' - n^2)(2\epsilon' + n^2)}{\epsilon'(n^2 + 2)^2}, \quad (24)$$

при известных значениях показателя преломления  $n$  и дипольного момента  $\mu$  молекул можно вычислить диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  полярной жидкости.

## ГЛАВА ВТОРАЯ

### МЕТОДЫ ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ЯЧЕЙКИ

#### 5. Классификация методов

Среди большого числа диэлектрических методов измерений наиболее часто используются следующие:

- 1) электростатические:  
метод, основывающийся на законе Кулона;  
статический метод измерения емкости;
- 2) методы измерения емкости на переменном токе:  
мостовой;  
резонансный;  
метод биений;
- 3) СВЧ-методы:  
метод стоячей волны;  
метод объемного резонатора.

При диэлектрических измерениях частота может лежать в диапазоне от 0 до  $10^{12}$  Гц и не захватывает лишь диапазона световых волн. Указанный частотный диапазон столь широк, что выбрать какой-либо универсаль-

ный метод, пригодный для измерений во всех областях спектра, не представляется возможным. При выборе метода в каждом конкретном случае решающим фактором является частота. На рис. 6 приведены методы, исполь-

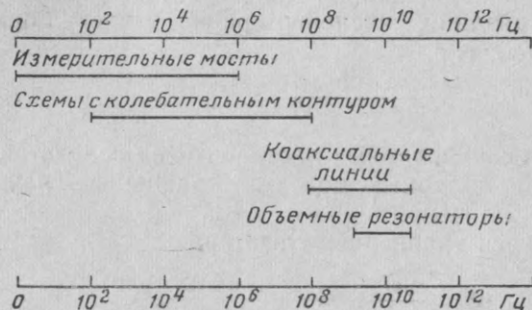


Рис. 6. Методы измерений в диапазоне частот от 0 до  $10^{13}$  Гц.

зуемые наиболее часто в различных диапазонах частот. Важнейшие из них основываются на измерении емкости конденсатора, в котором в качестве диэлектрика использовано исследуемое вещество.

#### а) Электростатические методы

**Метод, основывающийся на законе Кулона** [Л. 6, 59, 88]. Этот метод заключается в измерении сил взаимодействия в электростатическом поле. Усилие взаимодействия  $F$  двух зарядов, находящихся в диэлектрике, в соответствии с законом Кулона находится по формуле

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{\epsilon r^2}, \quad (25)$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$ —заряды;  $r$ —расстояние между зарядами.

На использовании кулоновских сил основывается так называемый «метод эллипсоида». При измерениях по этому методу тело эллипсоидной формы, изготовленное из хорошо проводящего ток материала, помещается между двумя пластинами конденсатора в исследуемый диэлектрик и поворачивается в нем под действием поля, создаваемого заряженным конденсатором.

По значению угла поворота эллипсоида при включении поля и определяют диэлектрическую проницаемость исследуемого вещества.

**Статический метод измерения емкости** [Л. 141, 244, 255]. Метод основывается на измерении статического заряда конденсатора. Исследуемую емкость заряжают до известного напряжения и подсоединяют к баллистическому гальванометру. Последний измеряет заряд конденсатора. Емкость конденсатора определяется как частное от деления измеренного заряда на начальное напряжение на нем.

#### б) Измерение емкости на переменном токе

**Мостовой метод** [Л. 1, 58, 89, 91, 147, 148, 178, 278, 281]. Мостовой метод является классическим методом. Измерение по этому методу состоит в том, что неизвестную емкость в мосте переменного тока сравнивают с известной емкостью. Метод применим только для измерения емкостей с небольшими потерями. Погрешности, связанные с электропроводностью диэлектрика, здесь весьма ощутимы. Для повышения точности измерений прибегают к использованию компенсационных схем или к повышению рабочей частоты питания моста. Эти меры существенно усложняют и удорожают измерительные устройства. Для диэлектрических измерений, проводимых при решении электротехнических задач, чаще всего используют высокочастотный мост Шеринга, схема которого показана на рис. 7. Измерительный конденсатор  $C_1$ , содержащий исследуемое вещество, и известная емкость  $C_N$  экранируются. Для уравновешенного моста справедливы следующие соотношения:

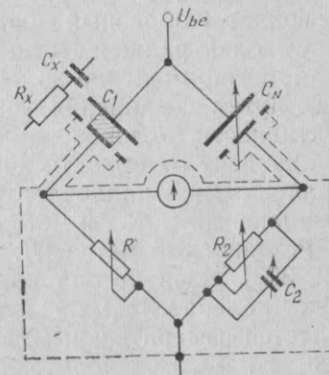


Рис. 7. Принципиальная схема измерений с применением моста Шеринга.

$$R_x = \frac{C_2}{C_N} R_1; \quad (26)$$

$$C_x = \frac{R_2}{R_1} C_N. \quad (27)$$



Следовательно,

$$\operatorname{tg} \delta_x = \omega R_x C_x = \omega R_2 C_2. \quad (28)$$

Чувствительность моста можно повысить, включая в диагональ с индикатором усилитель. Мостовые методы, как правило, применяют в диапазоне частот не выше

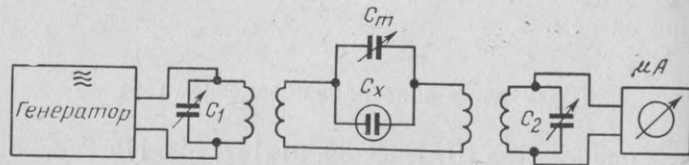


Рис. 8. Принципиальная схема резонансного метода измерений.

100—300 кГц. Расширить рабочий диапазон до 60 МГц позволяет Т-образный мост [Л. 45а, 75, 94, 119].

Основой радиочастотных методов измерения емкости является применение колебательных контуров, реализуемых путем соединения конденсаторов с катушками индуктивности. Резонансная частота колебательных контуров зависит от емкости конденсатора. Наиболее распространенными радиочастотными методами являются резонансный метод и метод биений.

**Резонансный метод** [Л. 28, 58, 83, 126, 202, 210, 277, 292, 303]. Идея метода иллюстрируется рис. 8. Один из двух колебательных контуров с конденсатором  $C_x$  является измерительным, а другой с конденсатором  $C_2$  — индикаторным. Измерительный конденсатор  $C_x$  представляет сосуд, заполненный исследуемым диэлектриком. Образцовый высокочастотный конденсатор переменной емкости  $C_m$  предназначен для настройки измерительного контура. В исходном состоянии, когда сосуд опорожнен, частота генератора совпадает с частотой измерительного контура и стрелочный индикатор, подключенный к индикаторному контуру, дает максимальное отклонение. После заполнения сосуда веществом с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  емкость конденсатора  $C_x$  возрастает по сравнению с исходной в  $\epsilon$  раз. Собственная частота измерительного контура вследствие этого изменяется и резонанс на частоте высокочастотного генератора исчезает, что фиксируется по индикатору. Следующая операция состоит в настройке схемы на резонанс, для чего уменьшается емкость конденсатора

$C_m$ . По изменению емкости  $C_m$  определяют диэлектрическую проницаемость исследуемого вещества.

**Метод биений** (гетеродинный метод) [Л. 16, 73, 93, 123, 262, 269, 334, 345]. Принципиальная схема, реализующая метод, показана на рис. 9. В схеме используются два генератора. Частота одного из них (генератора I) постоянна, другой (генератор II) отстраивается от

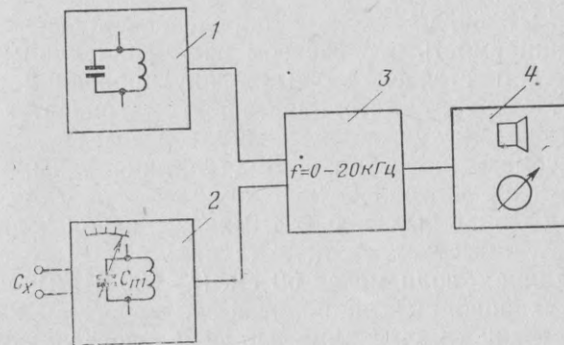


Рис. 9. Принципиальная схема измерений методом биений.

1 — генератор I; 2 — генератор II; 3 — смеситель; 4 — индикатор.

начальной частоты конденсатором  $C_x$ , а конденсатором  $C_m$  снова восстанавливается на нее. Отсчет  $C_x$  ведется по шкале конденсатора  $C_m$ . Правильность настройки емкостью  $C_m$  контролируется по сигналу звуковой частоты, которая равна разности частот двух генераторов. Для формирования и выделения сигнала разностной частоты используется смеситель с детектором биений на выходе. Настройка заканчивается, когда частота звукового сигнала становится равной нулю.

#### в) СВЧ-методы

[Л. 27, 54, 110, 124, 125, 144, 271, 282]

**Методы стоячей волны.** Рассмотренные выше методы измерений являются относительными, поскольку требуют для калибровки измерительных ячеек применения эталонных веществ. Для частот свыше 100 МГц разработаны методы измерения, которые можно считать абсолютными

ными, т. е. не требующими использования эталонных веществ. Эти методы базируются на применении соотношения Максвелла (17)

$$\sqrt{\epsilon} = n = \frac{\lambda_0}{\lambda}, \quad (29)$$

где  $\lambda_0$ —длина волны в вакууме;  $\lambda$ —длина волны в исследуемом диэлектрике.

Друде [Л. 60] предложил определять диэлектрическую проницаемость посредством измерения длины электромагнитной стоячей волны в двухпроводной линии (линии Лехера). Методика предусматривает поиск местоположения узла волны сначала в воздухе, а затем в исследуемом диэлектрике. Зная длину волны, можно определить диэлектрическую проницаемость. Классический метод Друде был развит Шмидтом, использовавшим современную высокочастотную технику.

При длинах волн менее 50 см ( $f > 600$  МГц) применение двухпроводных линий неэффективно, так как из-за возрастающего затухания излучения погрешности измерений становятся существенными. Гартмут разработал систему измерения с использованием коаксиальной линии, устраняющую этот недостаток [Л. 110]. Метод коаксиальной линии применил также Губер [Л. 124]. С точки зрения надежности измерений на основе этого метода основное требование заключается в том, чтобы в линии укладывалось по крайней мере две длины волны. Так, на частоте 300 МГц ( $\lambda = 100$  см) коаксиальная линия должна иметь длину не менее 1 м.

**Метод объемного резонатора.** На частотах свыше 6000 МГц ( $\lambda < 5$  см) целесообразно переходить к использованию объемных резонаторов, поскольку при столь коротких волнах относительная погрешность измерений на коаксиальных линиях значительна. Резонансная частота объемного резонатора, так же как и колебательного контура, зависит от диэлектрической проницаемости среды, находящейся в полости. Диэлектрические потери исследуемого диэлектрика рассчитываются по значению затухания объемного резонатора.

Упомянутая выше частота 6000 МГц, естественно, не является единственно возможной для рассматриваемого метода. Объемный резонатор практически приемлемого размера может быть реализован и на более длинные волны, если использовать коаксиальную линию (рис. 10).

Для более коротких волн применимы объемные резонаторы с волноводом (рис. 11) [Л. 19].

Одна часть такого резонатора заполняется исследуемым диэлектриком. Резонансный размер полости изменяется в зависимости от характеристик помещенного в нее диэлектрика (размеров образца и его диэлектрической проницаемости). Измерив длину  $l$  полости с ди-

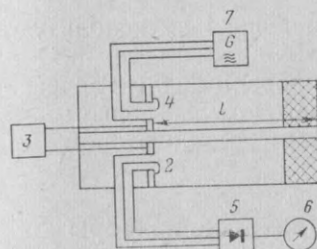


Рис. 10. Измерение диэлектрической проницаемости коаксиальным объемным резонатором на дециметровых волнах.

1 — исследуемое вещество; 2 — поршень; 3 — механизм перемещения поршня; 4 — петля возбуждения; 5 — диодный детектор; 6 — гальванометр; 7 — генератор.

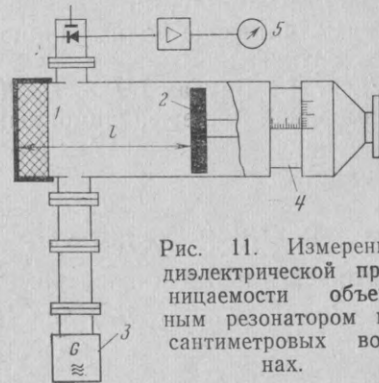


Рис. 11. Измерение диэлектрической проницаемости объемным резонатором на сантиметровых волнах.

1 — исследуемое вещество; 2 — поршень; 3 — генератор; 4 — отсчетный механизм; 5 — гальванометр.

электриком, по известным размерам образца вычисляют диэлектрическую проницаемость. Диэлектрические потери определяют по снижению добротности полости [Л. 45, 56, 124, 125].

Вносимый в полость образец целесообразно выполнять в виде тонкого стерженька или тонкостенной кварцевой трубки, заполняемой исследуемой жидкостью [Л. 27].

Введенный в полость резонатора материал изменяет его резонансную частоту и затухание. Измерение расстройки частоты позволяет определить диэлектрическую проницаемость, а контроль значения вносимого затухания—диэлектрические потери. Для цилиндрической полости, примененной Боргнисом [Л. 27], диэлектрическая проницаемость вычисляется по формуле

$$\epsilon - 1 = 0,538 \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^2 \frac{\Delta \lambda}{\lambda}, \quad (30)$$

где  $\lambda$ —длина волны на частоте резонанса;  $\Delta \lambda$ —изменение длины волны, вызванное внесением исследуемого

вещества;  $r_1$ —внутренний радиус полости;  $r_2$ —радиус пробы.

Диэлектрические потери определяются по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{0,269}{\epsilon'} \left( \frac{r_1}{r^2} \right)^2 (d' - d), \quad (31)$$

где  $d$ —затухание в полости с диэлектриком;  $d'$ —затухание пустой полости.

В диапазоне волн с длиной меньше 1 см используются оптические методы. Так, Рамполла, Миллер и Смит [Л. 271] и Вауган [Л. 325, 326] провели диэлектрические измерения интерференционным методом. В первом случае измерения велись на волне 3,1 мм, во втором — на волне 4,3 мм.

## 6. Венгерские диэлектрометрические приборы

Универсальный диэлектрометр<sup>1</sup> типа ОН 301 Сабо —

Б. Надя (рис. 12)

(Раделькиш)

*Технические характеристики*

Диапазон измерений емкости, пФ . . . . .	1—100 ± (2 % + 0,5 пФ)
Без измерения потерь . . . . .	1—200
Методом отклонения . . . . .	0,02—30
Диапазон измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon$ . . . . .	1—100
Диапазон измерений проводимости, мкСм . . . . .	1 ÷ 50 ± (5 % + 0,5 мкСм);
Компенсационным методом . . . . .	10 ÷ 500 ± (5 % + 5,0 мкСм)
Диапазоны измерений диэлектрических потерь, $10 \operatorname{tg} \delta$ . . . . .	5—250; 50—2500
Измерительная частота, МГц . . . . .	3 ± 5 %

В универсальном диэлектрометре [Л. 184, 191, 308, 309, 310] использован резонансный метод измерений. Структурная схема прибора показана на рис. 13. Генератор 2 выполнен на электронных лампах и питается от стабилизированного выпрямителя 1. Амплитуда колебаний генератора контролируется прибором 4. К генератору подключен вспомогательный контур 3, используемый для подстройки амплитуды колебаний. Подстройка достигается вследствие изменения фазового сдвига вспомогательного контура. Последний содержит подстроеч-

ный конденсатор со шкалой, калиброванной в микроси-  
менсах. При изменении емкости к вспомогательному контуру подключается подстроечный конденсатор 5, откалиброванный в пикофарадах. Этот конденсатор и измерительная ячейка 7 соединены в параллель.

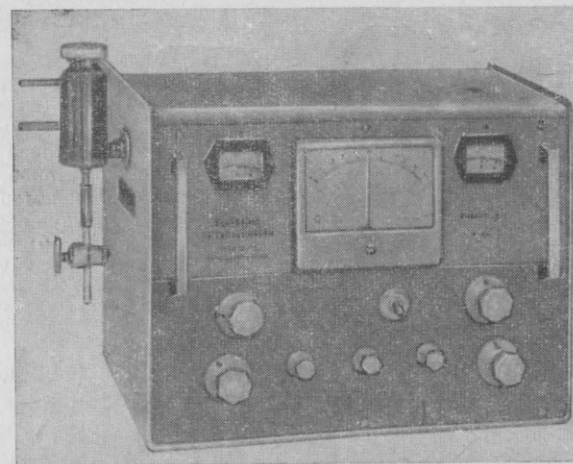


Рис. 12. Универсальный диэлектрометр Сабо — Б. Надя.

В режиме измерения емкости  $C_x$  переключатель 6 устанавливается в положение С. При этом измеряемая емкость соединяется со вспомогательным колебательным контуром, приводя к его расстройке и изменению ампли-

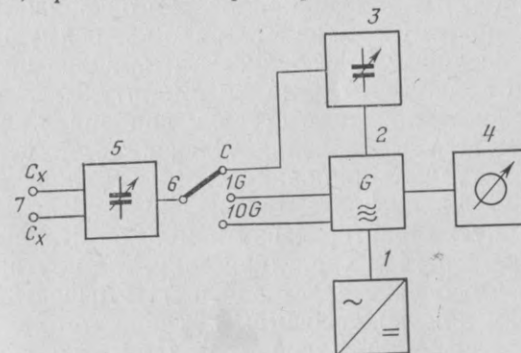


Рис. 13. Структурная схема универсального диэлектрометра Сабо — Б. Надя.

<sup>1</sup> Модификация прибора, предназначенная для измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, находится в стадии усовершенствования (СЕВИКИ и «Февароши Фином Механикаи Валлалат»).



гуды колебаний генератора, фиксируемому по индикатору. Отклонение стрелки индикаторного прибора пропорционально изменению измеряемой емкости. При использовании компенсационного метода измерения отклонения стрелки, вызванные изменением емкости  $C_x$ , можно свести к нулю. Отсчет значения емкости  $C_x$  в пикофарадах снимают по шкале  $C$ .

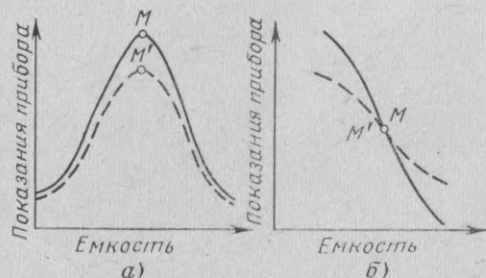


Рис. 14. Положение рабочей точки  $M$  для конденсаторов с различными потерями на амплитудной (а) и фазовой (б) характеристиках.

При измерении омической составляющей (переключатель в положении  $1G$  или  $10G$ ) измерительная ячейка вместе с параллельно включенным подстроечным конденсатором  $5$  непосредственно соединяется с генератором.

Потери, вносимые измерительной ячейкой, уменьшают амплитуду колебания генератора. Величина потерь фиксируется по показаниям прибора  $M$  либо при измерении компенсационным методом по шкале конденсатора  $3$ , калиброванной в микросименсах.

Универсальный диэлектрометр работает по принципу модуляции фазы тока параллельного колебательного контура и поэтому обладает рядом преимуществ по сравнению с другими резонансными приборами, работающими по принципу модуляции амплитуды:

1) между отклонением стрелки прибора и значением емкости имеется однозначная зависимость, в то время как в амплитудных приборах одному отклонению соответствуют два значения емкости;

2) фазовую характеристику измеряют нулевым методом в точке перегиба характеристики, где крутизна максимальна, что обеспечивает большую точность измерений, нежели при используемом обычно методе поиска максимума на амплитудной характеристике, поскольку в последнем случае наименьшая крутизна рабочей кривой находится на частоте резонанса (рис. 14);

3) метод дает возможность измерять потери по расстройке колебательного контура, причем в пределах измерения изменение потерь вещества не вызывает погрешности при измерении диэлектрической проницаемости.

**Переносной транзисторный диэлектрометр Пунгора — Б. Нады — Сабо** (рис. 15) [Л. 195а, 268] (предприятие «Фёвароши Фином Механикаи Валлалат»).

#### Технические характеристики

Диапазон измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon$	1—90
Диапазон измерений емкости, пФ	1—100
Точность измерений емкости	$\pm 2\% \pm 0,5$ пФ
Диапазон измеряемых изменений емкости методом отклонений, пФ	0,02—30
Диапазон измерений сопротивления потерь, кОм	От 2 до $\infty$
Измерительная частота, МГц	7
Источник питания	2 плоских аккумулятора, 4,5 В каждый

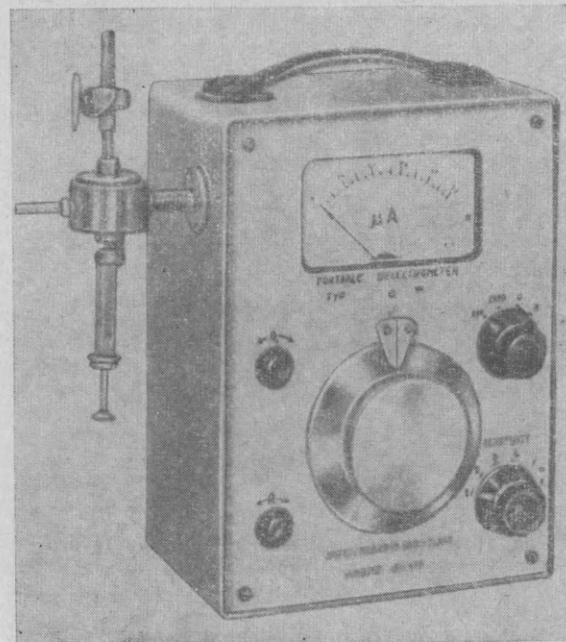


Рис. 15. Переносной транзисторный диэлектрометр Пунгора — Б. Нады — Сабо с измерительной ячейкой.

### Области применения:

1) исследование веществ: проверка чистоты порошков, жидкостей, пластин, волокнистых материалов, проверка идентичности веществ, структурные исследования;

2) контроль химических процессов: дистилляции, экстракции, высушивания, седиментации, сорбции и др.;

3) контроль химических реакций: этерификации, окисления, полимеризации, конденсации, гидролиза и др.

### Осциллометрический влагомер Пунгора — Б. Надя — Сабо (прибор для измерения влажности зерна) (рис. 16)

[Л. 195а, 268] (предприятие «Фёвароши Фином Механикаи Валлалат»)

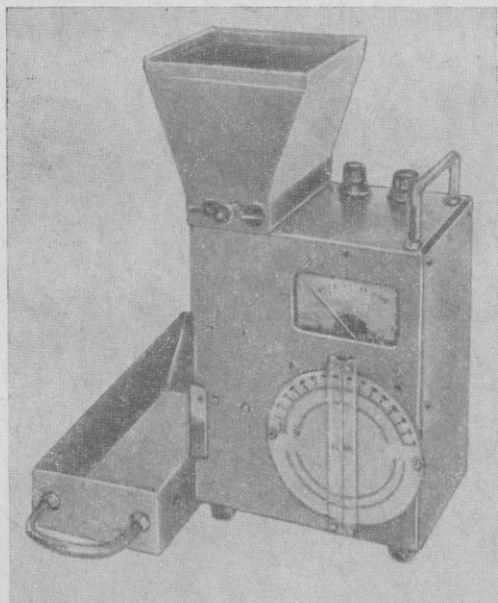


Рис. 16. Осциллометрический влагомер Пунгора — Б. Надя — Сабо.

#### Технические характеристики

Диапазон измерений относительной влажности зерна, %	0—30
Точность измерений влажности, %	$\pm 1.0$
Потребление тока, мА	Около 2

Измерительная частота, МГц	10 $\pm$ 5 %
Габариты, мм	220 $\times$ 155 $\times$ 105
Масса, кг	Около 2.5
Источник питания	2 плоских элемента, 4,5 В каждый

Области применения: экспресс-измерение влажности зернопродуктов (пшеницы, ячменя, ржи, овса, риса), масличных семян, при уборке и хранении урожая, на сельскохозяйственных предприятиях по производству, закупке, хранению и переработке зерна. После предварительной калибровки прибор пригоден для быстрого определения влажности зернистых или гранулированных материалов. Прибор снабжается сменными калиброванными шкалами-дисками, что дает возможность широко использовать его в случае диэлектрометрического определения влажности компенсационным методом.

### Промышленный транзисторный прибор Пунгора — Б. Надя — Сабо для определения емкости (рис. 17)

[Л. 195а, 268] (предприятие «Фёвароши Фином Механикаи Валлалат»)

#### Технические характеристики

Диапазон измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon$	1—100
Диапазон измерений емкости, пФ	0—100
Диапазон измеряемых изменений емкости методом отклонений, пФ	0,02—30,0
Воспроизводимость, %	$\pm 2$
Измерительная частота, МГц	10 $\pm$ 5 %
Источник питания	Аккумулятор на 9 В

Применяется прибор для контроля химических реакций и реакций во взрывоопасных цехах. В приборе предусмотрена возможность проверки точности в двух точках рабочего диапазона («нуля» и максимального значения емкости) и подстройки «нуля» в процессе работы. Изменение состава вещества (изменение диэлектрической проницаемости), находящегося в подключаемой к прибору измерительной ячейке, определяется методом отклонений. К прибору могут подключаться регистрирующее и регулирующие устройства.



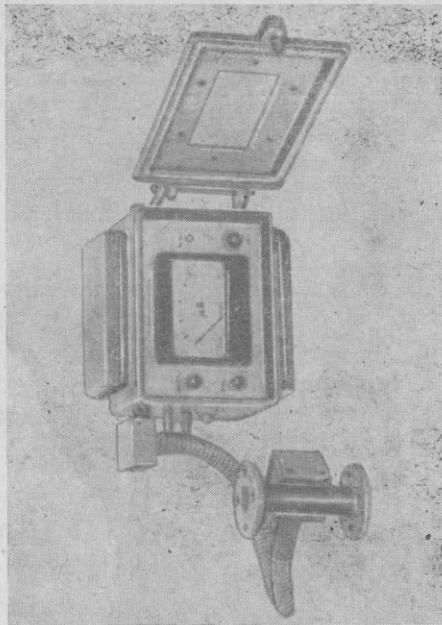


Рис. 17. Заводской диэлектрометр Пунго-ра — Б. Надя — Сабо с измерительной ячейкой.

**Мост типа TR-9701 для измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь (рис. 18)**  
(предприятие «Тавкёзлейши Ктс»)

*Технические характеристики*

Диапазон измерения емкости . . . . . 10 пФ—1 мкФ  
Диапазон измерения потерь . . . . .  $(1 \div 1000) \cdot 10^{-4}$   
Предел измерения потерь на частоте 50 Гц . . . . .  $2500 \cdot 10^{-4}$   
Диапазон рабочих частот . . . . . 50 Гц—300 кГц

Основу прибора составляет мост переменного тока, выполненный по схеме Шеринга. Выход моста — асимметричный. На низких частотах питающего напряжения применяются наушники. При частотах выше звуковых для повышения точности измерений должен использоваться усилитель.

Область применения: измерение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь изоляционных материалов; исследование изоляционных свойств масел,

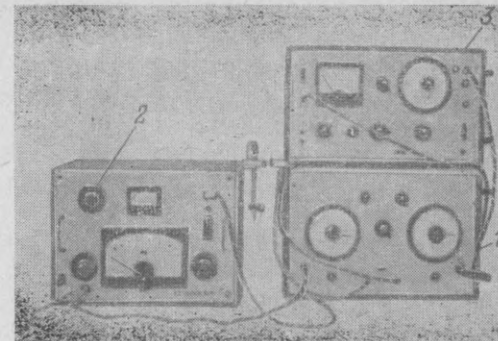


Рис. 18. Прибор (1) для измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь типа TR9701 с генератором (2) и селективным вольтметром (3).

используемых в силовом оборудовании, а также различных изоляционных материалов, используемых в технике связи.

**Влагомер Трансгигро типа QB 303 (FOK-GYEM)**

*Технические характеристики*

Диапазон измерения относительной влажности, % . . . 8—27 (разбивается на два поддиапазона)  
Диапазоны измерений . . . . . По роду продукта (табл. 2)  
Рабочая температура, °С . . . . . 10—35  
Масса, кг . . . . . Около 4  
Габариты, мм . . . . . 260×220×140

Таблица 2

Продукт	Диапазон измерения влажности при 20°C, %	Точность измерения влажности, %	Температурная погрешность, % влажности на 1°C
Пшеница . . . . .	8—22	±0,5	±0,1
Рожь . . . . .	10—23	±0,5	±0,1
Ячмень . . . . .	13—22	±0,5	±0,05
Горох . . . . .	10—21	±0,5	±0,1
Подсолнух . . . . .	12—20	±0,5	±0,1
Кукуруза . . . . .	8,6—27	±1,0	±0,1

Прибор применяется для измерения относительной влажности зернопродуктов, выполнен со встроенными батареями питания, но допускает работу от сети, схема транзисторная. Используется при уборке и хранении урожая. Может использоваться для определения влажности зернопродуктов, предназначенных для размола.

### Влагомер Гигропресс типа RS-201A (MJKJ-FFV)

Диапазон измерений влажности (для литейного песка), % . . . . .	0—8
Точность измерений влажности в диапазоне, %:	
0—6 . . . . .	$\pm 0,3$
6—8 . . . . .	$\pm 0,5$
Внутренний источник питания . . . . .	10 щелочных аккумуляторов GL-0,45
Номинальное напряжение питания . . . . .	Стабилизированное, постоянное, 6,5 В
Рабочая температура, °C . . . . .	$+10 \div +40$
Дополнительные принадлежности . . . . .	Устройство для зарядки аккумуляторов

Измерения производятся мостовым методом на высокой частоте.

Емкость плоского измерительного конденсатора с рассеянным полем зависит от свойств исследуемого материала. Измерение влажности производится методом отклонений. Прибор имеет корректирующий контур, который автоматически компенсирует изменения диэлектрических потерь, уход температуры измеряемого материала и окружающей среды, а также изменение усилия обжатия образца. Конструкция обеспечивает стабилизацию сжимающего давления при выполнении измерений.

Область применения: быстрое определение влажности зернистых материалов и прежде всего литейных формовочных песков; может применяться при исследовании зернистых материалов и полуфабрикатов при производстве магнезита, огнеупорных материалов, стекла, керамики и строительных материалов, шлифовальных кругов, лекарственных средств, синтетических материалов.

### Прецизионный диэлектрометр типа ОН-303 [Л.303] (Раделькиш)

#### Технические характеристики

Диапазоны измерений $\epsilon$ . . . . .	1—10; 10—100
Измерительная частота, МГц . . . . .	2—4
Точность измерений $\epsilon$ , % . . . . .	$\pm 0,1$
Диапазон измерений $\Delta \epsilon / \epsilon$ . . . . .	0—10 <sup>-3</sup>

Принцип действия прибора основан на том, что измерительный конденсатор включен в колебательный контур и задает выходную частоту генератора. Частотно-модулированный сигнал по кабелю длиной до 15 м поступает с генератора в прибор, где сравнивается с опорной частотой внутреннего или дополнительного внешнего генератора, содержащего эталонный конденсатор. Разностная частота фиксируется частотомером типа Депреза.

Процедура измерений  $\epsilon$  сводится к настройке схемы на нулевую разностную частоту, отсчет  $\epsilon$  производится по шкале генератора, небольшие изменения  $\Delta \epsilon$  фиксируются по индикаторному прибору.

### 7. Зарубежные диэлектрометрические приборы [Л. 19, 58, 244]

Диэлектрические приборы выпускаются многими зарубежными фирмами, например Роде Шварц, Дженерал Радио Комп. WTW и др. Ниже приводятся характеристики только наиболее распространенных из них.

#### Диэлектрометр типа 60 GK (Кюстнер, ГДР)

##### Технические характеристики

Диапазон измерений емкости, пФ . . . . .	0—150
Диапазон измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon$ . . . . .	1—82
Измерительная частота, МГц . . . . .	7
Точность измерений $\epsilon$ , % . . . . .	Выше $\pm 1$

Диэлектрометр выполнен на основе лампового генератора с кварцевым резонатором в сеточной цепи. Частота генерации 7 МГц. Частота анодного колебательного контура является функцией емкостей измерительной ячейки  $C_x$  и эталонного конденсатора (грубой подстройки)  $C_k$  (рис. 19).

При совпадении собственной частоты колебательного контура с частотой кварцевого резонатора амплитуда колебаний генератора 2 максимальна, что фиксируется индикатором 1 типа «магический глаз» или другим прибором. Измерения проводятся следующим образом: изменением емкости  $C_k$  добиваются устранения расстрой-

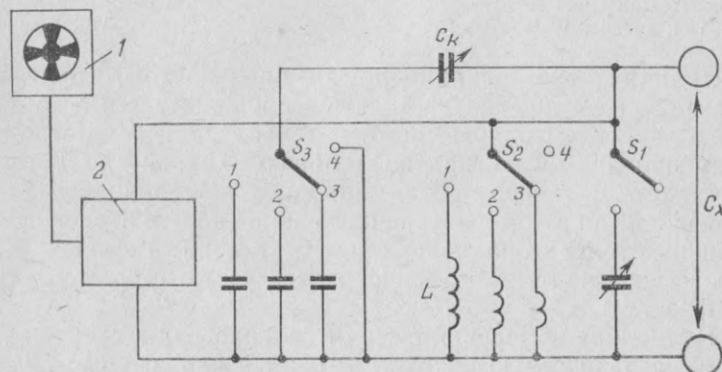


Рис. 19. Принципиальная схема диэлектрометра типа 60ГК.

$S_1$  — выключатель конденсатора настройки «нуля»;  $S_2$  — переключатель диапазонов грубой настройки;  $S_3$  — переключатель диапазонов точной настройки.

ки анодного колебательного контура, внесенной конденсатором  $C_x$ . Отсчет значений емкости  $C_x$  производится по шкале эталонного конденсатора  $C_k$ .

### Диэлектрометр NF типа DK05 [Л. 224, 294] (WTW, ФРГ)

#### Технические характеристики

Диапазон измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon$ . . . . .	1—90 (зависит от измерительной ячейки)
Диапазон измерений $\text{tg} \delta$ . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-1}$
Точность измерений:	
$\epsilon$ , % . . . . .	Выше $\pm 1$
$\text{tg} \delta$ . . . . .	$\pm (2 \div 5)$ % (в зависимости от измерительной частоты и от $\text{tg} \delta$ )
Измерительная частота, кГц . . . . .	40—100

Прибор является прецизионным измерительным мостом (модификация моста Шеринга), питающимся от генератора; схема содержит электронный усилительный каскад. Индикация осуществляется на экране электронно-лучевой трубки.

### Диэлектрометр типа DM 0,1 (WTW, ФРГ)

#### Технические характеристики

Диапазон измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon$ . . . . .	1,8—100 (зависит от измерительной ячейки)
Измерительная частота, МГц:	
для жидкостей . . . . .	1,8
для газов . . . . .	1,0
Порог чувствительности <sup>1</sup> . . . . .	До $10^{-6}$
Чувствительность измерений <sup>2</sup> . . . . .	$2 \cdot 10^{-6}$ (для жидкостей)

<sup>1</sup> Порог чувствительности—наименьшее относительное изменение емкости  $\Delta C/C_{\text{макс}}$ , фиксируемое и дикатором прибора.

<sup>2</sup> Чувствительность измерений—наименьшее измеримое и точно воспроизводимое изменение емкости, соответствующее 1 делению шкалы индикаторного прибора; измеряется в относительных единицах ( $\Delta C/C_{\text{макс}}$ ).

Прибор является прецизионным, построен по схеме биений. Сигнал высокочастотного генератора повышенной стабильности поступает на смеситель, разностная частота после усиления выводится на экран осциллографа, что позволяет наблюдать инфранизкие частоты биений (1 Гц и ниже).

### Диэлектрометр типа DK03 [Л. 118, 196, 219] (WTW, ФРГ)

#### Технические характеристики

Диапазон измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon$ . . . . .	1,8—100
Измерительная частота, МГц . . . . .	1,8
Порог чувствительности . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Чувствительность измерений . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$

Принцип действия прибора резонансный. Индицирование резонансной частоты светящимся резонатором из кварца обеспечивает высокую точность регулировки и настройки<sup>1</sup>. Автоматическая стабилизация температуры обеспечивает длительное сохранение калибровки. В комплекте с приставкой типа DV03 прибор может использоваться для измерения диэлектрических потерь.

<sup>1</sup> Кэди У. Пьезоэлектричество, М., Изд-во иностр. лит., 1949.



## Мульти-диэлектрометр типа DK06 [Л. 292, 294] (WTW, ФРГ)

### Технические характеристики

Диапазон измерений диэлектрической проницаемости . . . . .	В зависимости от измерительной ячейки От 100 кГц до 12 МГц
Измерительная частота . . . . .	От $10^{-4}$ до 1
Диапазон измерений диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ . . . . .	До $10^{-5}$
Порог чувствительности . . . . .	До $10^{-4}$
Чувствительность измерений . . . . .	
Точность измерений диэлектрических потерь, % . . . . .	$\pm 2-5$ в зависимости от $\text{tg} \delta$

Действие прибора основано на принципе биений. Частота биений регистрируется по фигуре Лиссажу на экране электронно-лучевой трубки. Прибор обладает повышенной точностью: прецизионный измерительный конденсатор обеспечивает отсчет емкости с погрешностью 0,001 пФ.

## Децидиэлектрометр типа DK08 [Л. 224, 322] (WTW, ФРГ)

### Технические характеристики

Измерительная частота, МГц . . . . .	300—6000
Точность измерений, %:	
относительной диэлектрической проницаемости . . . . .	0,1—1 (в зависимости от значения диэлектрических потерь)
относительных диэлектрических потерь . . . . .	1—2

Прибор содержит измерительную полость с коаксиальной линией (рис. 20) и используется для исследования жидкостей. Настройка на резонанс осуществляется путем смещения поршня в вертикальном направлении. Перемещая зонд, определяют распределение электрического поля по высоте ячейки и таким образом измеряют длины волн  $\lambda$  в исследуемой жидкости и  $\lambda_0$  в воздухе.

## Влагомер Ультра-Гигрофикс типа Ну5 (WTW, ФРГ)

### Технические характеристики

Диапазон измерений относительной влажности, % . . . . .	0—40 (два поддиапазона)
---	-------------------------

Точность измерений, %:	
при влажности 12—18 % . . . . .	$\pm 0,3-0,5$
при влажности 18—21 % . . . . .	$\pm 0,5$
Измерительная частота, МГц . . . . .	1,8

В приборе использован резонансный принцип. Кварцевый резонансный индикатор обеспечивает высокую точность настройки. На частоте резонанса кварц светит-

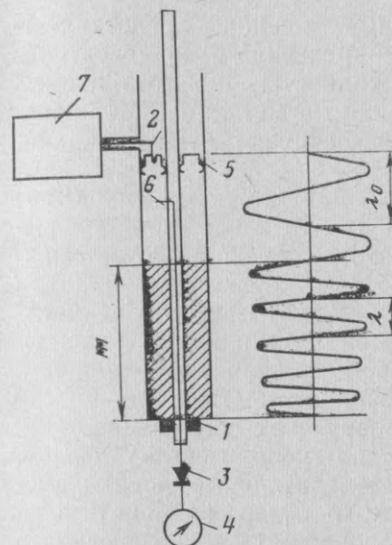


Рис. 20. Принципиальная схема децидиэлектрометра DK08.

$m$  — высота столба жидкости; 1 — уплотнительная втулка; 2 — петля связи; 3 — детекторный диод (индикатор); 4 — измерительный прибор; 5 — поршень; 6 — зонд; 7 — генератор.

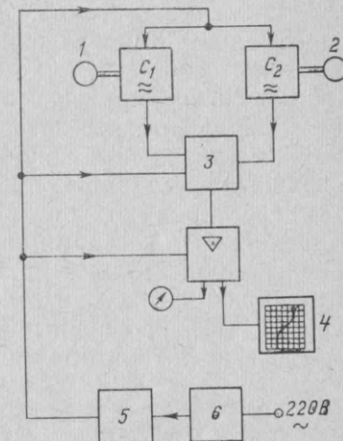


Рис. 21. Принципиальная схема эл로그rafa Elo2.

1 — термокомпенсирующая ячейка; 2 — измерительная ячейка; 3 — смеситель; 4 — регистратор; 5 — электронный стабилизатор; 6 — феррорезонансный стабилизатор.

ся, что делает процесс измерений простым даже для неопытного человека. Прибор применяется для быстрого определения влажности зерна, маслосемян, муки, табака и др.

## Элограф типа E102 [Л. 228] (WTW, ФРГ)

### Технические характеристики

Диапазон измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon$ . . . . .	2—35
Чувствительность измерений . . . . .	$5 \cdot 10^{-4}$
Измерительная частота, МГц . . . . .	Около 2

В устройстве использован метод биений. Прибор осуществляет непрерывную регистрацию и индикацию результатов измерений. Используется для контроля и регулирования процессов на предприятиях химической промышленности (рис. 21).

## 8. Измерительные ячейки и их классификация

Жидкостные измерительные ячейки представляют собой плоские или цилиндрические конденсаторы, заполняемые исследуемой жидкостью и изготавливаемые из стекла или металла. Ячейки из металла более предпочтительны, так как они обеспечивают лучшее экранирование.

В плоских конденсаторах параллельные пластины устанавливаются с зазором 1—10 мм, в цилиндрических измерительных конденсаторах используются коаксиальные цилиндры диаметром 1—5 см. Обкладки конденсаторов изготавливаются из платины, серебра, никелированной или хромированной латуни или же из кислотоупорной стали. При выборе материала обкладок и изолирующих их синтетических покрытий необходимо учитывать коррозионные условия. Как показывает опыт, в качестве изолятора выгодно использовать тефлон.

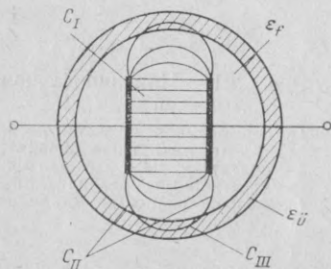


Рис. 22. Горизонтальное сечение стеклянноплатиновой измерительной ячейки.

$\epsilon_f$  — диэлектрическая проницаемость исследуемой жидкости;  $\epsilon_{ст}$  — диэлектрическая проницаемость стекланной стенки;  $C_I$  — емкость между обкладками;  $C_{II}$  — емкость между обкладками и стекланной стенкой;  $C_{III}$  — емкость стекланной стенки между точками входа и выхода силовых линий.

Измерительные ячейки должны легко заполняться и опорожняться, обеспечивать простое термостатирование и быть приспособляемыми к консистенции исследуемого материала. Определение значения основной (активной или эффективной) емкости  $C_0$  измерительной ячейки расчетным путем, как правило, имеет невысокую точность. Общая емкость  $C_{общ}$  измерительной ячейки всегда равна сумме основной  $C_0$  и паразитной  $C_s$  емкостей:

$$C_0 + C_s = C_{общ}. \quad (32)$$

Значение основной емкости измерительной ячейки

зависит от диэлектрической проницаемости исследуемой жидкости, и для ее определения необходимо пользоваться калибровочными зависимостями [Л. 165, 199].

Зависимость значения основной емкости ячейки от диэлектрической проницаемости исследуемой жидкости покажем на примере ячейки с плоским конденсатором (рис. 22).

Часть силовых линий, выходящих с краев конденсаторных пластин, пронизывает не только исследуемую жидкость, но и изолятор-диэлектрик (например, стекло) [Л. 185], как это имеет место для конструкции на рис. 22, где показано горизонтальное сечение стеклянноплатиновой измерительной ячейки. Эквивалентная электрическая схема измерительной ячейки приведена на рис. 23.

В случае идеального измерительного конденсатора для всех значений  $\epsilon_f$  справедливо равенство

$$\frac{C_{рез}}{\epsilon_f} = C_0 = \text{const}. \quad (33)$$

Для реального измерительного конденсатора (таким является измерительная ячейка по рис. 22) результирующая емкость ячейки образуется емкостями трех конденсаторов (рис. 23) и определяется как

$$C_{рез} = \epsilon_f C_I + \frac{\epsilon_f C_{III} \epsilon_{ст} C_{III}}{\epsilon_f C_{II} + \epsilon_{ст} C_{III}}. \quad (34)$$

Выражая основную емкость через результирующую емкость и диэлектрическую проницаемость жидкости, можно записать:

$$C_0 = \frac{C_{рез}}{\epsilon_f} = C_I + \frac{\epsilon_{ст} C_{II} C_{III}}{\epsilon_f C_{II} + \epsilon_{ст} C_{III}}. \quad (35)$$

Как следует из (35), основная емкость является переменной, зависящей от  $\epsilon_f$ .

Значение дроби, фигурирующей в выражении (35), с увеличением  $\epsilon_f$  уменьшается, стремясь в пределе к нулю, а значение  $C_0$  в пределе устремляется к  $C_I$ .

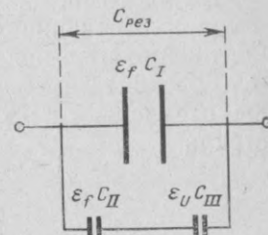


Рис. 23. Эквивалентная электрическая схема стеклянноплатиновой измерительной ячейки.



Основное требование, предъявляемое к измерительной ячейке, заключается в том, чтобы контактный провод был жестким и коротким, насколько это возможно, чтобы в ходе измерений паразитная емкость ячейки не изменялась.

В зависимости от того, находятся ли электроды в соприкосновении с исследуемой жидкостью или не контактируют с ней, ячейку называют или контактной или бесконтактной. В бесконтактных ячейках электроды отделены от исследуемого вещества изолятором из стекла.

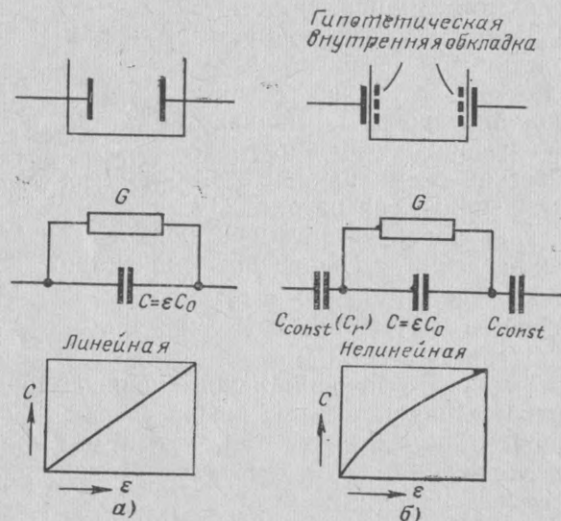


Рис. 24. Сравнение емкостных контактных (а) и бесконтактных (б) измерительных ячеек.

Для измерения диэлектрической проницаемости наиболее приемлемы измерительные ячейки с емкостными электродами. Бесконтактные ячейки используются только для измерения относительной диэлектрической проницаемости, поскольку в них емкость изолятора оказывается включенной последовательно с емкостью  $C_x$ , вследствие чего значение основной емкости ячейки сильно зависит от диэлектрической проницаемости исследуемой жидкости.

Для бесконтактных ячеек зависимость между диэлектрической проницаемостью и основной емкостью всегда нелинейна (рис. 24). Область применения бес-

контактных ячеек — измерение проводимости [Л. 136] и диэлектрической проницаемости веществ с высокой проводимостью. В контактных ячейках исследование этих веществ невозможно из-за срыва колебаний в контуре измерительного генератора.

#### а) Контактные измерительные ячейки и зонды

Для исследования химических веществ, вызывающих коррозию, чаще всего применяются стеклянно-платиновые измерительные ячейки [Л. 314] (рис. 25), а также измерительные ячейки с применением кислотоупорной стали и тефлона. Подобными ячейками оснащен описан-

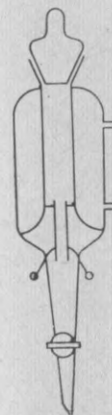


Рис. 25. Стеклянно-платиновая измерительная ячейка.

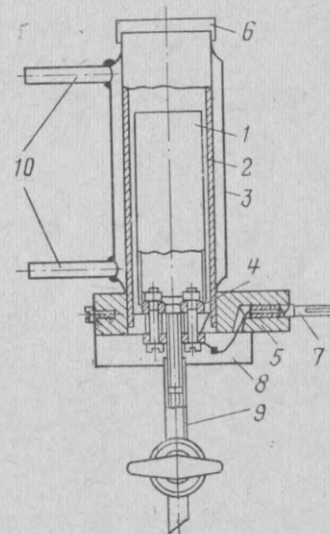


Рис. 26. Измерительная ячейка из кислотоупорной стали и тефлона.  
1 — внутренний электрод; 2 — наружный электрод; 3 — рубашка термостата; 4 — изоляционное кольцо из тефлона; 5 — текстильно-бакелитовая опора; 6 — крышка; 7 — электрический вывод; 8 — экранирующее устройство; 9 — спускной стеклянный кран; 10 — впускная и выпускная трубки для жидкости.

ный выше универсальный диэлектрометр. Ячейки имеют проточную конструкцию, наполнены на ряд номиналов основной емкости и термостатируются (рис. 26). На рис. 27 показана измерительная ячейка для исследований жидкости, имеющая рабочий объем всего 0,4 мл. Микроячейка заполняется жидкостью снизу при помощи медицинского шприца.

На рис. 28 показаны типы емкостных измерительных ячеек, используемых в современных приборах для определения влажности [Л. 156]. Большое число различных конструктивных форм измерительных ячеек дает возможность измерять влажность в самых различных условиях. Измерительные ячейки промышленного применения

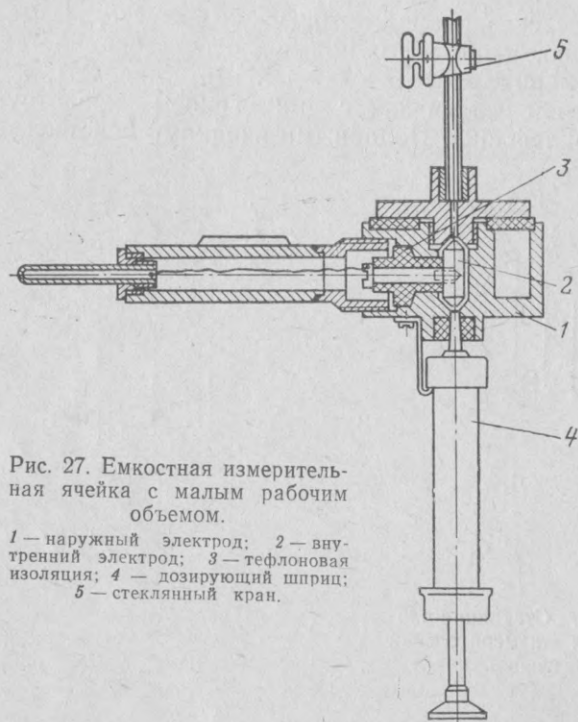


Рис. 27. Емкостная измерительная ячейка с малым рабочим объемом.

1 — наружный электрод; 2 — внутренний электрод; 3 — тefлоновая изоляция; 4 — дозирующий шприц; 5 — стеклянный кран.

в большинстве случаев снабжены фланцевым соединением для установки ячейки на рабочем месте.

На рис. 29 показана измерительная ячейка с гибкой трубкой. Конструкция позволяет заменять внутреннюю обкладку конденсатора.

На рис. 30 показана конструкция фланцевого соединения емкостной ячейки, которую целесообразно использовать при исследованиях расплавов или вязких жидкостей.

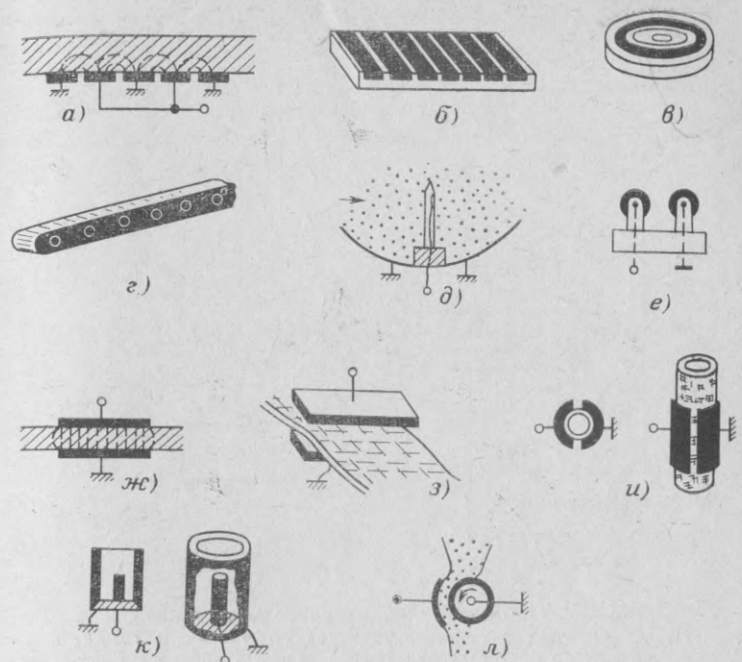


Рис. 28. Измерительные ячейки для определения влажности.

а — конденсаторы с рассеянным полем; б — электрод с прорезями; в — кольцевой электрод; г — планка-электрод; е — подвижный электрод; ж — конденсаторы с параллельным или цилиндрическим силовыми полями; з — плоский конденсатор; и — проточный электрод; к — цилиндрический электрод; л — роликовый электрод.

Диэлектрические измерения с помощью измерительных ячеек бывают невозможны либо трудно осуществимы в тех случаях, когда исследуемая жидкость не может переливаться из сосуда в сосуд. В подобных ситуациях целесообразно использовать конденсаторные измерительные зонды, например измерительный зонд из платины и стекла (рис. 31) либо зонд из кислотоупорной стали и тefлона (рис. 32).

#### б) Бесконтактные измерительные ячейки

[Л. 204, 214, 243].

Проблема коррозии делает необходимым применение бесконтактных измерительных ячеек. Примером емкостной измерительной ячейки, хорошо зарекомендовавшей себя на практике, служит конструкция, приведенная на

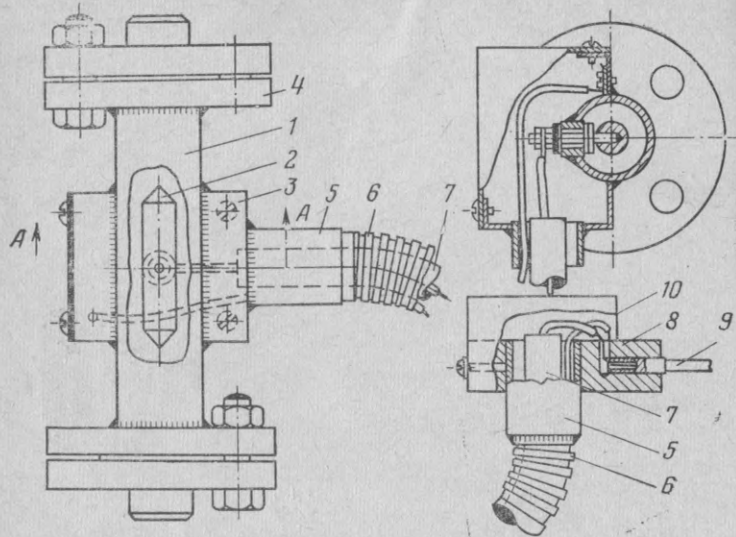


Рис. 29. Промышленная измерительная ячейка.

1 — наружная обкладка; 2 — внутренняя обкладка; 3 — экран; 4 — фланцевое соединение; 5 — место присоединения гофрированной трубки; 6 — гофрированная трубка; 7 — резиновая трубка; 8 — текстильно-бакелитовая опора; 9 — штепсель; 10 — экранирующее устройство.

рис. 33. Устройство имеет алюминиевое покрытие, выполняющее роль обкладки на внешней стороне стеклянной ячейки. От внешних воздействий покрытие защищает

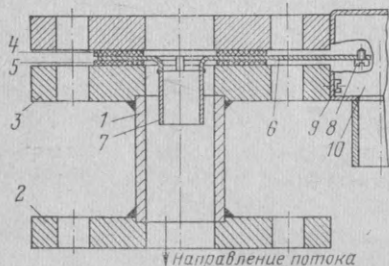


Рис. 30. Емкостный промышленный измерительный фланец.

1 — наружная обкладка; 2, 3 — соединительный фланец; 4, 5 — тефлоновая изоляция; 6 — выводная пластина; 7 — внутренняя обкладка; 8, 9 — зажимной винт; 10 — экран.

тонкий слой эпоксидной смолы. В случае необходимости основная емкость измерительной ячейки может быть уменьшена путем включения последовательного конденсатора 100 пФ. Пунгор и Валло экспериментально доказали, что в бесконтактных измерительных ячейках из-за особенностей электростатических полей на границе между раствором и стеклом силовые линии

замыкаются на расстоянии 1—2 мм от стенки сосуда. Ач [Л. 12] исследовал возможности применения бесконтактных измерительных ячеек в диэлектromетрии, в частности, для анализа состава двух- или трехкомпонентных смесей. Усиков

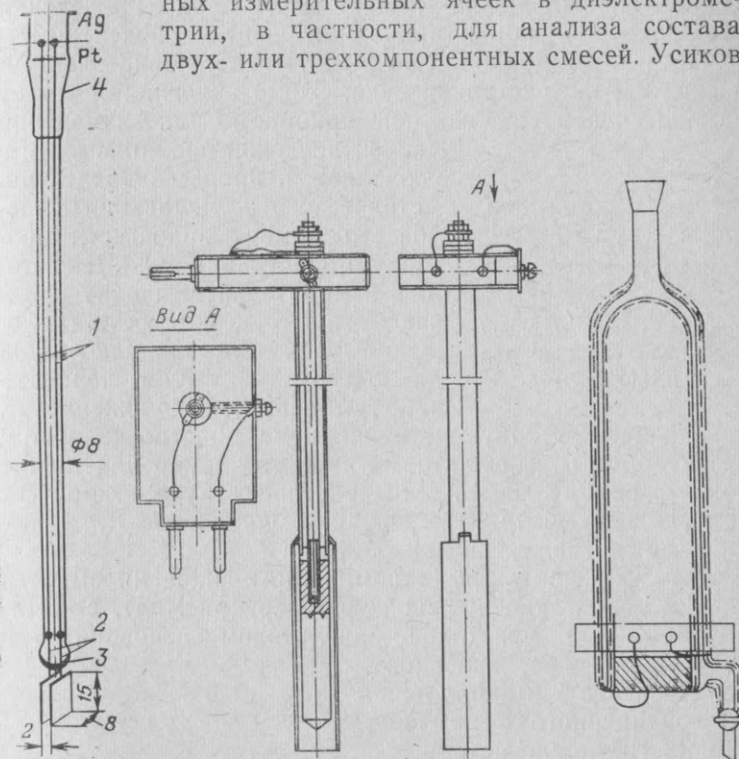


Рис. 31. Стеклянно-платиновый измерительный зонд.

1 — эмалированный привод; 2 — проводник из платины; 3 — стекло; 4 — шлиф.

Рис. 32. Измерительный зонд из кислотоупорной стали и тефлона.

Рис. 33. Емкостная бесконтактная измерительная ячейка.

— слой алюминия; — — — — — покрытие из синтетического материала; — — — — — трубка, заполняемая исследуемым веществом.

[Л. 323, 324] разработал метод расчета диэлектрической проницаемости применительно к указанным ячейкам.

## 9. Схема подстройки нуля и нулевой триммер

Диэлектromетрический контроль химических реакций чаще всего требует нескольких часов или дней. Даже самый стабильный диэлектromетрический прибор, осо-



бенно, если он обладает высокой чувствительностью, нуждается в периодической проверке и подстройке нуля. Такое же положение имеет место при проведении серийных анализов и продолжительных диэлектromетрических исследований. На рис. 34 изображена электрическая схема подстройки нуля. Схема включается между измерительной ячейкой и прибором для измерения

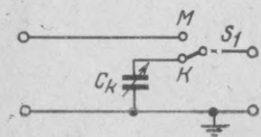


Рис. 34. Схема и внешний вид прибора для подстройки нуля.

диэлектрической проницаемости и позволяет в процессе диэлектromетрического исследования в любой его момент произвести проверку и подстройку нуля. Для этого в измерительную ячейку наливают эталонную жидкость (положение  $M$ ) и устанавливают нуль диэлектromетра. Затем, переключив тумблер  $S_1$  в положение  $K$ ,

производят повторную установку нуля подстроечным конденсатором  $C_k$ . Диэлектromетрические измерения производят в положении  $M$ . Для подстройки нуля в процессе измерений тумблер  $S_1$  переводят в положение  $K$ , осуществляя подстройку диэлектromетра.

Для фиксирования (запоминания) значения емкости ячейки используют нулевой триммер (рис. 35), смонтированный на текстильно-бакелитовом основании 1 и состоящий из подстроечного конденсатора 2 и параллельно соединенного с ним постоянного конденсатора 3. Оба конденсатора защищены алюминиевым кожухом 4 через небольшое круглое отверстие 5, в котором производится подстройка триммера. При регулировке подстроечного конденсатора к диэлектromетру подключается сначала измерительная ячейка с эталонной жидкостью. Затем вместо измерительной ячейки подключается нулевой триммер, емкость которого устанавливается равной емкости измерительной ячейки. Контроль процесса настройки осуществляется по показаниям стрелочного индикатора, встроенного в измерительный прибор.

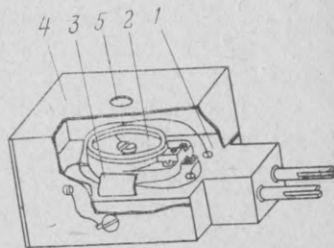


Рис. 35. Нулевой триммер.

## 10. Компенсация температурной зависимости диэлектрической проницаемости

Воздействие температуры на измерительную ячейку является одним из важнейших факторов, порождающих погрешность диэлектromетрического прибора. С изменением температуры изменяется диэлектрическая проницаемость вещества. Вследствие этого емкость измерительного конденсатора оказывается зависящей не только от состава диэлектрика, но и от колебаний температуры. Для компенсации температурной зависимости диэлектрической проницаемости применяется несколько способов.

В дифференциальной схеме с двумя генераторами, использующей метод биений, компенсация осуществляется за счет пропускания растворителя с изменяющейся температурой одновременно через измерительную ячейку, соединенную с одним из генераторов (рис. 36), и через рубашку термостата другой измерительной ячейки (с такой же основной емкостью), соединенной с другим генератором. Температура находящегося во второй ячейке диэлектрика (с диэлектрической проницаемостью, равной проницаемости исследуемого вещества) примерно равна температуре вещества в измерительной ячейке [Л. 190, 228, 244]. Вследствие этого изменение емкостей от температуры будет в обеих ячейках почти одинаковым. Подобным способом в случае полярных веществ удалось полностью компенсировать изменения диэлектрической проницаемости в диапазоне 25—30 °С.

Другой способ температурной компенсации основан на применении термистора и конденсатора типа варикап. Сущность этого способа состоит в том, что изменение емкости, вызванное изменением температуры вещества измерительной ячейки, компенсируется изменением емкости варикапа, которая меняется в функции приложенного постоянного напряжения. Последнее задается регулятором. Схема термокомпенсированного диэлектromетра

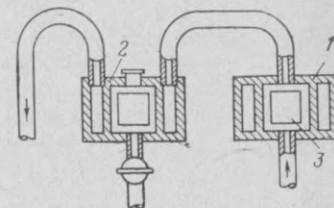


Рис. 36. Термокомпенсированная схема с двумя измерительными ячейками.

1 — измерительная ячейка с исследуемой жидкостью; 2 — компенсационная ячейка с эталонной жидкостью; 3 — внутренний электрод.

метра с конденсатором «варикап» приведена на рис. 37. Прибор состоит из трех узлов: *A* — диэлектрометр 4 и варикап 3; *B* — измеритель температуры 1 и усилитель

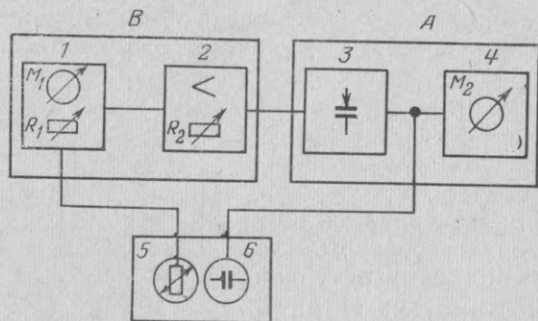


Рис. 37. Диэлектрометр с термокомпенсацией.

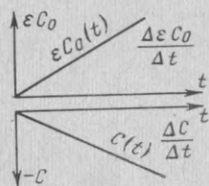


Рис. 38. К пояснению принципа действия схемы термокомпенсации диэлектрометра.

2; *C* — измерительная ячейка 6 с термистором 5 для измерения температуры в ней.

Термистор включен в одно из плеч моста Уитстона 1. Сопротивление термистора зависит от температуры. Вследствие этого изменение температуры диэлектрика на величину ( $\Delta t$ ) нарушает равновесие моста, установленное потенциометром  $R_1$ , и стрелка прибора  $M_1$  отклоняется от нуля. Шкала прибора отградуирована в градусах Цельсия.

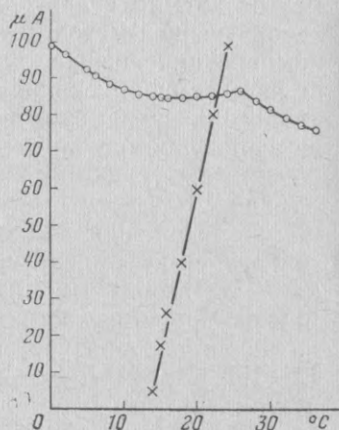


Рис. 39. Схемная компенсация температурной зависимости диэлектрической проницаемости этилацетата.

× — без компенсации;  
o — с компенсацией.

Сигнал разбаланса подается на вход усилителя 2. Потенциометр  $R_2$  используется для регулировки усиления. Изменения выходного напряжения усилителя вызывают изменения емкости варикапа 3. При правильном выборе коэффициента усиления температурные изменения емкости измерительной ячейки компенсируются изменениями емкости варикапа.

Условие термокомпенсации записывается как

$$\frac{\Delta \epsilon C_0}{\Delta t} = - \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (36)$$

Принцип компенсации поясняется графиком рис. 38. Возможности метода термокомпенсации иллюстрируются графиком рис. 39, показывающим, что для этилацетата повышение температуры с 14 до 30°C приводит к изменению сигнала на выходе диэлектрометра только на 2 мкА. Без компенсации при изменении температуры в диапазоне 14—24°C приращение тока составило 86 мкА.

### ГЛАВА ТРЕТЬЯ

## ИЗМЕРЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

### 11. Измерение диэлектрической проницаемости

#### а) Измерение диэлектрической проницаемости жидкостей

При выборе измерительной ячейки необходимо учитывать не только величину диэлектрической проницаемости исследуемого вещества, но также и пределы измерения имеющегося в распоряжении прибора. В целях повышения точности измерений предпочтительно использовать цилиндрические конденсаторы.

При измерениях диэлектрической проницаемости наиболее часто применяются два метода.

**Определение диэлектрической проницаемости по калибровочной кривой.** Для конденсаторной ячейки, подключенной к прибору, строят калибровочный график прибора, применяя диэлектрики с известной диэлектрической проницаемостью. Если характеристика прибора линейна, калибровочная зависимость представляется на графике прямой линией. Точность измерения около  $\pm 0,5\%$ .

**Определение диэлектрической проницаемости через собственные параметры измерительной ячейки.** Сначала определяют собственные параметры измерительной ячейки ( $C_{\text{общ}}$ ,  $C_0$ ,  $C_s$ ), затем измеряют емкость ячейки  $C_{\text{матер}}$  при наличии исследуемого вещества, после чего, используя зависимость (40), вычисляют диэлектрическую проницаемость. Поскольку  $C_0$  зависит от  $\epsilon$ , для повышения точности измерений рекомендуется построить предварительно калибровочную кривую основной емкости ячейки для нескольких растворителей с известными величинами диэлектрической проницаемости. Для этого эталонные жидкости наливают в ячейку в порядке возрастания  $\epsilon$  и производят измерение емкости ячейки. Значение основной емкости находится из следующих уравнений:

$$\begin{aligned} C_0 + C_s &= C_{\text{общ}}; \\ \epsilon C_0 + C_s &= C_{\text{матер}}; \end{aligned} \quad (37)$$

$$C_0 = \frac{C_{\text{матер}} - C_{\text{общ}}}{\epsilon - 1}. \quad (38)$$

По результатам расчета строят график зависимости основной емкости  $C_0$  от  $\epsilon$ . При расчетах  $\epsilon$  исследуемой жидкости в формулы следует подставлять значения основной емкости, которые по калибровочной кривой  $C_0(\epsilon)$  соответствуют величине  $\epsilon$ , максимально близкой к диэлектрической проницаемости исследуемого вещества.

При известной величине основной емкости для нахождения  $\epsilon$  вещества измеряют емкость  $C_{\text{матер}}$  ячейки, наполненной исследуемой жидкостью. Диэлектрическую проницаемость вычисляют по формуле

$$\epsilon = \frac{C_{\text{матер}} - C_s}{C_0}. \quad (39)$$

При построении зависимости  $C_0(\epsilon)$  следует помнить, что для ячейки, термостатированной водой, она значительно отличается от зависимости, получаемой для не термостатированной ячейки. При термостатировании парафиновым маслом кривая основной емкости не отличается от кривой, полученной без термостатирования жидкости (рис. 40). Значение основной емкости измерительной ячейки целесообразно измерять, пользуясь эталонной жидкостью, отвечающей следующим требованиям [Л. 71, 165, 166, 229]:

диэлектрическая проницаемость должна быть воспроизводима;  
диэлектрические потери и проводимость должны быть по возможности незначительными;  
жидкость должна быть химически устойчивой, легко и надежно очищаться.

Диэлектрическая проницаемость получивших практическое применение эталонных жидкостей обычно находится в пределах от 2 до 5.

Жидкостей, обладающих большей диэлектрической проницаемостью, мало. В ГДР выпущены стабильные двойные смеси. В Венгрии для точных измерений в качестве эталонных жидкостей применяют бензол, тетра-хлорметан, фторбензол [Л. 71, 166]. Значения диэлектрических проницаемостей этих жидкостей приведены в табл. 3. Растворители, используемые в прецизионной диэлектromетрии, целесообразно очищать от растворенных или адсорбированных газов, влияющих на результаты измерений. Эта операция может быть проведена на ультразвуковыми методами [Л. 275].

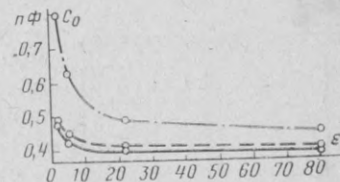


Рис. 40. Зависимость между диэлектрической проницаемостью и значением основной емкости ячейки.  
— — — — — термостатирование водой; — — — — — термостатирование парафиновым маслом; — — — — — без термостатирующей жидкости.

Таблица 3

Вещество	$\epsilon'$ при 20°C	$-\frac{d\epsilon'}{dT}$
Циклогексан . . . . .	$2,0228 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Тетрахлорметан . . . . .	$2,2363 \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Бензол . . . . .	$2,2825 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$
Толуол . . . . .	$2,3820 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	—
Дибутыловый эфир . . . . .	$3,0830 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$7,09 \cdot 10^{-3}$
Фторбензол . . . . .	$5,4811 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$
Этиленхлорид . . . . .	$10,663 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$5,53 \cdot 10^{-2}$
Нитробензол . . . . .	$35,75 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$
Вода . . . . .	$80,36 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-1}$

**Измерение абсолютной диэлектрической проницаемости** [Л. 165, 189]. При выполнении химических работ необходимость в измерениях этого рода возникает сравнительно редко. Относительный метод измерения соответ-



ствуется определению проницаемости по формуле (40). Его основной недостаток — нелинейность зависимости основной емкости. Дополнительным источником погрешности является погрешность определения состава исследуемой жидкости. Нернст в первых исследованиях по диэлектromетрии установил, что измерение абсолютной диэлектрической проницаемости возможно только с помощью измерительной ячейки с переменной основной емкостью.

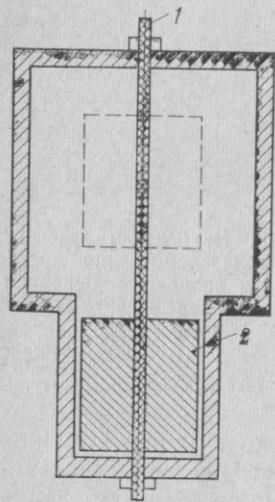


Рис. 41. Измерительная ячейка с подвижной основной емкостью.  
1 — изолирующий стержень;  
2 — внутренний электрод.

Снок [Л. 302] предложил в измерительном элементе закреплять внутренний электрод в двух фиксированных положениях (рис. 41), для которых паразитные емкости равны между собой. Для подобной конструкции имеют место следующие соотношения:

$$C_M = C_0 \varepsilon + C_s; \quad (40)$$

$$C'_M = C'_0 \varepsilon + C_s; \quad (41)$$

$$C_M - C'_M = \varepsilon (C_0 - C'_0); \quad (42)$$

$$\varepsilon = \frac{C_M - C'_M}{C_0 - C'_0}, \quad (43)$$

где  $C_0$  и  $C'_0$  — основные емкости;  $C_M$  и  $C'_M$  — емкости с исследуемым диэлектриком.

Преимущество рассматриваемого способа заключается в том, что результат измерений не зависит от значения паразитной емкости  $C_s$ .

Измерение диэлектрической проницаемости в электролитах [Л. 26, 158, 215]. Галл и его сотрудники [Л. 108] доказали возможность измерения диэлектрической проницаемости в электролитах с высокой проводимостью. Измерения могут проводиться в бесконтактных измерительных ячейках (см. рис. 24,б). В этом случае значение эффективной емкости выражается через проводимость исследуемого раствора  $\kappa$  и емкость  $C_0$ :

$$C_{eff} = \frac{G^2 C_r + \omega^2 \varepsilon C_r C_0 (C_r + \varepsilon C_0)}{G^2 + \omega^2 (C_r + \varepsilon C_0)^2}, \quad (44)$$

$C_r$  — пристеночная емкость последовательного конденсатора бесконтактной ячейки (константа для данной ячейки);  $G$  — проводимость (см. рис. 24).

Зависимость эффективной емкости от проводимости на графике имеет вид S-образной кривой (рис. 42).

В [Л. 108] эмпирическим путем найдены зависимости между проводимостью и  $C_{eff}$  для следующих систем:

метиловый спирт — вода — хлористый калий; метиловый спирт — хлористый калий; тетрагидрофуран — вода — хлористый калий; ацетон — вода — хлористый калий; диоксан — вода — медный купорос; метиловый спирт — диоксан — хлористый калий; вода — диоксан — хлористый калий. В той же работе для облегчения операции определения построено семейство зависимостей эффективных емкостей от  $\varepsilon$  для различных величин проводимостей. Это позволяет определять диэлектрическую проницаемость с точностью  $\pm 0,3$ . С ростом проводимости точность измерений снижается. Измерения в области более высоких проводимостей обеспечиваются путем повышения рабочей частоты, что вытекает из уравнения (44). В приборе, описанном в [Л. 108], максимальная частота равнялась 20 МГц, что давало возможность измерять  $\varepsilon$  при  $\kappa = 1,8 \cdot 10^{-3}$  Сим/см.

При исследовании системы диоксан — вода — хлористый калий получены следующие результаты:  $\kappa = 44,79 \cdot 10^{-5}$  Сим/см,  $C_{eff} = 41,51$  пФ. С помощью прибора 600 RL и мерительного сосуда Condenz F. Эме произвел измерения диэлектрической проницаемости растворов с точностью  $\pm 0,1$ . Удельная электропроводность растворов составляла  $\kappa = 1,6 \cdot 10^{-4}$ . Методика применялась для анализа электропроводных двойных смесей.

На рис. 42 [Л. 244] приведено типичное семейство зависимостей диэлектрической проницаемости от проводимости для бесконтактной измерительной ячейки. Как видно из графика, рост электропроводности  $\kappa$  до определенного предела практически не изменяет значения емкости  $C_{eff}$  (горизонтальный участок). Однако при дальнейшем увеличении  $\kappa$  значение  $C_{eff}$  начинает быстро

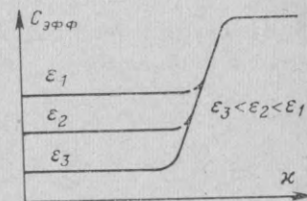


Рис. 42. Диаграмма для определения диэлектрической проницаемости электролитных растворов.

расти. Кривые для растворителей с различной  $\epsilon$  достигают одного и того же верхнего предельного значения емкости, поскольку её величина определяется только свойствами самой ячейки.

#### 6) Диэлектрометрические исследования порошков

[Л. 71, 167, 197, 235]

Получили распространение два метода исследования: иммерсионный и прямой.

**Иммерсионный метод** [Л. 197, 208, 220]. Сущность иммерсионного метода заключается в том, что исследуе-

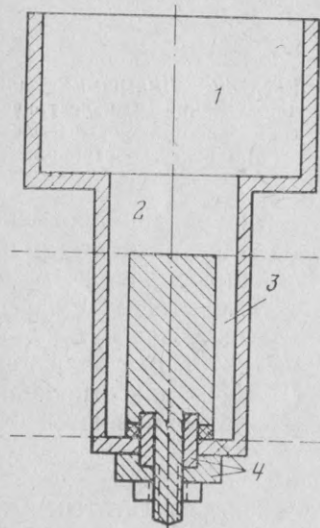


Рис. 43. Иммерсионная ячейка для исследования порошков.

1 — полость для приема жидкости; 2 — внутренний электрод; 3 — рабочая полость; 4 — изолятор.

мый порошок последовательно погружается в жидкости с различными  $\epsilon$  до тех пор, пока диэлектрические проницаемости жидкости и порошка не окажутся равными. Измерительная ячейка сконструирована таким образом, что внутренний электрод доходит до ее дна. Благодаря этому исследуемое порошкообразное вещество при седиментации остается на рабочей части конденсатора. Верхняя часть иммерсионной ячейки уширена и служит для приема жидкости, вытесненной порошком. Схема ячейки изображена на рис. 43.

Из числа иммерсионных методов наиболее распространены метод Штарке [Л. 305] и метод Шмидта [Л. 279]. Первый из них более точен. Штарке в качестве жидкостей использовал двойные смеси (в частности, нитробензол —

тетрахлорметан), в которых у одного из компонентов диэлектрическая проницаемость меньше, а у другого больше, чем у порошкообразного вещества. В иммерсионную жидкость изменяющегося состава и соответственно изменяющейся  $\epsilon$  помещалось строго постоянное количество исследуемого порошка. При измерениях

фиксировалось значение  $\Delta C$ , соответствующее разности между диэлектрическими проницаемостями жидкости с порошком и чистой иммерсионной жидкости (табл. 4). По результатам измерений строилась зависимость, по-

Таблица 4

Иммерсионная смесь (тетрахлорметан ( $\epsilon=2,24$ ) + нитробензол ( $\epsilon=35,7$ ) + 20 мл $CCl_4$ + + X мл $C_6H_5NO_2$	Емкость измерительной ячейки + иммерсионной жидкости, деления шкалы	Емкость измерительной ячейки + иммерсионной жидкости + порошкового вещества, деления шкалы	Разность $\Delta C$ , деления шкалы
5,00	29,5	28,6	+0,9
5,50	25,7	25,4	+0,3
6,00	23,0	23,2	-0,2
7,00	18,4	19,6	-1,2

добная изображенной на рис. 44. Прямая линия, проходящая через экспериментальные точки, пересекает ось абсцисс в так называемой изодиэлектрической точке, соответствующей изодиэлектрическому составу смеси. В случае, показанном на рис. 44, смесь содержит 5,85 мл нитробензола и 20 мл тетрахлорметана. При найденном соотношении компонентов смеси диэлектрические проницаемости жидкости и порошка равны. Поскольку  $\epsilon$  для жидкости, определяемая ее составом, известна, можно найти, что диэлектрическая проницаемость порошка равна  $\epsilon=6,90$ .

На рис. 45 показана измерительная ячейка WTW, используемая при измерениях по методу Кноке [Л. 140].

Сущность метода состоит в том, что один из конденсаторов содержит исследуемый порошок и раствор с известной диэлектрической проницаемостью, а в другой с такой же основной емкостью помещают жидкость с диэлектрической проницаемостью меньшей, чем у исследуемого порошка. Во вторую ячейку затем начинают добавлять жидкость с известной диэлектрической проницаемостью до тех пор, пока емкости жидкостной

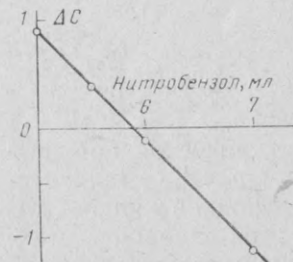


Рис. 44. Определение диэлектрической проницаемости по методу Штарке.

ячейки и ячейки, содержащей порошок, не станут равны. Измерив диэлектрическую проницаемость полученной смеси, определяют диэлектрическую проницаемость порошка [Л. 267].

При измерениях по методу Шмидта [Л. 279] строят два графика. Один из них характеризует изменение диэлектрической проницаемости иммерсионных жидкостей, другой — изменение диэлектрической проницаемости иммерсионных жидкостей с порошком. Точка пересечения кривых дает значение диэлектрической проницаемости порошка.

Иммерсионный метод не может использоваться в тех случаях, когда жидкость вызывает в исследуемом веществе физические (набухание) или химические изменения. Этот метод непригоден и для исследований веществ с высокой адсорбционной способностью, так как диэлектрическая проницаемость исследуемого порошка в этом случае становится зависимой от поляризации иммерсионной жидкости. С уменьшением полярности используемой двойной системы величина диэлектрической проницаемости уменьшается [Л. 208].

Рис. 45. Иммерсионная ячейка WTW для исследования порошков.

1 — съемная воронка; 2 — крышка; 3 — рубашка термостата; 4 — переключатель; 5, 6 — положения переключателя; 7 — конусный отражатель; 8 — измерительный объем.

Прямой метод исследования порошков [Л. 209]. Этот метод состоит в том, что измерительную ячейку заполняют веществом, имеющим известный размер частиц. Фактически исследуемое вещество является двухкомпонентной смесью, состоящей из воздуха и порошковой пробы. Поэтому диэлектрическую проницаемость исследуемой порошковой пробы вычисляют по эмпирическим или полуэмпирическим формулам смешения. Правильный выбор формулы является при этом решающим моментом. Простейшая формула смешения — формула Зильберштейна — имеет вид:

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 p_1 + \varepsilon_2 p_2, \quad (45)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрические проницаемости компонентов смеси;  $\varepsilon_{12}$  — диэлектрическая проницаемость смеси;  $p_1$  и  $p_2$  — объемная концентрация компонентов ( $p_1 + p_2 = 1$ ).

Зависимость (45) действительно, в основном, для смесей, находящихся в жидкой фазе, если они не слишком существенно отличаются по своим диэлектрическим проницаностям. Общего правила для выбора формул смешения указать нельзя, и остается полагаться на встречающиеся в литературе рекомендации, касающиеся границ применимости этих формул.

Формулу Винера, наряду с другими исследователями, исследовал Бруггеман [Л. 34]. Формула включает в себя эмпирический коэффициент  $u$ , являющийся функцией  $\varepsilon_2$ . В формуле Лихтенэккера — Ротера [Л. 13] также фигурирует эмпирический множитель  $k$ , принимающий значения от 0 до 1. Формула Лихтенэккера справедлива для мелкодисперсных однородных смесей. Первая формула Одьелевского [Л. 13] используется для так называемых матричных систем, содержащих равномерно распределенные включения продолговатой формы (формула рассмотрена в работе Сканиви [Л. 315]), вторая формула Одьелевского действительна для смесей, в которых частицы, образующие структуру, не упорядочены.

Эме [Л. 197], глубоко изучавший вопросы анализа порошков, разработал метод, позволивший распространить формулу смешения Винера на анизотропные вещества [Л. 209]. Проводя исследования декстрана прямым методом, Эме [Л. 209], имея в виду зависимость ди-

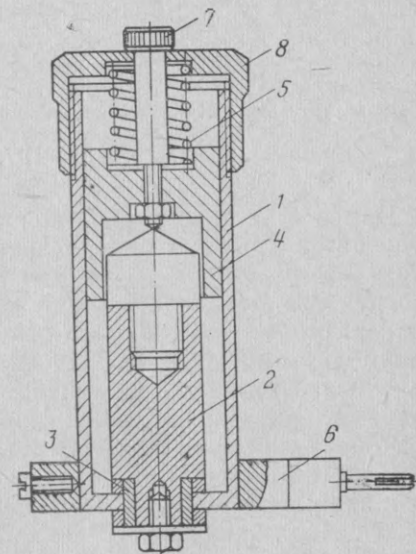


Рис. 46. Пружинная ячейка для исследования порошков (СЕВИКИ). 1 — наружный электрод; 2 — внутренний электрод; 3 — защитное кольцо; 4 — поршень; 5 — сжимающая пружина; 6 — текстильно-бакелитовая опора; 7 — индикатор давления; 8 — крышка.



электрической проницаемости от молекулярного веса, указал на целесообразность одновременно с измерением диэлектрической проницаемости определять и молекулярный вес.

Результаты измерения диэлектрической проницаемости зависят от размера частиц исследуемого вещества и от пористости образца. Поэтому указанные характеристики (размер частиц и пористость) должны учитываться при получении окончательного результата. Для повышения точности измерений следует использовать порошки с такими размерами частиц и пористостью, при которых результат измерений уже не чувствителен к их вариации. Экспериментально установлено, что начиная с определенного размера частиц значение диэлектрической проницаемости становится постоянным. Только в этом случае метод можно использовать для сравнения двух образцов, незначительно отличающихся по пористости. На рис. 46 показана пружинная ячейка для исследования порошков при постоянном соотношении порошка и воздуха. Ячейка успешно использовалась для прямого диэлектromетрического исследования порошков.

#### в) Диэлектromетрические исследования пластин, фольги и пленок

[Л. 23, 71, 107, 197, 200, 338]

Измерения диэлектрической проницаемости пластин проводятся с целью определения изолирующей способности изоляционных материалов, выявления различий в структуре пластмассовых пластин (в частности, из-за температурных изменений в структуре), оценки степени полимеризации и поликонденсации. Кроме того, измерения диэлектрической проницаемости пластин могут проводиться при решении аналитических задач, в частности при определении содержания мягчителей или воды.

Пластины отличаются от фольги и пленок только толщиной образцов, поэтому методы измерений для них по существу одинаковы. Различают два метода измерений. При первом исследуемую пластину или фольгу зажимают между электродами определенного размера, при втором электроды приемлемого размера наносят на исследуемый образец.

При измерениях первым методом измерительная ячейка состоит из электродов круглой формы, которые

можно сближать при помощи микрометрического винта. Винт служит для закрепления исследуемого образца в измерительном пространстве. По шкале микрометра определяется толщина образца (рис. 47 и 48). Емкость

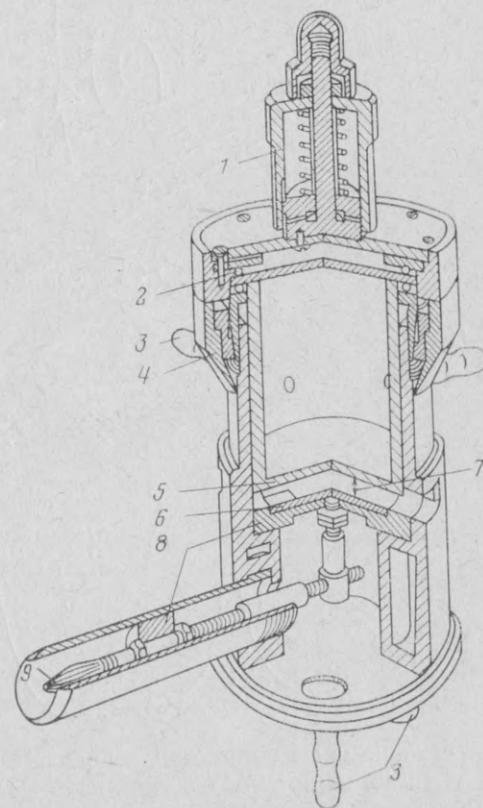


Рис. 47. Ячейка типа MFM 5T (WTW) для исследования пластин.

1 — храповик; 2 — шариковый подшипник; 3 — штуцера для соединения с термостатом; 4 — микрометрическая гильза с делениями; 5, 6 — электроды; 7 — измерительный объем; 8 — керамический изолятор; 9 — коаксиальный разъем.

С измерительного конденсатора вычисляют, пользуясь формулами (5) и (46):

$$C = \varepsilon_0 \frac{F}{d} = 8,885 \cdot 10^{-12} \frac{F}{d}. \quad (46)$$

Подставляя значения  $F$  в квадратных сантиметрах и  $d$  в сантиметрах, получают  $C$  в пикофарадах. Далее по формуле (1) вычисляют диэлектрическую проницаемость образца.

Для упрощения расчетов рекомендуется строить калибровочные кривые основной общей емкости в функции толщины слоя. Точность измерения описанным способом невысока, поскольку воздушная прослойка между элект-

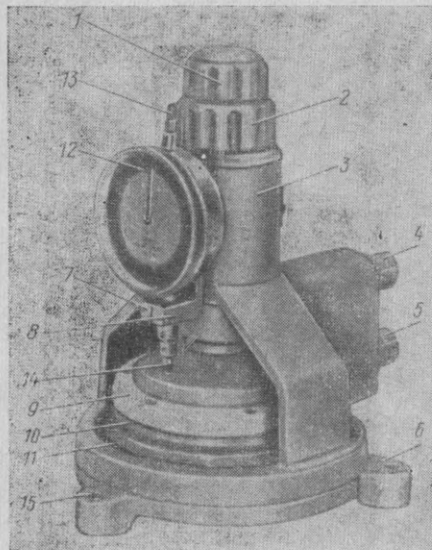


Рис. 48. Ячейка для исследования пластин с измерителем толщины.

1 — винт грубой настройки; 2 — винт точной настройки; 3 — верхняя отливка; 4 — разъем верхнего электрода; 5 — разъем нижнего электрода; 6 — нижняя отливка; 7 — индикаторное окошко; 8 — винт фиксации индикатора; 9 — верхний изолятор; 10 — верхний электрод; 11 — защитное кольцо; 12 — счетчик; 13 — регулятор шкалы; 14 — вольфрамовый контакт; 15 — установочная ножка.

родами и исследуемым материалом вносит погрешность в результаты измерений. Метод наиболее удобен при исследованиях плоскопараллельных пластин. Для измерений с погрешностью менее 1% требуется, чтобы воздушный зазор был меньше  $0,01d/\epsilon$ , где  $d$  — толщина исследуемой пластины,  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость материала.

Если измерительный конденсатор снабжен микрометром, процедура измерения упрощается. В этом случае конденсатор с измеряемой пластиной присоединяют к измерительному прибору и устанавливают равновесие, одновременно микрометром измеряют толщину  $d$ . После этого вынимают образец и снова уравнивают прибор, изменяя расстояние между электродами до вели-

ны  $d'$ . Диэлектрическую проницаемость исследуемой пластины рассчитывают по формуле

$$\epsilon = \frac{d}{d'}. \quad (47)$$

При измерениях по второму методу электроды наносят на исследуемую пластину кистью (например, токопроводящую пасту Лейтзильтер фирмы Дегусса) либо путем приклеивания тонкой металлической фольги или же напылением слоя металла в вакууме. Если средняя толщина материала определяется на основании обработки большого числа опытов, то неплоскопараллельность пластин не оказывает большого влияния на результат измерений.

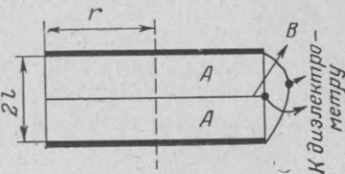


Рис. 49. Принципиальная схема трехэлектродного конденсатора.

A — исследуемая пластина; B — алюминиевая фольга.

Трудности получения высокой точности при измерениях на пластинах и фольге связаны с потенциальной возможностью допущения большого числа погрешностей. Для уменьшения погрешностей измерительную ячейку выверяют с помощью эталонных пластин, имеющих различные диэлектрическую проницаемость и толщину. Высокую точность дают измерения по методу Грюнайзена и Гибе [Л. 105] с использованием трехэлектродного конденсатора, изображенного на рис. 49. Для измерений требуются две пластины. Наружные обкладки составного конденсатора соединяются. Между двумя исследуемыми пластинами находится тонкая алюминиевая фольга-электрод. Наружные электроды подвижны и заземлены, что уменьшает поля рассеяния. Емкость полого конденсатора вычисляется по формуле

$$C_0 = \frac{r^2}{2l} + 2,143 \frac{r}{\pi} \frac{1}{0,9}, \quad (48)$$

где  $r$  — радиус круглой пластины, см;  $l$  — расстояние между внутренним и наружным электродами, см.

Поправочный член в (48), как правило, зависит от толщины пластин. На точность измерения большое влияние оказывает качество контакта между электродом и исследуемым материалом.

При измерениях на тонких образцах погрешности могут возникнуть из-за большого давления на контактиру-

ющих поверхностях. Для устранения этого эффекта в качестве одного из электродов используется слой ртути [Л. 244]. При исследовании лаковых покрытий лаковую пленку, нанесенную на металлическую основу, накладывают на круглый электрод, а сверху налагают полый электрод, через отверстие в котором на пленку наливают ртуть.

## 12. Диэлектрические потери и их измерение

Если диэлектрик находится в переменном электрическом поле, он поляризуется, потребляя энергию от источника питания. Поглощенную энергию, преобразующуюся в тепловую и нагревающую диэлектрик, называют диэлектрическими потерями.

### а) Влияние частоты на диэлектрические потери. Построение диэлектрического спектра

Диэлектрический спектр в графической форме представляет зависимость диэлектрических потерь от частоты. Общепринято вместо частотных и температурных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  представлять в графической форме зависимости для компонентов комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Так, Драйден и Велч [Л. 63] построили спектры  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для твердого вторичного спирта.

Изучение аномалий в различных областях диэлектрического спектра может дать полезную при структурных исследованиях информацию [Л. 112]. Однако для этого требуется ясное понимание абсорбционных процессов, происходящих в веществе и приводящих к появлению особенностей в спектре.

Прежде чем изучать эти процессы, необходимо найти границу, отделяющую область потерь, вызываемых электропроводностью, от области потерь Дебая. На рис. 50, а приведена зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты  $\omega$ . С повышением

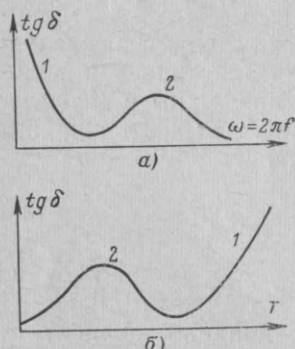


Рис. 50. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты (а) и температуры (б).

1 — область потерь от электропроводности; 2 — область дебаевских потерь.

частоты сначала появляется область потерь от электропроводности, а затем область потерь Дебая. Абсорбционные области спектра могут возникать в результате следующих процессов [Л. 112]:

1. Абсорбции, вызываемой находящимися в веществе свободными ионами. Максимум на графике  $\operatorname{tg} \delta(\omega)$  отсутствует. С повышением частоты абсорбция резко падает. С точки зрения аналитических исследований наибольший практический интерес представляет область потерь от электропроводности. Потери этого рода вызываются не только электропроводностью ионного типа. Диэлектрические потери, особенно в веществах с неэлектrolитическими свойствами, могут вызываться водородным мостом.

2. Химические или физические дефекты кристаллической решетки — второй источник абсорбции. В совершенном ионном кристалле диполи отсутствуют. Появление дефектов или примесей приводит к появлению диполей, порождающих дипольную абсорбцию.

3. Диэлектрические потери могут возникать в результате абсорбции молекул различных газов и жидкостей (например, воды) на поверхности вещества.

4. Дипольную абсорбцию вызывают изменения ориентации электрических диполей, находящихся в веществе. Молекулы или группы молекул, обладающие дипольными моментами, находятся в определенном равновесном состоянии, зависящем от структуры вещества. Под действием тепла диполи могут переходить из одного равновесного состояния в другое. В области радиочастот вероятность перехода повышается. Этот механизм порождает релаксационные явления в диэлектрике. Частота, соответствующая максимальной дипольной абсорбции, находится из соотношения

$$\nu_{\max} = Ae^{-\frac{W_0}{kT}}, \quad (49)$$

где  $W_0$  — энергия активации дипольных переходов, численно равная высоте потенциального барьера, разделяющего два равновесных состояния;  $kT$  — тепловая энергия;  $A$  — постоянная.

Практически с изменением температуры положение абсорбционного максимума в спектре меняется: при повышении температуры максимум сдвигается в сторону более высоких частот.



5. В случае, когда образец неоднороден и состоит из нескольких диэлектриков, обладающих различной диэлектрической проницаемостью, на поверхностях раздела образуются электрические заряды, уравнивающиеся очень медленно. Этот эффект, называемый межслоевой поляризацией, также порождает диэлектрические потери.

#### б) Влияние температуры на диэлектрические потери

Электропроводность полярных веществ при повышении температуры увеличивается. Как следствие несколько возрастают и потери. При низкой температуре диполи малоподвижны и  $\operatorname{tg} \delta$  незначителен. С повышением температуры подвижность диполей увеличивается и  $\operatorname{tg} \sigma$  возрастает. Однако с повышением температуры одновременно снижается вязкость среды (уменьшается трение диполей), а это приводит к уменьшению  $\operatorname{tg} \delta$ . Вследствие этого результирующий  $\operatorname{tg} \delta$  при повышении температуры может как увеличиваться, так и уменьшаться. Помимо этого, с ростом температуры может возрасти ионная электропроводность, а одновременно с этим и потери от электропроводности. Изменение температуры вызывает смещение максимума диэлектрических потерь в сторону высоких частот, поскольку при повышении температуры трение оказывается меньшим из-за уменьшения вязкости. Если полярные группы молекул большие, то максимумы потерь появляются уже при комнатной температуре даже на частотах около 50 Гц.

Зависимости  $\operatorname{tg} \sigma$  от температуры, измеряемая на постоянной частоте (так называемая термодиэлектрическая зависимость), и от частоты [Л. 15, 46] широко используются при проведении структурных исследований и анализа частоты веществ. При повышении температуры на термодиэлектрической кривой сначала появляется область потерь Дебая, затем область потерь от электропроводности (рис. 50,б).

#### в) Агрегатное состояние и диэлектрические потери

Диэлектрические потери в значительной мере зависят от агрегатного состояния вещества. В газах эти потери практически равны нулю: потери от ионизации возникают только при высоком напряжении. Диэлектрические

потери в жидкостях зависят в основном от их чистоты. Присутствие растворенных или взвешенных примесных веществ приводит к значительному увеличению потерь. Значения  $\operatorname{tg} \delta$  некоторых наиболее важных растворителей приведены в табл. 5. В правом столбце указаны длины волн, на которых проводились измерения.

Таблица 5

Диэлектрические потери различных веществ

Вещество	$\operatorname{tg} \delta \times 10^{-4}$	$\lambda$ , м
Бензол . . . . .	0,8	200—600
Парафиновое масло . . . . .	1,3	200—600
Толуол . . . . .	0,9	200—600
Диоксан . . . . .	2,9	300
Этиловый спирт . . . . .	450,0	230
Пропионовая кислота . . . . .	1,9	250—650
Гексан . . . . .	0,33	300
Метиленхлорид . . . . .	293,0	300
Хлороформ . . . . .	3,40	300
Тетрахлорметан . . . . .	0,60	300
Метиловый спирт . . . . .	109,0	43

Характерна зависимость дипольных потерь от вязкости. Изменение вязкости смесей различных полярных жидкостей вызывает смещение как области потерь релаксации, так и дебаевского максимума.

#### г) Измерение диэлектрических потерь

[Л. 21, 75, 244]

Методы измерения диэлектрических потерь в большинстве случаев совпадают с методами измерения диэлектрической проницаемости [Л. 92]. Диэлектрические потери обычно измеряются в емкостных ячейках одновременно с измерением диэлектрической проницаемости. Измерительное устройство должно обеспечивать возможность последовательного измерения емкости  $C$  и сопротивления  $R$ . Если эти параметры и частота известны, то потери определяются по приведенным выше формулам.

Калибровочные растворы, необходимые для практического измерения диэлектрических потерь, до сих пор получить не удалось, так как самые незначительные примеси в жидкостях вызывают значительные изменения

диэлектрических потерь. Для измерений диэлектрических потерь применяются мостовой и резонансный методы, которые рассматривались в разделе, посвященном методам измерения диэлектрической проницаемости.

Значение  $\operatorname{tg} \delta$  может существенно зависеть от частоты и температуры, поэтому имеет смысл сравнивать результаты измерения, полученные при одинаковых частоте и температуре. При измерениях  $\operatorname{tg} \sigma$  исследуемое вещество помещают в термостатированную ячейку только непосредственно перед измерением, поскольку после продолжительного соприкосновения с металлическими электродами ячейки электропроводность исследуемого вещества возрастает.

Диэлектрические потери могут измеряться универсальным диэлектрометром. В этом случае к прибору присоединяют тщательно очищенную и термостатированную измерительную ячейку и определяют ее параметры. После компенсации (см. рис. 13, переключатель в положении С) измеряют проводимость рассеивания  $G_{\text{рас}}$  (переключатель в положении G). Затем заполняют ячейку исследуемой жидкостью и осуществляют компенсацию сначала в положении С, а затем в положении 1G либо 10G, в зависимости от значения диэлектрических потерь вещества. Определив значение проводимости вещества  $G_{\text{вещ}}$ , по формуле (50), вычисляют  $\operatorname{tg} \delta$ :

$$10^4 \operatorname{tg} \delta = 530 \frac{G_{\text{вещ}} - G_{\text{рас}}}{C_{\text{вещ}} + C_{\text{рас}}} . \quad (50)$$

Применение метода часто ограничивается из-за потерь от электропроводности. Как правило, трудности возникают при измерениях  $\operatorname{tg} \delta$ , превышающего единицу. В преобладающем большинстве случаев даже повышение рабочей частоты не дает положительного результата. Метод может применяться и для веществ с  $\operatorname{tg} \delta$ , превышающим единицу. В этом случае измерения должны проводиться на низкой частоте при помощи бесконтактной ячейки [Л. 12; 315].

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ

[Л. 69, 182, 197, 226, 246, 288]

Диэлектрометрия имеет перспективы широкого применения во многих областях химии. Однако в настоящее время ни в области анализа, ни в области технологии ее потенциальные возможности в достаточной мере не используются.

По значению диэлектрической проницаемости оказывается возможным осуществить грубую классификацию органических растворителей.

По этому признаку жидкости можно разделить на две группы (табл. 6):

- 1) неполярные растворители ( $\epsilon = 2 \div 3$ );
- 2) полярные растворители ( $\epsilon > 3$ ).

Таблица 6

Группы органических химических соединений	$\epsilon$ при 20°C
Алифатические и ароматические углеводороды . . . . .	1,8—2,5
Галогензамещенные углеводороды . . . . .	3—10
Спирты и другие гидроксилосодержащие химические соединения . . . . .	10—35
Карбоновые кислоты . . . . .	2—10
Сложные эфиры . . . . .	4—9
Альдегиды, кетоны . . . . .	10—20
Эфиры . . . . .	2—5
Амины . . . . .	3—13
Нитрилы (алифатические, ароматические) . . . . .	16—38
Нитросоединения . . . . .	34—56
Эфирные масла . . . . .	2—17

Диэлектрическая проницаемость твердых веществ обычно находится в пределах от 2 до 10. У сегнетовой соли она равна 6000; у жидких веществ 1,8—120; у формамида 114 и у синильной кислоты 115.

## ДИЭЛЕКТРОМЕТРИЯ В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

[Л. 217, 239, 244, 294]

## 13. Зависимость между структурой и диэлектрической проницаемостью

Диэлектрическая проницаемость существенным образом зависит от молекулярного строения вещества. При исследованиях структуры химического соединения (в частности, при изучении вопроса о типе симметрии) во многих случаях даже предварительные сведения о значении диэлектрической проницаемости вещества дают достаточно ценную информацию: с повышением симметрии снижается полярность и одновременно уменьшается диэлектрическая проницаемость. Так, в хлорзамещенных продуктах метана с повышением симметрии молекулярного строения значение диэлектрической проницаемости уменьшается (табл. 7).

Таблица 7

Вещество	$\epsilon$	$T, ^\circ\text{C}$
Метилхлорид $\text{CH}_3\text{Cl}$ . . . . .	12,60	-20
Метиленхлорид $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	8,56	+20
Хлороформ $\text{CHCl}_3$ . . . . .	4,81	+20
Тетрахлорметан $\text{CCl}_4$ . . . . .	2,23	+20

Диэлектрометрический метод применим для исследований структур и стереоизомерии. Анализ показывает, что диэлектрическая проницаемость изомеров с повышением симметрии молекулярного строения пропорционально уменьшается:

## Структурная изомерия

о-дихлорбензол	$7,00\epsilon_{58}^*$
т-дихлорбензол	$4,63\epsilon_{58}$
р-дихлорбензол	$2,62\epsilon_{58}$

## Стереоизомерия

Цис-дихлорэтилен	$9,22\epsilon_{20}$
Транс-дихлорэтилен	$2,25\epsilon_{20}$

\*  $\epsilon_{58}$  — диэлектрическая проницаемость при  $58^\circ\text{C}$ .

Изучение диэлектрических свойств изомеров позволяет решить ряд аналитических задач. В частности, известно, что из пяти изомеров гексахлорциклогексана  $\gamma$  изомер наиболее асимметричный. Эта особенность

положена в основу диэлектрометрического способа определения  $\gamma$ -НСН в присутствии остальных изомеров [Л. 248, 341]. Диэлектрическая проницаемость изомеров, как правило, выше, чем у соединений, не обладающих свойством изомерии. Различие становится менее заметным при возрастании числа атомов углерода. Однако это правило не является общим.

При сравнении *n*-кислоты с *i*-кислотами рядом авторов обнаружено, что первая имеет большее значение

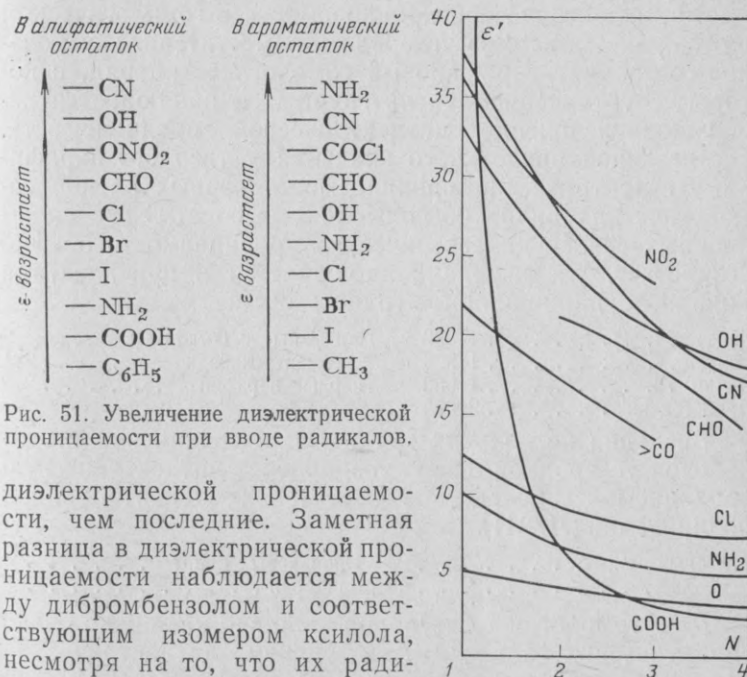


Рис. 51. Увеличение диэлектрической проницаемости при вводе радикалов.

диэлектрической проницаемости, чем последние. Заметная разница в диэлектрической проницаемости наблюдается между дибромбензолом и соответствующим изомером ксилола, несмотря на то, что их радикальные группы занимают одинаковое положение. Подобный эффект является следствием того, что атом брома вызывает более сильную поляризацию, чем группа  $\text{CH}_3$ . Для галогенов эффект уменьшается в порядке  $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ .

Как видно из рис. 51, введение в молекулу одной полярной группы вызывает характерное увеличение диэлектрической проницаемости. Рост диэлектрической

Рис. 52. Зависимость диэлектрической проницаемости от числа *N* атомов углерода для различных функциональных групп.



проницаемости (левый столбец) происходит от этилбензола ( $\epsilon=2,5$ ) до этилцианида ( $\epsilon=27,7$ ). Расстановка в ряду нарушается, если обнаруживается группа другой полярности. В ее присутствии существующая полярность либо усиливается, либо ослабляется в зависимости от характера симметрии молекулярного строения. В гомологических рядах диэлектрическая проницаемость с увеличением числа атомов углерода уменьшается обычно сначала быстро, а потом медленнее. Это положение иллюстрируется рис. 52, показывающим зависимость диэлектрической проницаемости в гомологическом ряду от числа атомов углерода и заместителя. Исключение составляет парафиновый гомологический ряд, в котором с увеличением числа групп  $\text{CH}_2$  наблюдается небольшое увеличение диэлектрической проницаемости, достигающей предельного значения у твердого парафина. Диэлектрическая проницаемость первых членов гомологических рядов обычно очень высока. С введением двойных связей диэлектрическая проницаемость обычно возрастает, увеличение  $\epsilon$  наблюдается и при введении дополнительной полярной группы

Гексан . . . . .	1,890	Парафины с большим числом	
Гептан . . . . .	1,926	атомов углерода . . . . .	2,1
Октан . . . . .	1,950	Твердый парафин . . . . .	2,2
Циклогексан . . . . .	2,005		

Введение нескольких групп ОН в соединения с одинаковой углеродной цепью увеличивает диэлектрическую проницаемость вследствие увеличения ориентационной поляризации [Л. 241].

Этиловый спирт . . . . .	25	Пропиловый спирт . . . . .	2
Глицерин . . . . .	46	Глицерин . . . . .	4

Для гомологических рядов найдено большое число аналитических зависимостей между диэлектрической проницаемостью и числом атомов углерода [Л. 244]. Эти формулы оказываются весьма полезны в практической работе. Фадке [Л. 258] была найдена аналитическая зависимость между температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости и длиной цепи жирных кислот. Однако Эме [Л. 222] считает, что указанная зависимость не может использоваться для определения среднего молекулярного веса или средней длины цепи смеси жирных кислот.

С точки зрения исследований структуры интересным представляется поведение жирных кислот, при застыва-

нии которых диэлектрическая проницаемость проходит через максимум [Л. 197]. Острота и значение максимума находятся в прямой зависимости от скорости охлаждения и чистоты кислоты. Фрелих [Л. 87] объясняет наблюдаемое явление возникновением сегнетоэлектрического состояния длинноцепочных кетонов.

Многие исследователи, в том числе и Эме [Л. 205], успешно применяли диэлектromетрию для изучения структуры молекулярных соединений, в том числе систем фенол—диоксан. При исследованиях подобного рода очень важен выбор индифферентного растворителя.

Горенбейн и Русин [Л. 100] исследовали связь между диэлектрической проницаемостью растворителей и вязкостью галогенидов лития. Эме [Л. 216] изучал диэлектрическую проницаемость глицина,  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты и  $\omega$ -аминопеларгоновой кислоты в смеси этилового спирта с водой. Анализ диэлектрических свойств как функции температуры и частоты оказывается полезным и в случае структурных исследований [Л. 272].

#### 14. Эффект ассоциации

[Л. 257, 261, 285, 286]

Полярные молекулы весьма склонны к цепочечной или квадрупольной ассоциации (рис. 53). Оба типа связи влияют на диэлектрические свойства молекул, ослабляя или усиливая их полярность. Измерением молекулярной поляризации или дипольного момента удастся

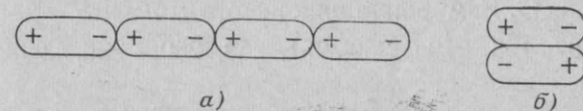
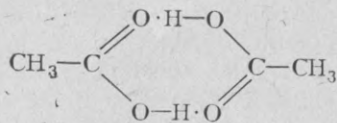


Рис. 53. Типы ассоциаций полярных молекул.

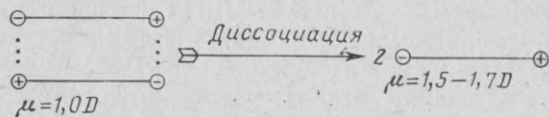
*a* — цепная; *b* — квадрупольная.

изучать эффекты ассоциации. С этими эффектами нередко приходится сталкиваться в самых различных задачах анализа. В частности, при исследованиях содержания воды в спиртах (октиловый спирт) с большим числом атомов углерода обнаружено, что увеличение содержания воды приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости.

Жирные кислоты посредством водородных связей образуют димерную молекулу [Л. 222]



Повышение температуры приводит к разрушению ассоциата, появлению дипольного момента и увеличению диэлектрической проницаемости



Жирные спирты, как и жирные кислоты, ассоциированы за счет образования водородных связей. При этом у жирных кислот в результате диполь-дипольной ассоциации дипольный момент уменьшается. В случае спиртов происходит увеличение дипольного момента. Подобный механизм ассоциации и порождает отрицательный знак температурного коэффициента диэлектрической проницаемости жирных спиртов. Этот коэффициент по данным Фадке [Л. 258] обнаруживает сильную зависимость от длины цепочки спирта.

### 15. Измерение дипольного момента

[Л. 162, 163, 219а, 250, 251, 253, 259, 296, 298, 300, 315, 336]

Дипольный момент  $\mu$  — характеристика системы, состоящей из двух близколежащих зарядов. Если центры зарядов положительного ( $+e$ ) и отрицательного знаков ( $-e$ ) отстоят один от другого на расстояние  $d$ , то дипольный электрический момент такой системы равен:

$$\mu = ed. \quad (51)$$

Значение зарядов в молекулах составляет около  $10^{-10}$  электростатических единиц, а размер молекулы равен примерно  $10^{-8}$  Å. Таким образом, значение дипольного

момента имеет порядок  $10^{-18}$  электростатических единиц<sup>1</sup>.

Электрическое поле вызывает появление индуцированного момента молекул, значение которого зависит от напряженности электрического поля и от молекулярного строения вещества. Для неполярных молекул установлено, что дипольный момент  $\mu_i$ , индуцированный внешним электрическим полем, пропорционален его напряженности  $E$ , т. е.

$$\mu_i = \alpha E, \quad (52)$$

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности, характеризующий поляризуемость молекулы. Численно этот коэффициент равен дипольному моменту, индуцированному полем единичной напряженности [Л. 23].

Полярные молекулы, в которых центры зарядов положительного и отрицательного знаков не совпадают в отсутствие внешнего электрического поля, обладают постоянным дипольным моментом. Онзагер показал [Л. 253], что зависимость между диэлектрической проницаемостью, коэффициентом преломления и дипольным моментом описывается соотношением (24). Если проницаемость  $\epsilon$  велика (случай полярных веществ), то ее значение приблизительно пропорционально квадрату коэффициента преломления ( $n^2$ ). Последний является константой, зависящей от строения вещества. В уравнении Дебая (20) фигурирует сумма ориентационной и деформационной поляризаций, однако от температуры зависит только ориентационная компонента поляризации. Эта особенность положена в основу метода измерения дипольного момента.

Если диэлектрическую проницаемость газообразного вещества измерить при различных температурах  $T$  и, исходя из полученных данных, вычислить значение поляризации, то графически зависимость поляризации от значения  $1/T$  будет представлять прямую линию, так как соотношение (20) представляет собой уравнение

$$P = A + B/T, \quad (53)$$

где  $B/T$  — компонента ориентационной поляризации, зависящая от температуры. Постоянный дипольный мо-

<sup>1</sup> Дипольные моменты полярных молекул выражаются в единицах Дебая, равных  $10^{-18}$  единиц CGSE.

мент  $\mu$  определяется тангенсом угла наклона прямой, равным  $B$ , и вычисляется по формуле

$$\mu = \sqrt{\frac{9kB}{4\pi N}}. \quad (54)$$

При определении по методу Дебая дипольного момента в растворах измеряются диэлектрическая проницаемость, плотность и коэффициент преломления. При этом предполагается, что молекулы не взаимодействуют [Л. 244].

Данные о дипольном моменте широко используются при исследованиях органических, неорганических и металлоорганических комплексных соединений. Гурьянова и Гольдштейн [Л. 106] определили дипольные моменты комплексов: четыреххлористый метиловый спирт — олово (7,00D\*), четыреххлористый этиловый спирт — олово (6,86D), четыреххлористая бензойная кислота — олово (7,55D). И. Надь и его сотрудники [Л. 179, 180, 181] с целью исследования структур определили дипольные моменты органических соединений германия, олова и кремния.

#### ГЛАВА ПЯТАЯ

### ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

[Л. 93, 225, 246, 339]

#### 16. Определение степени чистоты и идентификация веществ

Контроль чистоты вещества средствами диэлектрометрии намного надежнее, чем решение этой задачи другими методами, в частности путем определения плотности или коэффициента преломления [Л. 164, 201]. С высокой точностью определяются содержание воды в различных растворителях, полярного растворителя в неполярных растворителях (например, степень загрязнения бензола тиофеном); надежно обнаруживается подделка эфирных масел и фиксируется образование перекиси в диоксане и др. Мецке и Россвог [Л. 164] описывают диэлектрометрический метод контроля чистоты

бензола, сравнивая данные с результатами, полученными методами спектрального анализа, а также посредством измерения, плотности, коэффициента преломления, температуры затвердевания. Эберт Г. [Л. 67] применил диэлектрометрический метод для исследования чистоты органического вещества, указав на необходимость поддержания постоянными условий опытов: стабилизировать частоту, температуру, пользоваться идентичными измерительными ячейками.

Диэлектрометрический метод успешно используется в задачах контроля качества веществ типа летучие масла, альдегиды и другие, свойства которых изменяются при хранении (окисление и т. д.). Контроль чистоты веществ может осуществляться по значению температурного коэффициента  $d\epsilon/dT$  диэлектрической проницаемости.

Изменение диэлектрической проницаемости наблюдается при старении эфирных масел [Л. 244]. Диэлектрическая проницаемость свежего анисового масла равна 8,28, а выдержанного 3 мес — уже 7,94. Диэлектрическая проницаемость эфирных масел при хранении возрастает либо уменьшается в зависимости от того, возникает ли на месте двойных связей новая функциональная окислированная группа (увеличение  $\epsilon$ ) или окисляется альдегидная группа (уменьшение  $\epsilon$ ).

#### 17. Анализ двойных и псевдодвойных смесей

Анализ двойных смесей посредством измерений коэффициента преломления, плотности и вязкости во многих случаях не дает приемлемой точности результатов. Это происходит из-за того, что между физическими константами двух компонентов не обнаруживается заметного различия. В то же время значения диэлектрических проницаемостей тех же двух растворителей нередко отличаются весьма значительно. В частности, значения коэффициентов преломления и плотности ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида почти равны, а их диэлектрические проницаемости сильно различаются (6,11 и 22,2 соответственно) [Л. 221]. Анализ двойных смесей чаще всего проводят либо с помощью предварительно построенных калибровочных кривых диэлектрической проницаемости, либо с использованием диэлектрометрического титрования [Л. 185].

\* D=1 Дебай.



а) Анализ, основанный на применении калибровочных кривых диэлектрической проницаемости

[Л. 18, 38, 78, 172, 218, 220, 256, 301, 318]

Измерения в этом случае базируются на компенсационном методе либо на методе отклонения. При использовании первого метода изменения диэлектрической проницаемости исследуемого вещества компенсируются путем изменения емкости подстроечного конденсатора. Применение ручной настройки усложняет процедуру измерений. В табл. 8 приведены результаты диэлектрометрического анализа двойных смесей, выполненного с применением компенсационных методов.

Таблица 8

Компонент I	Компонент II	ε		
		Компонент I	Компонент II	Отклонение от прямой в случае 50%-ной смеси
Ацетон	Вода	21,10	80,50	
Метанол	Вода	33,40	80,50	
Фуран	Тетрагидрофуран	2,90	8,00	
Ледяная уксусная кислота	Уксусный ангидрид	6,53	22,10	—0,40
Бензол	Метанол	2,28	33,40	—0,45
Транс-дихлорэтилен	Цис-дихлорэтилен	2,15	10,35	—0,55
Этилацетат	Этанол	6,11	25,80	—0,70
Диоксан	Ацетон	2,25	21,10	—0,80
Толуол	Метанол	2,46	33,40	+0,80
Бензол	Этанол	2,28	25,80	—1,00
Пиридин	Пиридин	4,52	13,55	+1,15
Эфир	Этанол	4,10	25,80	—1,92
Диоксан	Этанол	2,25	25,80	—2,00
Бензол	i-пропанол	2,28	20,10	—2,00
Бензол	Бутанол	2,28	17,70	—2,09
Пиридин	Вода	13,55	80,50	+3,00
Ледяная уксусная кислота	Муравьиная кислота	6,53	56,70	—5,00
Этанол	Вода	25,80	80,50	—5,00
Диоксан	Вода	2,25	80,50	—5,00

Для каждого раствора в таблице указана погрешность нелинейности, характеризующая отклонение от линейной формулы смешения Зильберштейна (45) для 50%-ных концентраций компонентов. Из приведенных в таблице данных следует, что число смесей, состав

Таблица 9

Компонент I	Компонент II	Источники информации	Примечание
Название	Название	ε <sub>1</sub>	ε <sub>2</sub>
Уксусная кислота	Уксусный ангидрид	6,14	22,4
Циклогексанол	Циклогексанол	15,0	18,2
Метанол	Тетрахлорметан	33,6	2,26
Метанол	Эфирная смесь	33,6	ок. 7
Метанол	Ацетон	33,6	21,4
Ацетон	i-пропиловый спирт	21,4	20,1
Ацетон	Толуол	21,4	2,37
Бензол	Тиофен	2,283	2,74
Бензол	Хлорбензол	2,283	5,54
Метилацетат	Пиридин	6,68	5,8
Тетрахлорметан	Различные спирты	2,26	5,8—32,1
Толуол	Бензол	2,382	2,283
Метиленхлорид	Хлороформ	8,56	4,81
Цис-1,2-дихлорэтилен	Транс-1,2-дихлорэтилен	9,22	2,25

которых можно определить по этой простой формуле, не велико. Для определения состава двойных смесей предложено большое число формул различной степени сложности [Л. 244]. Однако их применение для аналитических целей связано со значительными трудностями, поскольку требует одновременного использования нескольких

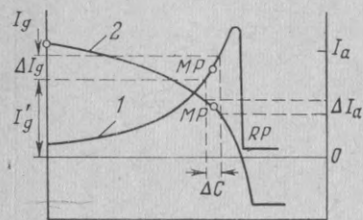


Рис. 54. Зависимости емкость—ток.

1 — ток сетки пьезорезонансного диэлектromетра; 2 — анодный ток универсального диэлектromетра Сабо—Надя.  $RP$  — резонансная точка;  $I_g$  — сеточный ток;  $\Delta I_g$  — изменение  $I_g$ , вызванное изменением емкости измерительной ячейки  $\Delta C$ ;  $MP$  — рабочая точка;  $I_a$  — анодный ток;  $\Delta I_a$  — приращение тока  $I_a$ .

не требует применения никаких операций ручной настройки перед снятием отсчета. Сущность метода отклонения заключается в том, что изменение диэлектрической проницаемости исследуемого вещества, находящегося в ячейке измерительного конденсатора, и как следствие изменение емкости регистрируется по показаниям стрелочного прибора — микроамперметра, встроенного в прибор. Шкала микроамперметра отградуирована таким образом, что при считывании прямо определяется состав смеси. Пьезорезонансный метод, примененный в диэлектromетре Эме [Л. 210, 252], использует особенности работы генератора, стабилизированного кварцевым резонатором. При работе вблизи резонансной частоты сеточный ток генераторной лампы кварцованного генератора изменяется в функции емкости ячейки, следуя при этом по кривой 1 (рис. 54). Таким образом, изменения диэлектрической проницаемости вещества измерительной ячейки вызывают изменения сеточного тока, регистрируемые микроамперметром. Чувствительность измерений можно повысить, используя дифференци-

альный метод. Единственным недостатком метода является отсутствие однозначной зависимости между емкостью и током микроамперметра: одному и тому же значению тока соответствуют два значения емкости. Это может явиться источником погрешности.

Универсальный диэлектromетр Сабо—Б. Надя дает однозначную зависимость между отклонением стрелки индикаторного прибора (анодного тока) и значением емкости (кривая 2).

На рис. 55 приведены зависимости анодного тока универсального диэлектromетра от состава бинарных смесей [Л. 184, 185].

При использовании метода отклонения результаты измерения достаточно просто преобразуются в частот-

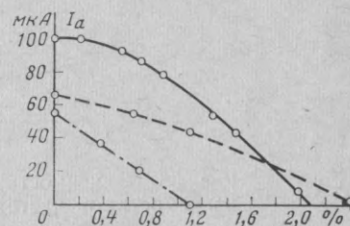


Рис. 55. Кривые диэлектрической проницаемости бинарных смесей.

— диоксан—вода;  
— — — этилацетат — этиловый спирт;  
— · — · — бензин — этиловый спирт.

стигающие 1000 Гц.

Так, при производстве полиэтилена требуется определять содержание этилового спирта в бензине. Концентрация спирта в этом случае колеблется в пределах 0—0,4%. Как показано в [Л. 184, 185], изменение содержания спирта в указанных пределах дает модуляцию частоты биений от 0 до 1800 Гц.

При гидрогенизации бензола определяется содержание бензола в циклогексане (содержание бензола 0—2,5%). Соответствующие изменения частоты составляют в этом случае 0—800 Гц [Л. 189] (для бензола  $\epsilon=2,28$ ; для циклогексана  $\epsilon=2,00$ ).

Иллюстрацией частотного метода измерений служит рис. 56. При измерениях диэлектрической проницаемости различных растворителей использовалась одна и та же ячейка с цилиндрическим конденсатором [Л. 185].

Ниже дается обзор методов диэлектromетрического анализа двойных смесей:

*Методы, основанные на применении калибровочных кривых диэлектрической проницаемости:*

1) компенсационный метод:

с использованием зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации;

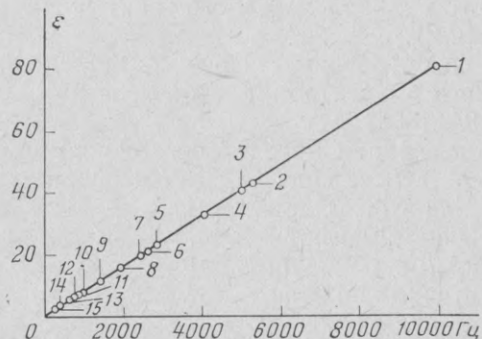


Рис. 56. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для органических растворителей при 25°C.

1 — дистиллированная вода; 2 — глицерин; 3 — гликоль; 4 — метиловый спирт; 5 — этиловый спирт; 6 — ангидрид уксусной кислоты; 7 — ацетон; 8 — циклогексанол; 9 — дихлорэтан; 10 — ледяная уксусная кислота; 11 — этилацетат; 12 — хлорбензол; 13 — тетралин; 14 — бензол; 15 — циклогексан.

на основе зависимости емкости от концентрации (при этом методе используются диэлектromетр 60GК, универсальный диэлектromетр; измерители емкости);

2) метод отклонения:

пьезорезонансный диэлектromетр Эме; метод вспомогательного колебательного контура (универсальный диэлектromетр); схемы с частотной модуляцией выходного сигнала.

*Диэлектromетрическое титрование:*

1) прямое титрование (титрование одного компонента другим);

2) титрование группы ОН с помощью  $AC_2O$ ;

3) дифференциальное диэлектromетрическое титрование.

*Методы, основанные на измерении температурного коэффициента диэлектрической проницаемости.*

## 6) Диэлектromетрическое титрование

**Прямое титрование** [Л. 184, 200, 244]. При анализе двойных, а в отдельных случаях и тройных (псевдодвойных) смесей удовлетворительные результаты дает диэлектromетрическое титрование. Этот метод позволяет проводить измерения в тех случаях, когда вышеописанные методы по каким-либо причинам неприемлемы. Сущность метода прямого титрования сводится к тому, что после измерения общей емкости ячейки, заполненной исследуемой смесью, и тщательной очистки сосуда для титрования в него помещают один из компонентов и производят титрование другим компонентом, перемешивая раствор при температуре 20°C. Эта процедура продолжается до тех пор, пока диэлектрическая проницаемость смеси не станет равной диэлектрической проницаемости исследуемого вещества. На рис. 57 показаны элементы установки для диэлектromетрического титрования: измерительная ячейка, погружаемый в смесь винноспиртовой термометр и насадка на бюретку. Установка хорошо зарекомендовала себя при исследованиях множества смесей, анализ которых химическим способом связан с большими трудностями. Это относится, в частности, к таким смесям, как пиколлин — толуол, тетрахлорметан — метанол. В отдельных случаях трехкомпонентные и многокомпонентные смеси считают псевдодвойной системой. В качестве примера можно сослаться на смеси метилацетат — этилацетат — этиловый спирт и ацетон — пропиловый спирт — метиловый спирт (рис. 58). Состав этих

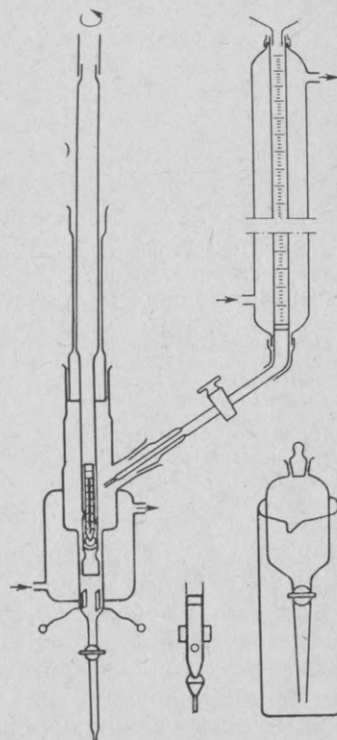


Рис. 57. Диэлектromетрическая титровальная установка с измерительным сосудом.



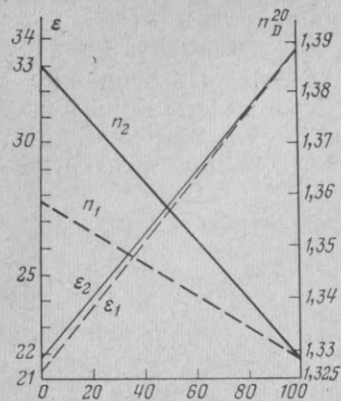


Рис. 58. Диэлектрическая проницаемость псевдодвойной смеси ацетон—метанол—пропанол.

$\epsilon_1$  — диэлектрическая проницаемость смеси метанол—ацетон;  $\epsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость смеси метанол—пропанол;  $n_1$  — показатель преломления  $n_D^{20}$  смеси метанол—ацетон;  $n_2$  — показатель преломления  $n_D^{20}$  смеси метанол—пропанол.

зуется также для определения дипольных моментов.

**Диэлектрометрическое титрование группы ОН** [Л. 184, 185, 198]. Если к спирту добавлять уксусный ангидрид, то диэлектрическая проницаемость вначале будет уменьшаться. Затем, после достижения минимума, наступающего при ацилировании всех групп ОН, диэлектрическая проницаемость увеличивается от избытка уксусного ангидрида. Оценка минимума диэлектрической проницаемости позволяет определить число групп ОН. Погрешность метода составляет 1%. На практике хорошо зарекомендовала себя установка для титрования ОН, показанная на рис. 59. Установка состоит из термостатируемого сосуда для титрования и насадки измерительного зонда конденсатора, содержащей охладитель и бюретку, наполняемую уксусным ангидридом. Титрующая ячейка термостатируется парафиновым маслом. Термостат регулируется термоэлементом. Перемешивание осуществляется магнитным смесителем. При анализах уксусный ангидрид целесообразно добавлять к исследу-

емому веществу в четыре приема (с десятиминутной паузой между добавлениями очередных доз). Необходимо следить, чтобы после добавления первых двух доз количество использованного уксусного ангидрида было меньше ожидаемого уменьшения ангидрида, а после последних двух — больше ожидаемого уменьшения. Титрование целесообразно производить в присутствии 0,5% паратолуолсульфокислоты при 30°C.

Гоффманн и Торнау [Л. 118] для определения «активности Циглера» аллюминий-органических соединений (аллюминий-триалкилы и диалкилаллюминиевые гидриды) применили комплексометрический метод титрования. Большой дипольный момент комплексов (4—5D) позволяет проследить за изменениями, происходящими в системе путем диэлектрометрического титрования. При титровании в среде циклогексана с помощью изохинолина наблюдается резкий излом характеристики. Метод диэлектрометрического титрования исполь-

емому веществу в четыре приема (с десятиминутной паузой между добавлениями очередных доз). Необходимо следить, чтобы после добавления первых двух доз количество использованного уксусного ангидрида было меньше ожидаемого уменьшения ангидрида, а после последних двух — больше ожидаемого уменьшения. Титрование целесообразно производить в присутствии 0,5% паратолуолсульфокислоты при 30°C.

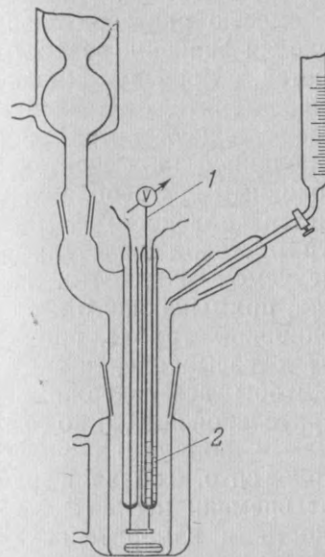


Рис. 59. Установка для диэлектрометрического титрования ОН.

1 — термоэлемент; 2 — парафиновое масло.

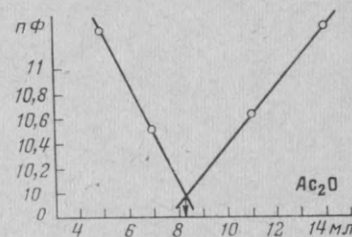


Рис. 60. Диаграмма диэлектрометрического титрования ОН смеси бензол—этанол.

На рис. 60 приведена диаграмма диэлектрометрического ОН-титрования смеси бензол — спирт.

**Диэлектрометрическое дифференциальное титрование** [Л. 225]. Диэлектрометрическое дифференциальное титрование используется, в основном, в тех случаях, когда процентное содержание одного из компонентов мало по сравнению с содержанием другого компонента, а размеры молекул двух компонентов настолько отличаются друг от друга, что компонент с меньшим процентным содержанием можно удалить из смеси растворителей фильтрованием через молекулярное сито.

Диэлектрическое дифференциальное титрование производится в установке, изображенной на рис. 61, и заключается в следующем. В ячейку для титрования на-

ливают раствор-свидетель, подбираемый с учетом состава растворителя, остающегося в ячейке после молекулярного фильтрования и ожидаемого значения емкости. Затем, заменяют раствор-свидетель исследуемой смесью растворителей, определяя значение разности емкостей. Уровень жидкости в измерительной ячейке должен лежать выше риски, сделанной на смесителе. Необходимым требованием является равенство температур раствора-свидетеля и исследуемой жидкости. Из сосуда, примыкающего к адсорбционной трубке, производят отсасывание, добываясь, чтобы все содержимое измерительной ячейки по возможности попало на молекулярное сито. Добавляя время от времени исследуемую жидкость в измерительную ячейку, по отклонениям стрелки прибора судят о ходе процесса адсорбции. Отсос исследуемой жидкости продолжается до тех пор, пока разность диэлектрических проницаемостей раствора-свидетеля и исследуемой жидкости не уменьшится до нуля. Исследуемое вещество доливают в ячейку до отметки на смесителе. Перед титрованием определяют объем или массу исследуемого вещества, заполняющего ячейку до высоты риски. Бюретку наполняют компонентом, пропущенным через фильтр, и после включения смесителя производят титрование до тех пор, пока емкость ячейки не станет равной емкости, которой ячейка обладала до фильтрования. Зная количество растворителя, находящегося в ячейке, и количество растворителя, использованного для титрования, определяют состав исследуемого вещества.

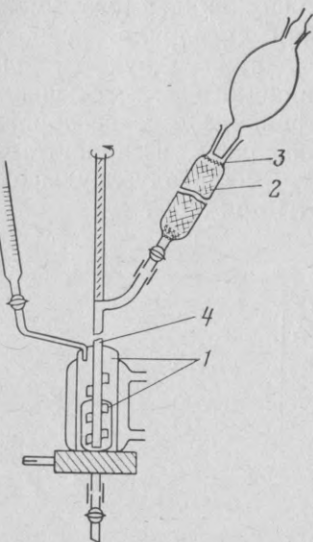


Рис. 61. Установка для дифференциального титрования.

1 — обкладки измерительной ячейки и ячейки для титрования; 2 — стеклянная трубка для адсорбирования вещества; 3 — молекулярное сито; 4 — Y-образный смеситель и отсосная трубка.

Рис. 61. Установка для дифференциального титрования.

Нередко в тройных системах, в частности в смесях

этилацетат — бензол — вода и этилацетат — бензол — этиловый спирт, бензол и вода и соответственно бензол и этиловый спирт с точки зрения диэлектromетрии компенсируют друг друга.

Содержание воды и этилового спирта в этих системах может быть определено диэлектromетрическим дифференциальным методом.

## 18. Анализ двойных систем по значению температурного коэффициента диэлектрической проницаемости

[Л. 185, 203, 241, 244]

Под температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости понимают изменение диэлектрической проницаемости, приходящееся на  $1^\circ\text{C}$ . Поскольку значение температурного коэф-

фициента невелико, при аналитических исследованиях целесообразно измерять приращения диэлектрической проницаемости ( $\Delta\epsilon$ ) при изменениях температуры на  $30^\circ\text{C}$  [Л. 203], производя отсчеты при  $20$  и  $50^\circ\text{C}$ . По значению температурного коэффициента диэлектрической проницаемости удобно производить контроль чистоты смесей.

Если различие между значениями  $\Delta\epsilon$  компонентов достаточно ощутимо, этим способом можно вести анализ двойных смесей. Так, в случае смесей диоксан — вода и этилацетат — этиловый спирт анализ ведется с использованием зависимости между температурными приращениями  $\Delta\epsilon$  и концентрацией. Представляет интерес поведение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости уксусной кислоты: при содержании воды  $0,52\%$  он равен нулю, если содержание воды меньше — он положителен, если больше — отрицателен (рис. 62). Это явление может быть использовано для контроля обезвоживания.

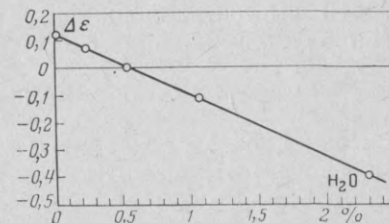


Рис. 62. Зависимость  $\Delta\epsilon$  от концентрации воды для смеси уксусная кислота — вода.

## 19. Диэлектromетрическое определение содержания воды

[Л. 22, 28, 72, 93, 130, 211, 239]

### а) Типы связи молекул воды в соединениях

Определение содержания воды и влажности — наиболее изученная область применения диэлектromетрии. Диэлектromетрическое определение содержания воды основывается на том, что ее диэлектрическая проницаемость значительно выше, чем у большинства других веществ. Последнее утверждение справедливо только для свободных молекул воды [Л. 80, 37]. Для идеальной (гипотетической) воды, в которой взаимодействие молекул отсутствует, расчет по формуле Онзагера (для дипольного момента воды, равного  $1,84 \cdot 10^{-18}$  дин<sup>1/2</sup>·см<sup>2</sup>) дает значение диэлектрической проницаемости, равное 31 [Л. 297]. Для определения диэлектрической проницаемости смесей, содержащих воду, во многих случаях используется линейная формула (45)

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 p_1 + \epsilon_2 (1 - p_1). \quad (55)$$

Если диоксан содержит 1% по массе H<sub>2</sub>O, то учитывая, что  $\epsilon_1 = 31$ ,  $p_1 = 0,01$ ,  $\epsilon_2 = 2,3$ ,  $p_2 = (1 - p_1) = 0,99$ , находим, что  $\epsilon_{12} = 2,59$ .

В случае незначительного содержания воды можно принять в первом приближении, что  $(1 - p_1) = 1$ . Тогда

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_2 = \epsilon_1 p_1 = 0,29 = \text{const.}$$

Это значит, что в идеальном случае, когда вода растворяется в веществе без взаимодействия, увеличение ее содержания на 1% повышает диэлектрическую проницаемость приблизительно на 0,3.

Анализ экспериментальных данных показывает, что такой чисто физический процесс растворения встречается редко и поэтому линейная формула смеси (46) не является универсальной, так же как и аналогичные зависимости, полученные на основании теории Дебая. Для реальных растворов целесообразно пользоваться эмпирическими зависимостями. Для их получения к тщательно высушенному основному веществу необходимо добавлять известные количества воды. Значение нелинейности зависимости  $\epsilon = f(\text{H}_2\text{O})$  % характеризует степень взаимо-

действия между молекулами. Характер молекулярных связей воды выявляется путем измерения диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ .

Процесс физического растворения существенен для углеводородов и других веществ, которые не могут считаться ни донорами, ни акцепторами протонов. Типичные для этого случая зависимости диэлектрической проницаемости смесей от содержания воды изображены на рис. 63. Для смеси метанол—вода характеристика имеет вид прямой, достигающей  $\epsilon = 80$  при 100%-ном содержании воды в смеси. Метанол является сильно ассоциированной жидкостью, поэтому можно предполагать, что при добавлении воды все большее и большее число молекул метанола замещается водой, а вода и метанол ассоциируются.

Характеристика смесей октанола и других спиртов, имеющих большое число атомов углерода, с водой обладает минимумом [Л. 335]. Ациклические спирты с большим числом атомов углерода, вероятно, имеют структуру мицеллярной нити. Последняя была изучена в связи с исследованиями алкилсульфонатов и других коллоидных электролитов со структурой мыла. Образование нитей происходит за счет сил дисперсии между углеводородными цепочками. Проникновение сильно полярной молекулы воды несомненно препятствует мицеллообразованию, вследствие чего на характеристике и появляется минимум диэлектрической проницаемости при определенном содержании воды.

При малых добавках воды в диоксан проницаемость смеси возрастает монотонно, и при 100%-ной концентрации диэлектрическая проницаемость ассоциированной воды достигает 80,3.

Согласно традиционной классификации форм водосодержания различают воду адсорбированную, кристаллизационную и структурную. При диэлектromетрических исследованиях принята развернутая классификация,

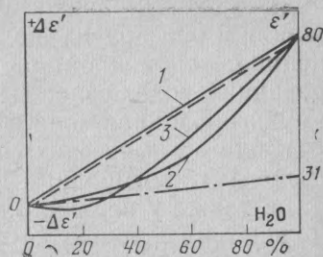


Рис. 63. Зависимости диэлектрических проницаемостей смесей от содержания воды для трех различных двойных систем.

— — — — — линейная зависимость,  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$ ; — — — — — линейная зависимость,  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 31$ ; 1 — метиловый спирт—вода; 2 — диоксан—вода; 3 — октиловый спирт—вода.



включающая наряду с указанными формами водосодержания и ряд других: водосодержащие химические соединения с водородной связью, гидратная вода, адсорбированная вода, вода, вызывающая набухание вещества, эмульгированная вода и свободная вода.

**Вода в химических соединениях с водородной связью.** У воды и кислородных соединений типа спирта и фенола, а также у первичных и вторичных аминов при взаимодействии молекул, происходящем в присутствии акцепторов протонов, появляется форма связи, называемая водородной (водородным мостом). С электрохимической точки зрения донорно-акцепторные связи, встречающиеся при образовании протонных мостов, отличаются по электропроводности. Зная удельную электропроводность  $\kappa$ , можно вычислить диэлектрические потери, вызванные электропроводностью:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1,13 \cdot 10^{13} \kappa}{\varepsilon \omega}, \quad (56)$$

где  $\omega = 2\pi f$ ;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость вещества.

Величины  $\kappa$  и  $\varepsilon$  должны измеряться при одной и той же частоте  $\omega$ . Измерение диэлектрических потерь растворов, обладающих свойством акцепторов протонов, представляет весьма чувствительный метод определения водосодержания [Л. 210] (рис. 64). По крутизне кривой  $\operatorname{tg} \delta$  можно судить о силе акцепторов протонов. Как видно из рис. 64, для диоксана резкое увеличение диэлектрических потерь наступает только при добавлении более 5% воды. При меньшем содержании воды мост образоваться не может. Это является препятствием к применению метода для определения микроконцентраций воды.

Потери от электропроводности с повышением частоты монотонно уменьшаются, что прямо следует из формулы (56). Это позволяет сделать вывод, что при аналитических и структурных исследованиях электропроводность следует измерять на низкой частоте. Возможности метода иллюстрирует рис. 64, построенный по результатам измерений на частоте 100 кГц.

**Гидратная вода.** В гидратированных солях водные диполи прочно встроены в кристаллическую решетку и их надо считать замороженными, поскольку они не

ориентируются в переменном поле. Диэлектрическая проницаемость кристаллизационной воды солей колеблется в пределах от 5 до 7, т. е. приблизительно равна диэлектрической проницаемости льда, составляющей 5—6 [Л. 149]. Бюлль [Л. 31], исследовав различные продукты гидратации неорганических солей, классифицировал виды связывания воды.

#### Адсорбированная вода.

Особенности, присущие гидратной воде, распространяются и на мономолекулярно адсорбированную воду [Л. 68, 72, 99]. По данным Марела [Л. 159] диэлектрическая проницаемость адсорбированного монослоя воды составляет 2,5. При увеличении содержания адсорбированной воды наступает момент, когда адсорбция прекращается и наряду со связанной водой появляется свободная вода, вследствие чего диэлектрическая проницаемость увеличивается. При исследованиях, связанных с определением адсорбированной воды, необходимо учитывать то обстоятельство, что система, состоящая из адсорбента и воды, представляет собой неоднородный диэлектрик, в котором зоны с большей и меньшей электропроводностью чередуются.

В неоднородном диэлектрике, т. е. в диэлектрике, состоящем из зон, проводящих и непроводящих электричество либо из зон с различной электропроводностью, в электрическом поле на границе зон может происходить движение и накопление зарядов. Следствием этого может явиться аномально большая диэлектрическая проницаемость. Поскольку движение зарядов требует конечного времени, при быстром изменении поля происходят релаксационные явления, приводящие к образованию новой области дисперсии (см. диаграмму, изображенную на рис. 4). Теория неоднородных диэлектриков развита Вагнером [Л. 333]. Жильненков [Л. 346] провел исследование температурного коэффициента диэлектрической проницаемости сорбированной воды.

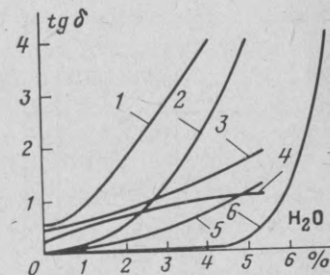


Рис. 64. Зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для различных двойных систем. 1 — бензиловый спирт—вода; 2 — тетрагидрофуран—вода; 3 — ацетон—вода; 4 — пиридин—вода; 5 — метилацетат—вода; 6 — диоксан—вода.

**Гидрофильная вода.** Гидрофильные коллоиды очень прочно связываются даже небольшим количеством воды. Вода, вызывающая набухание вещества, в сущности, ведет себя подобно мицеллам химических соединений с длинными цепочками. Например, увеличение содержания воды в желатине до 8% практически не увеличивает его диэлектрической проницаемости.

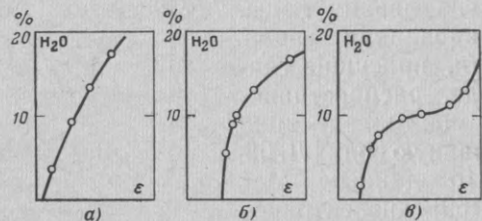


Рис. 65. Диэлектрические свойства смесей.  
а — кукурузная мука—вода; б — табак—вода;  
в — резиновый наполнитель—вода.

**Эмульгированная вода.** Каждый процент растворенной воды увеличивает диэлектрическую проницаемость на 0,3ε. Приращение диэлектрической проницаемости эмульгированной воды значительно меньше. При анализе углеводов эта особенность позволяет установить, является ли вода растворенной или эмульгированной. Для каждого соединения здесь действует свое правило [Л. 232]. При идентификации эмульгированной воды к эмульсии обычно добавляется до получения однородной фазы растворитель с малой диэлектрической проницаемостью, например дикосан.

**Свободная вода.** Вид калибровочных кривых некоторых веществ определяется характером связи воды в смеси [Л. 98, 148]. В качестве примера на рис. 65 приведены кривые диэлектрической проницаемости разных смесей. В двойной системе свободная или гигроскопическая вода [Л. 289] дает нормальную кривую диэлектрической проницаемости, по которой содержание воды определяется во всем рабочем диапазоне. Повышение температуры, как правило, сдвигает область дисперсии в сторону высоких частот. Метод, разработанный Глемзером [Л. 95], позволяет выявить различие между связанной и свободной водой по знаку температурного коэффициента диэлектрической проницаемости. У связанной воды этот коэффициент положителен, а у сво-

бодной — отрицателен. К аналогичному выводу пришли Кемпф и Кольшуттер [Л. 13], исследовавшие кремнекислый гель, и Эберт [Л. 68], работавший с окисью алюминия.

## 6) Определение содержания воды в жидкостях

В двойных жидких смесях — неэлектролитах содержание воды определяется по калибровочным кривым диэлектрической проницаемости, построенным для смесей с известным содержанием воды [Л. 202, 247, 252]. В частности, в этилацетате содержание воды этим способом определяется вплоть до момента полного насыщения [Л. 35]. Изменения диэлектрической проницаемости подчиняются здесь линейной формуле смешения. Калибровочную кривую целесообразно строить с использованием этилацетата, высушенного над активной окисью алюминия или на молекулярном сите. Эме и Эберт

Таблица 10

Основной компонент	Пределы измерения содержания воды, %	Источник информации
Метиловый спирт	0—100	[Л.4]
" "	0—10	[Л.228]
Этиловый спирт n-пропиловый спирт i-пропиловый спирт Бутиловый спирт Глицерин Гликоли Аллиловый спирт	От 0 до насыщения	[Л.335]
Диоксан	0—100	[Л.2]
Пиридин	0—10	[Л.225, 252]
Пиридиновые основания	0—10	[Л.35]
Этилацетат	От 0 до насыщения	[Л.211]
Диэтиловый эфир	От 0 до насыщения	[Л.164]
Бензол	0—0,06	[Л.199]
Уксусная кислота	0—0,5	[Л.293]
Табачные изделия	5—30	[Л.65, 289]
Зерно	10—30	[Л.290]
Мука	5—15	[Л.57]
Масло сливочное	16—20	[Л.140]
Дубильные вещества	0—8	[Л.234]
Химические удобрения	0—2	

определили содержание воды в глицерине с точностью до  $\pm 0,3\%$  [Л. 247, 249]. По значению диэлектрической проницаемости определяется содержание воды и в пиридиновых основаниях. При концентрациях воды до 5% увеличение водосодержания линейно повышает диэлектрическую проницаемость [Л. 225, 252]. Для тройных смесей целесообразно строить треугольную диаграмму. Прямые методы [Л. 218, 227] могут применяться только тогда, когда электропроводность исследуемой водной смеси не выше заданного предела.

Если диэлектрическая проницаемость исследуемого основного вещества не постоянна, можно применять диэлектрометрический дифференциальный метод [Л. 217, 252]. В этом случае сначала измеряют диэлектрическую проницаемость влажного растворителя. Затем к пробе добавляют водопоглотитель ( $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , молекулярное сито и др.). Определив разность  $\Delta\epsilon$  значений диэлектрической проницаемости влажной и обезвоженной пробы, по калибровочной кривой находят содержание воды. В табл. 10 приведены сведения о работах по определению содержания воды прямыми диэлектрометрическими методами.

Методы определения содержания воды посредством измерения диэлектрических потерь в большинстве случаев оказываются значительно чувствительнее методов, основанных на измерении диэлектрической проницаемости [Л. 84]. Однако ни измерения  $\epsilon$ , ни измерения диэлектрических потерь не дают надежных результатов, если вода содержит растворенные соли.

#### **в) Определение содержания воды в порошках и зернистых материалах**

**Прямой метод** (табл. 10). При определении диэлектрических свойств порошков и зернистых материалов возникает больше трудностей, чем при определении диэлектрических свойств жидкостей. Основная проблема связана с заполнением измерительной ячейки исследуемым материалом: форма и размеры твердых частиц порошкообразных и зернистых материалов существенным образом влияют на количество воздуха, находящегося в материале, и тем самым на воспроизводимость результатов. Этот недостаток может быть устранен с помощью описанного ранее иммерсионного метода.

Не останавливаясь на нем вновь, рассмотрим здесь только специфические моменты, возникающие при определении содержания воды.

При решении важной в практическом отношении задачи определения остаточной воды в неорганических химических удобрениях доказано, что простое и точное измерение содержания воды осуществляется иммерсионным методом [Л. 234]. Для измерений использована специальная иммерсионная ячейка МРЖ4Т (WTW), для которой снята калибровочная зависимость между разностью проводимостей  $\Delta S$  и процентным содержанием  $\text{H}_2\text{O}$ . Ячейка состоит из двух частей: в одной из них находится навеска смеси химического удобрения и бензола, а в другой — только бензол. Вследствие неоднородности системы значение  $\Delta S$  оказывается чрезвычайно чувствительным к содержанию воды. Уравнивание диэлектрических проницаемостей сравниваемых смесей, характерное для иммерсионного метода, здесь не применяется.

В качестве средства для высушивания газов часто используется молекулярное сито, и повышение его сорбционной способности является важной задачей. На основании исследований [Л. 235], выполненных порошковым методом, установлено, что влажное молекулярное сито может быть представлено как неоднородный диэлектрик. Крутизна функций смещения для него быстро возрастает при содержании воды более 16% (по массе). Вероятно, при таком содержании воды наступает насыщение водой пустот сита.

Путем измерения диэлектрических потерь определяется содержание воды в красках [Л. 237]. Измерения производятся без навески порошка, поскольку благодаря специальной конструкции ячейки изменение навески в пределах до 25% не оказывает никакого влияния на результат измерения  $\text{tg } \delta$ . Тем же методом можно измерять содержание воды и в других порошках, легко поддающихся сжатию.

**Косвенные методы.** Эти методы разработаны в 30 гг. и представляют собой попытку преодолеть трудности, связанные с применением прямого метода, за счет перехода к измерениям в жидкой фазе. Наиболее употребительными косвенными методами определения содержания воды являются так называемые *exhalation*-методы, основывающиеся на элюировании и состоящие в том, что



воду исследуемого материала (порошка или пасты) элюируют приемлемым растворителем (диоксан [Л. 69], метанол, пиридин, тетрагидрофуран) или экстрагентом типа элуол, а затем измеряют диэлектрическую проницаемость жидкой фазы. Применимость этого метода зависит от целого ряда условий [Л. 244]. В частности, необходимо, чтобы экстрагирующий растворитель помимо воды не извлекал из исследуемого вещества никаких других элементов и в то же время экстрагирование воды было качественным. Косвенные диэлектрометрические методы успешно применялись для определения влажности грунтов [Л. 304], технических силикатов [Л. 32], кварцевых песков, бентонита, глины, угля, марганцевой руды [Л. 327], а также различных пищевых продуктов (табл. 11).

Таблица 11

Основное вещество	Примечание	Источник информации
Грунт	Экстрагирование диоксаном (оказывает влияние содержание соли)	[Л.159, 304]
Сливочное масло, сыр	Экстрагирование Элуолом 167 в экстракционной ступке	[Л.222]
Мясные и колбасные изделия	То же	[Л.176]
Фруктовое повидло	Экстрагирование диоксаном с противотоком	[Л.173]
Сахар (сахароза)	Экстрагирование диоксаном	[Л.37, 150]
Кварцевый песок, бентонит, глина, уголь, марганцевая руда	Экстрагирование диоксаном без удаления твердого вещества	[Л.327]

Возможности экстракционного метода ограничены тем, что диоксан, да и другие растворители, экстрагируют воду не полностью либо экстрагируют ее в течение длительного времени. При определении содержания небольшого количества воды на результат измерения отрицательно влияет даже влага воздуха. Согласно исследованиям Эме метод в усовершенствованном виде может применяться для определения содержания воды в органических пигментных пастах [Л. 237]. Леонарди [Л. 150], а также Кавалларо и Феллони [Л. 37] путем элюирования диоксаном и измерения диэлектрической про-

цаемости определяли содержание воды в сахаре. Для экстрагирования удобно применять экстракционную стеклянную ступку, изображенную на рис. 66.

При определении содержания воды в мясных продуктах, помимо воды, экстрагируется и жир. Этот недостаток устраняется применением Элуола 167, в котором диоксан содержит 16,7% (по объему) гликоломноэтилэфира (диэлектрическая проницаемость составляет 3,2). Поэтому жир не оказывает влияния на диэлектрическую проницаемость. Вместе с тем, добавление гликоломноэтилэфира значительно повышает гигроскопичность диоксана. Проблема повышения избирательности на воду возникает и при исследованиях в случае пигментных паст, из которых диоксан одновременно с водой извлекает отдельные элементы пигмента. Здесь устранение недостатка достигается описанным выше дифференциальным методом с применением молекулярного сита. Метод основывается на определении разности значений диэлектрической проницаемости влажного экстракта и экстракта, высушенного на молекулярном сите. Для ускорения процесса поглощения воды элуолом элюирование следует производить путем кратковременного выпаривания (с использованием обратного холодильника). Дает эффект и добавление к диоксану водосвязывающего вещества (например, ангидрида уксусной кислоты). Подобным способом удастся обезводить и тяжелые гидраты сернокислых солей серной кислоты.

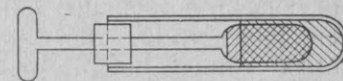


Рис. 66. Экстракционная стеклянная ступка для определения содержания воды (WTW).

Ван дер Марель [Л. 159] разработал экстракционный метод определения содержания воды в образцах грунта. Автор показал, что точность метода зависит от присутствия в породах солей. По данным Мареля при определении влажности воздушно сухих грунтов и грунтов с содержанием воды не более 50% результат, получаемый диэлектрометрическим методом с применением диоксана, и результат, получаемый при высушивании в сушильном шкафу до постоянной массы, совпадают. Для грунтов, взятых из разных мест (песок, суглинки, глины, солончаковые грунты, ил), наблюдается корреляция между результатами, получаемыми при обоих методах измерения влажности: высушиванием до посто-

янной массы и exluap-методом. Каждый тип грунта характеризуется собственным коэффициентом, равным отношению процентного содержания воды, полученного методом высушивания, к процентному содержанию воды, полученному диэлектрометрическим методом. Коэффициенты для различных грунтов (за исключением торфа) практически постоянны: для песка и суглинков коэффициент равен 1,013, для глин — 1,056, для торфа и торфянистых глин — 1,008 — 1,230, для солонцеватых грунтов и приморской топи — 1,020.

Извлечение грунтовой воды из песка и суглинков с применением диоксана и выпариванием при температуре около 110°C производится значительно легче, чем извлечение воды из глин. Торф, нагретый до температуры около 110°C, теряет и летучие органические вещества. Торф, богатый аморфными гидроокисями, при температуре около 110°C может терять и структурную группу ОН, причем эти химические соединения преобразуются в гематит и бёмит. Поэтому в рассмотренных случаях диэлектрометрический метод оказывается более приемлемым, чем высушивание до постоянной массы. Высказанные соображения распространяются и на другие химические соединения и удобрения, которые легко отдают кристаллизационную воду при 110°C.

Засоленность грунта не создает препятствий для определения содержания воды диэлектрометрическим методом: в сухом грунте находится обычно менее 5% солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и в диоксане они полностью выпадают в осадок. Погрешности диэлектрометрического метода измерения влажности грунтов исследовал Деед [Л. 52].

#### г) Определение влажности пленок и фольги в лабораторных условиях

В зависимости от природы исследуемого материала необходимо выделить два случая:

- 1) свободные пленка и фольга;
- 2) пленка на несущей поверхности.

При диэлектрометрических измерениях в обоих случаях на материал помещают емкостный электрод. Для этого свободную пленку обычно соединяют с металлической фольгой (золотой или алюминиевой). Размягченная фольга хорошо сцепляется с материалами. В качестве связующего материала используют парафиновое

Таблица 12

Тройная смесь	Измеряемые параметры	Источник информации	Примечание
Этанол—этилацетат—вода	Диэлектрическая проницаемость и плотность	[Л. 84]	См. рис. 68
Пиридин (0—10 %)—пиперидин—вода (0—5 %)	Диэлектрическая проницаемость и показатель преломления	[Л. 185]	См. рис. 69
Метанол—формальдегид—вода	Диэлектрическая проницаемость и плотность	[Л. 227]	См. рис. 70
Метанол—изо-пропанол—вода	То же	[Л. 218]	—
Диоксан—вода—ацетон	Диэлектрическая проницаемость и содержание ацетона	—	—
Этанол—ацетон—этилацетат	То же	—	—
Фурфурол—фурфуриловый спирт—вода	Диэлектрическая проницаемость и плотность; диэлектрическая проницаемость и показатель преломления	[Л. 193]	—
Фурфурол—метилфуран—фурфуриловый спирт	Диэлектрическая проницаемость и показатель преломления	[Л. 193]	—
Фуран—тетрагидрофуран—бутанол	Диэлектрическая проницаемость и содержание фурана	[Л. 193]	—
Метанол—этанол—вода	Диэлектрическая проницаемость и плотность	[Л. 240]	—
Метанол—глицоль—вода	То же	[Л. 240]	—
Метанол—толуол—вода	"	[Л. 240]	—
Диметилформамид—глицерин—вода	"	[Л. 240]	—

масло. После этого исследуемый образец, снабженный электродами из фольги, помещают в измерительную ячейку.

Исследование пленок на несущих поверхностях имеет большое практическое значение в первую очередь из-за широкого распространения лаковых покрытий металла.

Диэлектрометрический метод позволяет изучать процессы смачиваемости и набухания пленок и фольги. Вода, проникая в пленку, образует слоистый диэлектрик, поэтому получение зависимости  $\text{tg } \delta$  от содержания воды целесообразно проводить на возможно более низкой частоте (порядка 500 Гц). Вероятно, для изучения смачиваемости красочной пленки и упаковочной фольги диэлектрометрия окажется наиболее приемлемым методом.

## 20. Анализ тройных систем

[Л. 193, 240]

Для полного анализа системы, состоящей из  $n$  компонентов, в общем случае необходимо определить  $n$  характеристик. Для анализа тройных смесей с помощью треугольной диаграммы достаточно измерения двух параметров. В качестве таких параметров, как правило, выбирают показатель преломления, плотность, точка помутнения или же определенная химическим способом

концентрация одного из компонентов. Часто оказывается целесообразным выбрать в качестве одного из физических параметров диэлектрическую проницаемость [Л. 134, 184, 193, 218]. В табл. 12 приведены резуль-

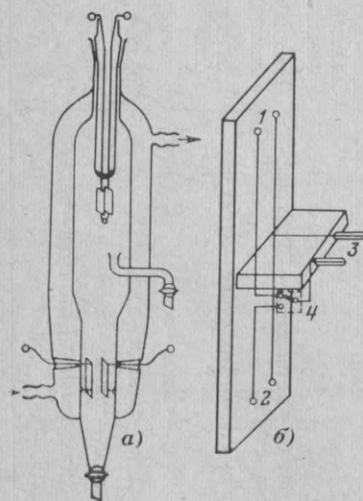


Рис. 67. Разделительная воронка для определения диэлектрической проницаемости (а) и текстильно-бакелитовая опора (б).

1 — выводы для подсоединения верхнего измерительного конденсатора; 2 — выводы для подсоединения нижнего измерительного конденсатора; 3 — разъем для присоединения к прибору; 4 — переключатель.

таты анализа трехкомпонентных смесей с использованием треугольных диаграмм, построенных на основании распределения диэлектрической проницаемости.

В случае ограниченно смешивающихся тройных систем для построения кривой помутнения можно использовать делительную воронку (рис. 67, а) [Л. 186], в нижней части которой встроен измерительный конденсатор для измерения диэлектрической проницаемости нижней фазы

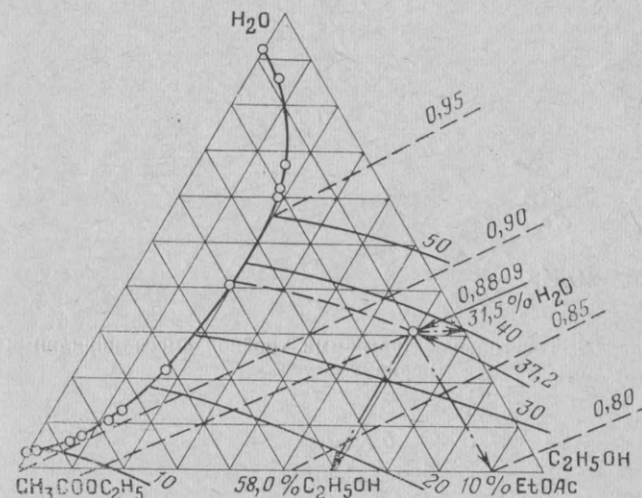


Рис. 68. Треугольная диаграмма тройной смеси этиловый спирт — этилацетат — вода.

[Л. 184]. Диэлектрическую проницаемость верхней фазы измеряют зондом, входящим в воронку сверху. Последовательное измерение диэлектрической проницаемости нижней и верхней фаз осуществляется с помощью переключателя, смонтированного на опоре делительной воронки (рис. 67, б). Делительная воронка оказывается полезной в препаративной работе.

На рис. 68 приведена треугольная диаграмма, используемая при анализе тройной смеси этиловый спирт — этилацетат — вода. Диаграмма построена по замерам диэлектрической проницаемости и плотности смеси. Для анализа тройных неограниченно смешивающихся систем, в частности тройной смеси пиридин — пиперидин — вода



(рис. 69), целесообразно проводить построения треугольной диаграммы по диэлектрической проницаемости и показателю преломления. Треугольная диаграмма тройной смеси метанол — формальдегид — вода, построенная по измерениям диэлектрической проницаемости

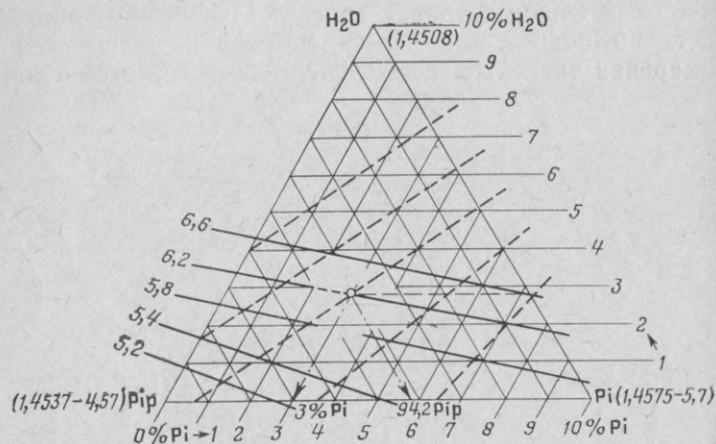


Рис. 69. Треугольная диаграмма тройной смеси пиридин—пиридин — вода.

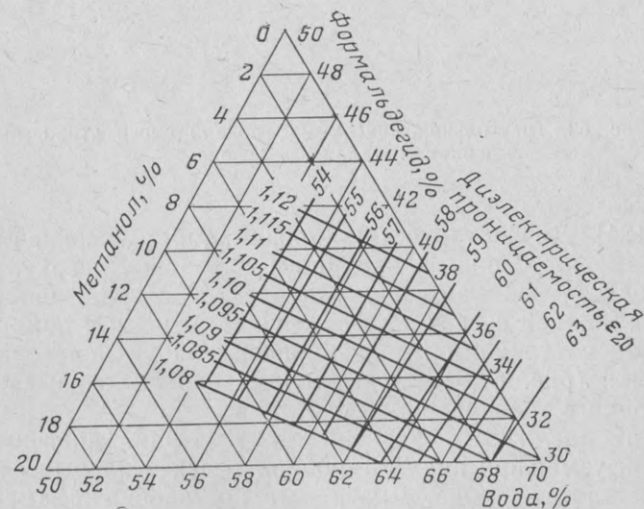


Рис. 70. Треугольная диаграмма тройной смеси метанол — формальдегид — вода.

и плотности, приведена на рис. 70 [Л. 227]. При анализе многокомпонентных систем, если это возможно, применяют один из методов уменьшения числа компонентов. Самым распространенным из них является обезвоживание, при котором смесь, полученную после высушивания, подвергают обратному титрованию водой до восстановления первоначального значения диэлектрической проницаемости и определяют содержание воды в смеси. Обезвоживание вполне приемлемо и в других случаях уменьшения числа компонентов. Сурьянараяна и Сомасундарам [Л. 307] исследовали в тройных системах зависимости между плотностью, вязкостью и диэлектрической проницаемостью.

## 21. Анализ водных и неводных растворов

[Л. 285]

Концентрацию вещества, растворенного в воде, сравнительно редко удается определить диэлектromетрическим способом из-за высокой электропроводности раствора [Л. 22, 183]. Диэлектрическую проницаемость неводных растворов определить легче, поскольку электропроводность вещества, растворенного в нем, незначительна. Диэлектрическая проницаемость неполярных растворителей увеличивается, если в них растворять органическое вещество. В качестве примера можно со-

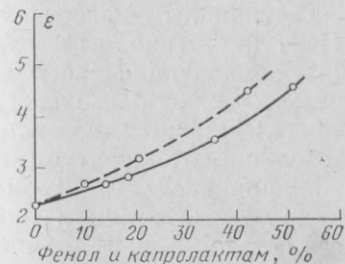


Рис. 71. Диэлектрические свойства бензолюных растворов.  
— — — бензолюный капролактан;  
— — — бензолюный фенол.

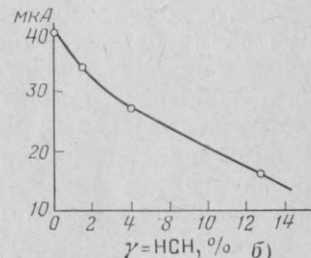
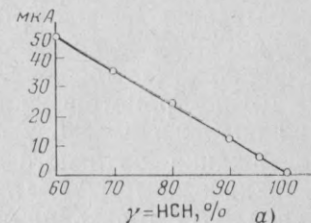


Рис. 72. Диэлектрические характеристики хлор—бензолюных γ-НСН растворов.

слаться на раствор бензольного фенола с бензольным капролактамом (рис. 71) [Л. 183].

Определение содержания необработанного  $\gamma$ -изомера НСН основывается на исследовании хлорбензольного раствора НСН [Л. 248]. На рис. 72 приведены графики диэлектрической проницаемости для хлорбензольного раствора с большим (рис. 72,а) и малым (рис. 72,б) содержанием  $\gamma$ -НСН.

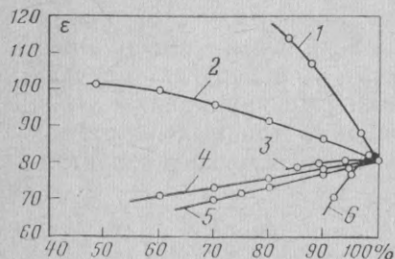


Рис. 73. Диэлектрические свойства водных растворов.

1 — гликоль; 2 — мочеви́на; 3 — маннит; 4 — глюкоза; 5 — капролактан; 6 — тиомочевина.

Диэлектрическая проницаемость полярных растворителей, как правило, уменьшается, если в них растворять органическое вещество (рис. 73). Как видно из графика, амфотерные вещества с большим дипольным моментом (мочевина, гликоль) повышают диэлектрическую проницаемость растворов. Свойства тиомочевины в водной среде существенно отличаются от свойств мочевины [Л. 185, 313]. При идентификации неизвестных органических веществ, растворимых в воде, иногда полезным оказывается исследование их водных растворов с точки зрения диэлектрических свойств. Зачастую это существенно облегчает решение задачи.

Диэлектрометрический метод исследования растворов положен в основу способа определения по Вольфу содержания активного  $pp'$ -дихлордифенилтрихлорэтана в техническом ДДТ [Л. 340]. Интересно, что среди изомеров ДДТ только  $pp'$ -изомеры с малым значением дипольного момента обладают инсектицидным действием, в то время как из изомеров НСН инсектицидным действием обладает только  $\gamma$ -изомер, обладающий наибольшим дипольным моментом. Применение хлорбензольного растворителя [Л. 340] представляется удачным, поскольку он обладает сравнительно небольшим температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости. Кроме того, хлорбензол является исходным материалом при производстве ДДТ и поэтому его остаток в исследуемом ДДТ не вызывает ошибок при диэлектрометрических анализах. В табл. 13 даны значения диэлектрической проницаемости двух основных компонентов технического

ДДТ при применении хлорбензольных растворов (3 г на 20 мл при 30°C). Фигурирующее в табл. 13 значение  $\Delta\epsilon$  равно разности диэлектрических проницаемостей растворителя и раствора изомера.

Таблица 13

Вещество	$\epsilon$ (при 30°C)	$\Delta\epsilon$
Хлорбензол . . . . .	5,520	—
Хлорбензол+ $pp'$ -ДДТ . . . . .	5,270	—0,250
Хлорбензол+ $op$ -ДДТ . . . . .	5,480	—0,040

Побочные компоненты в техническом ДДТ с точки зрения диэлектromетрии ведут себя подобно  $op'$ -ДДТ, поэтому можно считать, что они эквивалентны одному компоненту. Вследствие этого технический ДДТ является псевдодвойной системой, одним из компонентов которой является  $pp'$ -ДДТ, а другой образуется побочными веществами.

Практическое применение метода требует построения калибровочной зависимости  $\Delta\epsilon$  от процентной концентрации  $pp'$ -ДДТ [Л. 340]. Поскольку разность величин диэлектрической проницаемости хлорбензола и  $op'$ -ДДТ минимальна, указанную калибровочную кривую целесообразно строить, используя растворы, полученные путем добавления в фиксированное количество хлорбензола различных количеств  $pp'$ -ДДТ. По калибровочной кривой содержание  $pp'$ -ДДТ в техническом ДДТ определяется с погрешностью  $\pm 2\%$ .

## 22. Применения диэлектromетрии в других областях аналитической химии

Троицкий [Л. 319] первым осуществил при колонной хроматографии непрерывный диэлектromетрический контроль за сорбционным процессом. Монагам [Л. 174], Вест, Сенисе, Буркхальтер [Л. 335] и Грант [Л. 102] исследовали образование бесцветных хроматографических зон, для чего на хроматографическую трубку снаружи прикреплялась алюминиевая кольцеобразная накладка, слу-

жившая электродом измерительного конденсатора. Изменения емкости конденсатора фиксировались по изменениям частоты, наблюдавшимся на экране осциллографа. Использовался метод биений, контроль проводился по фигурам Лиссажу. Отдельные зоны опознавались на основании увеличения диэлектрической проницаемости. При сканировании измерительный конденсатор оставался неподвижным и перемещалась колонка. В других случаях колонка фиксировалась, а перемещалась измерительная ячейка. Лашковский и Путшер [Л. 146] усовершенствовали диэлектрометрический метод, используя его для определения изменений в составе элюата. Хашимото и Мори [Л. 111] поместили в двухэлектродный конденсатор высокочастотного генератора хроматографическую бумажную полоску и регистрировали колебания сеточного тока, вызванные изменением свойств вещества, находящегося на фильтровальной бумаге. Запись осуществлялась самописцем. Данный метод рекомендуется для целей полуквантитативного анализа. Диэлектрометрия позволяет расшифровывать как бумажные [Л. 213] хроматограммы, так и бумажные электроферрограммы. Блек [Л. 24, 25] исследовал трудности реализации этого метода. Анохин [Л. 7] вместе с сотрудниками сконструировал установку ВУ-2А для анализа хроматограмм. Фирма Кюнстер в Дрездене для расшифровки бумажных хроматограмм сконструировала приставку к диэлектromетру типа 60GK.

Диэлектрометрия используется в области анализа газов и газовых смесей не так широко, как при исследованиях жидкостей и твердых тел. Причина заключается в трудностях разработки высокочувствительных измерительных ячеек и электронных преобразователей, реагирующих на незначительные изменения концентраций отдельных компонентов газовой смеси.

В газовых хроматографах диэлектрометрические ячейки применяются в качестве детекторов [Л. 320, 337]. Газ-носитель проходит между пластинами измерительного конденсатора (рис. 74). Частота генератора (около 70 МГц) определяется емкостью конденсатора. Если состав газа отличается от состава газа-носителя, разностная частота на выходе детектора биений становится отличной от нуля. Характеристика преобразования линейна в широком диапазоне. Диэлектрометрический

детектор нечувствителен к изменениям скорости потока газа-носителя и имеет высокое быстродействие. При присутствии 5 мг полярного вещества вызывает отклонение стрелки прибора на всю шкалу. Для неполярных химических соединений такой же выходной сигнал формируется при существенно больших количествах компонента.

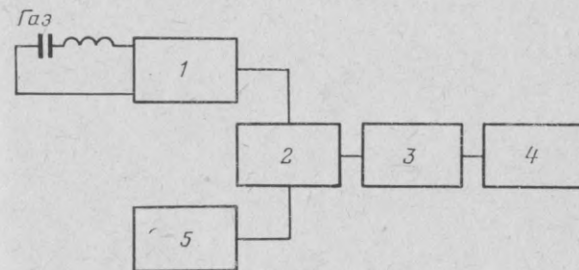


Рис. 74. Диэлектрометрический детектор для газовой хроматографии.

1 — измерительный генератор; 2 — диодный смеситель; 3 — измеритель частоты; 4 — самописец; 5 — опорный генератор.

Применение диэлектрометрических детекторов в газовой хроматографии оправдано при анализах малых доз полярного вещества в углеводороде. Гриффитс [Л. 103] при разделении газов на хроматографической колонке с древесным углем анализировал удаляемый газ различными методами, в том числе и диэлектрометрическим.

Диэлектрометрия очень широко применяется при исследовании веществ и в измерительной технике. Например, этим методом можно определить размер зерен по скорости оседания [Л. 69].

## ГЛАВА ШЕСТАЯ

### ДИЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

#### 23. Дистилляция

Диэлектрометрические методы могут с успехом использоваться при создании устройств контроля химических процессов. Диэлектromетры могут прямо включаться в системы автоконтроля или управления. Вопросы применения диэлектрометрии в области контроля химических



ких процессов разрабатывали Хауе [Л. 121] и Ул [Л. 321].

Диэлектрометрическим методом контроля дистилляции занимались многие исследователи [Л. 33, 70, 200, 201, 202]. Эберт [Л. 69] использовал диэлектрометрический метод для контроля процесса дистилляции не-

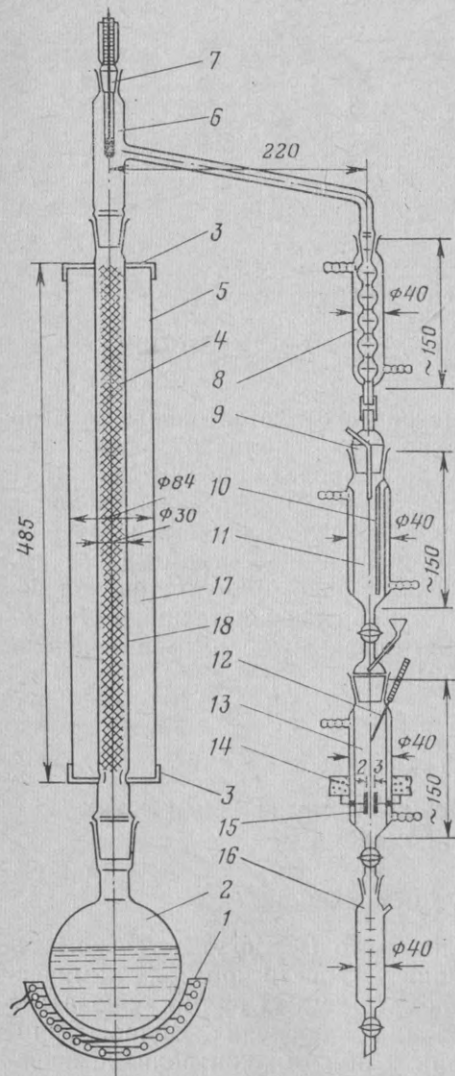


Рис. 75. Лабораторная диэлектрометрическая дистилляционная установка.

1 — нагреватель; 2 — дистилляционная колба; 3 — крышка; 4 — заряд Рашига; 5 — кожух колонны; 6 — насадка; 7 — термометр; 8 — шариковый холодильник; 9 — соединительный шиф; 10 — термометр; 11 — сосуд для предварительного термостатирования; 12 — термометр; 13 — стеклянноплатиновая ячейка; 14 — текстильно-бакелитовый держатель; 15 — платиновый конденсатор; 16 — приемник; 17 — термоизоляция; 18 — колонна.

которых технических растворителей (в частности, диоксана), а Опель и Ардельт [Л. 254] — метилового эфира метаакриловой кислоты. Эме [Л. 201] показал существенные преимущества контроля процесса вакуумной дистилляции диэтиламиноэтанола по величине диэлектрометрической проницаемости. Вивеч [Л. 329] предложил устанавливать у каждого колена дистилляционной колонки измерительный конденсатор. Б. Надь [Л. 188, 189] применил диэлектрометрические устройства в ряде

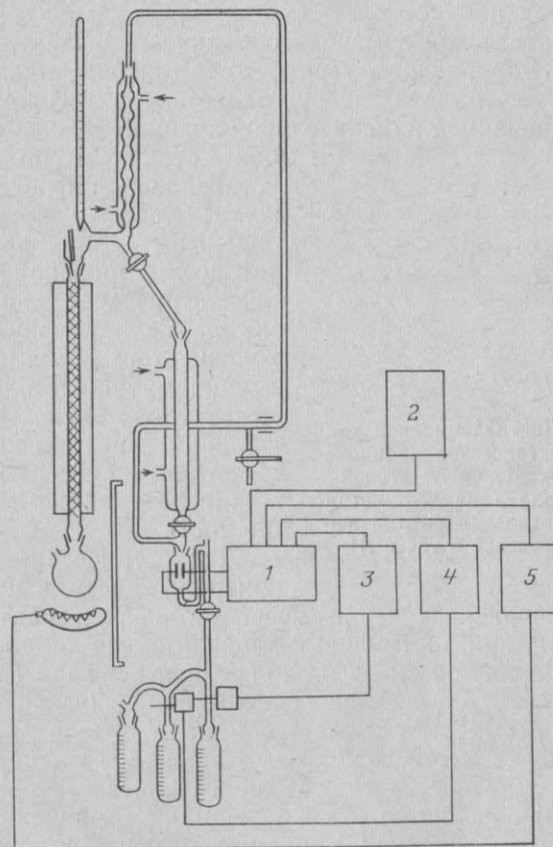


Рис. 76. Фракционная дистилляционная установка с автоматической заменой сборника и управлением от диэлектрометра.

1 — измеритель емкости; 2 — регистратор; 3—5 — регуляторы.

лабораторных дистилляционных установок. Одна из таких установок, показанная на рис. 75, содержит вмонтированную стеклянно-платиновую ячейку. Важным узлом установки является термостатирующий сосуд, соединенный с измерительной ячейкой стеклянным крапом. Отверстие в термостатирующем сосуде позволяет вести процесс дистилляции и после закрывания крана над измерительной ячейкой. Стеклянная воронка, вставленная в ячейку ниже крана, предназначена для вливания раствора сравнения. Разнообразные применения имеет фракционная дистилляционная установка [Л. 188] с автоматической заменой сборника и диэлектрометрическим управлением (рис. 76). Контроль изменения состава дистиллята осуществляется в установке термостатированной измерительной ячейкой из кислотоупорной стали и полиамида, установленной перед сборником. Состав дистиллята определяется по предварительно построенной кривой диэлектрической проницаемости. Если измерительный конденсатор вмонтировать в вакуумную дистилляционную установку, то сбор фракций в ней можно вести в соответствии с изменениями диэлектрической проницаемости.

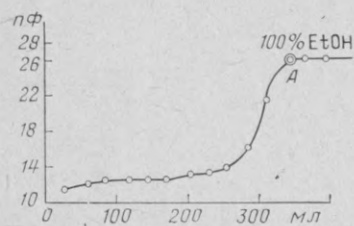


Рис. 77. Дистилляционная кривая диэлектрической проницаемости тройной смеси этанол—бензол—вода (диэлектрометрический контроль и автоматическое включение в точке А).

Диэлектрический метод контроля дистилляции эффективен при разделении смесей многих растворителей, в частности, при дистилляции двойной смеси хлорбензол—бензол и тройной смеси бензол—спирт—вода (рис. 77). В последнем случае значительное изменение диэлектрической проницаемости наблюдается в начале дистилляции спирта. Это связано с удалением из дистиллята бензола, имеющего малую диэлектрическую проницаемость. При фракционной дистилляции управление регулирующим магнитным клапаном в функции значения диэлектрической проницаемости позволяет в ходе процесса автоматически заменять сборник. Аналогичным образом обеспечивается и отключение нагревателя дистилляционной колбы. Например, в установке фракци-

онной дистилляции смеси толуол—метанол (1:9), в функции значения диэлектрической проницаемости дважды за цикл автоматически заменяется сборник, а в конце процесса дистилляции отключается нагрев [Л. 189]. На рис. 78 приведены зависимости, характеризующие процесс дистилляции при диэлектрическом контроле. При дистилляции ангидрида уксусной кислоты сначала отделяется уксусная кислота, что сопровождается ростом диэлектрической проницаемости. Только при дистилляции чистого ангидрида уксусной кислоты диэлектрическая проницаемость стабилизируется. Характерный вид имеют зависимости, полученные при дистилляции фурфурола и диэтиламиноэтанола [Л. 228].

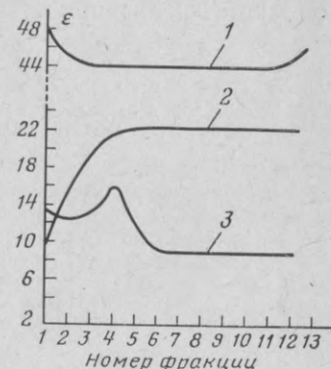


Рис. 78. Дистилляционные кривые диэлектрической проницаемости.

1 — фурфурол; 2 — ангидрид уксусной кислоты; 3 — диэтиламиноэтанол.

## 24. Выпаривание

[Л. 188, 200, 226]

Большая работа в области диэлектрометрического контроля процесса выпаривания была проделана Эме [Л. 200], применившим диэлектрометрию для анализов при выпаривании двойной азеотропной смеси тетрачлорметан—изопропиловый спирт. Усовершенствованная модификация установки сконструированной Эме [Л. 188, 189], изображена на рис. 79. Прибор термостатируется парафиновым маслом и состоит из выпарного сосуда и находящейся над ним воронки для отвода растворителя. L-образный измерительный зонд пропущен в выпарной сосуд через полиэтиленовое уплотнение в стенке стеклянной воронки. Под платиновым конденсатором размещена магнитная мешалка, осуществляющая равномерное перемешивание выпариваемой смеси. Верхний электрод снабжен небольшим отверстием. Текстильно-бакелитовый держатель измерительного зонда крепится непосредственно к отсосной воронке.

Диэлектрометрический контроль выпаривания особенно широко применяется при исследованиях азеотропных смесей, а также для определения чистоты растворителей. На рис. 80 представлен график, характеризующий ход процесса выпаривания хлороформа, содержащего

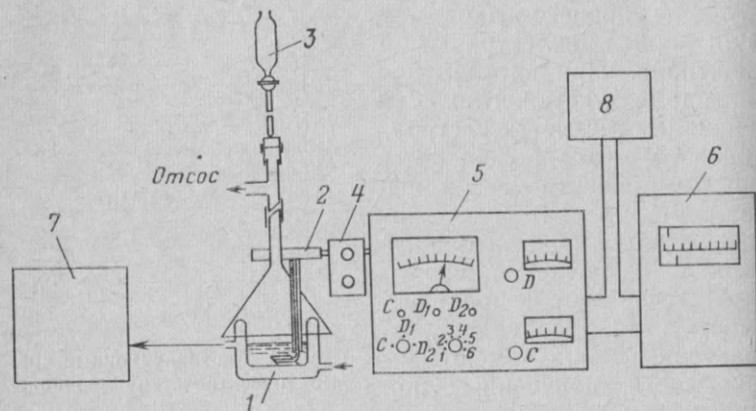


Рис. 79. Диэлектрометрическая выпарная установка с автоматическим выключением.

1 — выпарной сосуд; 2 — L-образный измерительный зонд; 3 — дозатор; 4 — установка нуля; 5 — универсальный диэлектрометр; 6 — блок регулятора; 7 — ультратермостат; 8 — сетевое питание.

7% этилового спирта, при 59,4 и 25°C [Л. 188, 189]. Рост диэлектрической проницаемости при 25°C объясняется тем, что хлороформ, имеющий меньшую диэлектрическую проницаемость, испаряется раньше.

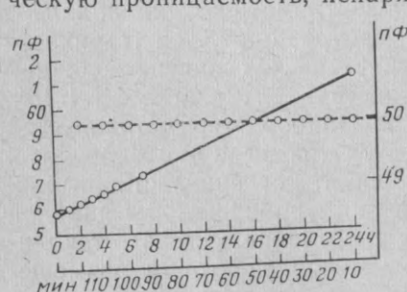


Рис. 80. Диэлектрометрический контроль выпаривания хлороформа, содержащего 7% этилового спирта.

— — — азеотропное выпаривание при 59,4°C; — — — выпаривание при 25°C.

электрических проницаемостей которых взаимно компенсируется. Как следствие растворитель ошибочно признается чистым. Обнаружить посторонние примеси нередко удается при анализе такого растворителя методом выпаривания по диэлектрической проницаемости.

На рис. 81 показаны зависимости, характеризующие изменения диэлектрической проницаемости от времени при выпаривании тройной смеси этилацетат—бензол—вода. Прямым измерением диэлектрической проницаемости загрязненность этилацетата определить невозможно, так как уменьшение диэлектрической проницаемости, вызванное присутствием бензола, компенсируется увеличением  $\epsilon$  из-за присутствия в этилацетате воды. На том же рисунке приводится временная зависимость диэлектрической проницаемости, полученная при выпаривании чистого этилацетата [Л. 190].

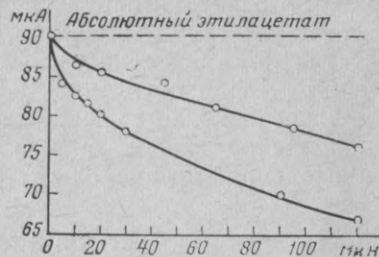


Рис. 81. Диэлектрометрический контроль процессов выпаривания чистых и загрязненных этилацетатов с диэлектрической проницаемостью 6,11.

— — — чистый этилацетат;  
— — — этилацетат, загрязненный бензолом и водой.

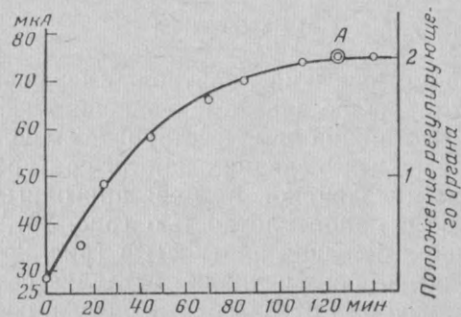


Рис. 82. Выпаривание двойной смеси этиловый спирт—эфир (1:1) (диэлектрометрический контроль и автоматическое выключение в точке А).

Для большинства процессов выпаривания значения диэлектрической проницаемости и емкости ячейки для конечного продукта известны. Это позволяет автоматизировать операцию остановки процесса при достижении



емкостью ячейки заранее заданной величины. Схема автоматической выпарной установки с диэлектрическим контролем приведена на рис. 79. При выпаривании смеси спирт — эфир остановка процесса осуществляется автоматически по истечении интервала времени, который однозначно связан с емкостью ячейки зависимостью, приведенной на рис. 82.

## 25. Экстракция

Если непрерывный контроль температуры дает некоторую информацию о ходе процессов дистилляции, то экстракционные процессы этим простым способом контролировать невозможно. Контроль процессов экстракции может быть осуществлен только путем анализа отобранных проб.

Первые работы в области диэлектromетрического контроля экстракции связаны с именами Бюлля и Звекера [Л. 33], использовавших его при элюировании. Эме [Л. 212] применил метод для наблюдения процесса обезвоживания хроматографического элюата силикагелем и  $Al_2O_3$ . Б. Надь [Л. 187, 188, 190] изучал возможность применения диэлектromетрии для контроля перколяционных и перфорационных процессов.

### а) Перфорация

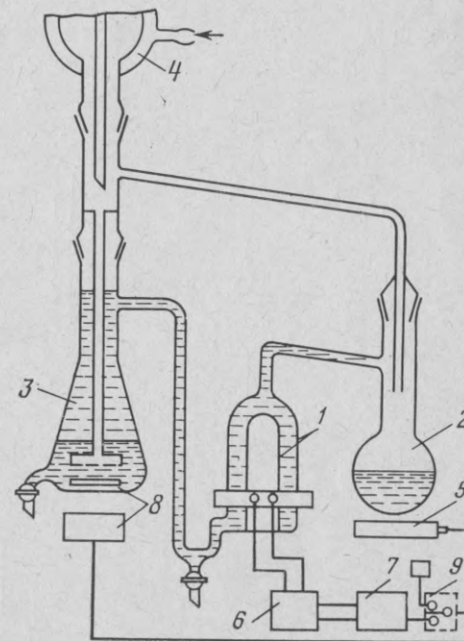
Диэлектromетрический контроль перфорации осуществляется в хорошо зарекомендовавших себя модифицированных экстракционных установках непрерывного действия, описанных в специальной литературе. Установки этого типа в одинаковой мере пригодны как для растворителей с малой плотностью (рис. 83), так и для растворителей с большой плотностью (рис. 84). Измерительная ячейка в обоих случаях вставляется в трубку, предназначенную для отвода растворителя, содержащего экстракт. Для контроля экстракции может быть использована как контактная, так и бесконтактная измерительная ячейка [Л. 187, 188].

В лабораторной установке диэлектromетрического контроля нижней перфорации используется измерительная ячейка, конструкция которой показана на рис. 33. Ячейка вставлена в трубку, отводящую экстракт (рис. 83). В экстракционный сосуд сначала вводится

растворитель, содержащий экстрагируемое вещество с плотностью большей, чем плотность растворителя. Затем экстракционной жидкостью заполняют до половины шарообразную колбу и, включив нагреватель, заставляют циркулировать раствор. Циркуляция осуществляется до тех пор, пока емкость ячейки с растворителем не застабилизируется. (Значение этой емкости

Рис. 83. Автоматическая диэлектromетрическая установка для контроля нижней перфорации.

1 — бесконтактная измерительная ячейка; 2 — колба для растворителя; 3 — экстракционный сосуд; 4 — шариковый холодильник; 5 — нагревательный прибор; 6 — универсальный диэлектromетр; 7 — блок регулирования; 8 — магнитный смеситель; 9 — переключатель с ручного на автоматический режим работы.



соответствует нулевому отсчету диэлектрической проницаемости.) После окончания циркуляции из экстракционного сосуда выпускают нижний слой растворителя, имеющий большую плотность и через длинную воронку наливают в него экстрагируемую жидкость. После включения магнитной мешалки и нагревателя шарообразной колбы начинают перфорацию. В процессе экстрагирования емкость измерительной ячейки сначала растет (растворение экстракта увеличивает диэлектрическую проницаемость экстракционного растворителя), пока не достигнет максимума. Затем ее значение непрерывно уменьшается, достигая первоначального значения в момент, когда процесс экстракции закончен.

В автоматическом режиме шарообразную колбу нагревают с помощью водяной бани. При достижении емкости ячейки заранее установленного значения подогрев автоматически выключается. Временная зависимость диэлектрической проницаемости эфирной перфорации смеси воды с фурфуроловым спиртом приведена на

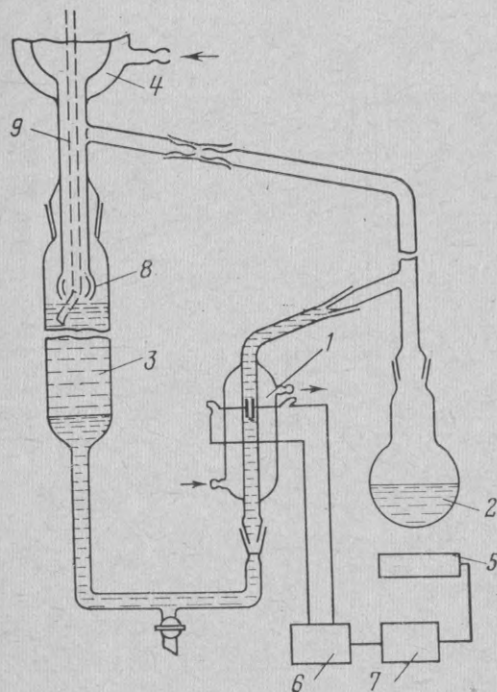


Рис. 84. Автоматическая диэлектрометрическая установка для контроля верхней перфорации.

1 — термостатируемая стеклянно-платиновая измерительная ячейка; 2—7 — то же, что и на рис. 83; 8 — распылитель; 9 — полиэтиленовая трубка.

рис. 85. Диэлектрическая проницаемость смеси эфира с фурфуроловым спиртом через 28 мин после начала экстракции достигает максимума, а по истечении 50 мин уменьшается до исходного значения.

В лабораторной установке для диэлектрического контроля верхней перфорации термостатируемая стеклянно-платиновая измерительная ячейка вставляется в трубку, отводящую экстракт (рис. 84). Экстракционный сосуд и шарообразная колба заполняются приблизительно на одну треть экстракционной жидкостью, имеющей большую плотность, чем растворитель, содержащий экстрагируемое вещество. Затем через полиэтиленовую трубку, снабженную воронкой и проходящую

через одно из отверстий распылителя, в экстракционный сосуд поверх экстракционной жидкости с большей плотностью наливается растворитель с меньшей плотностью. После включения нагревателя, расположенного под шарообразной колбой, начинается процесс циркуляции

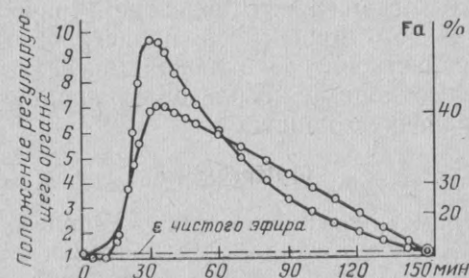


Рис. 85. Диэлектрометрический контроль эфирной перфорации смеси воды с фурфуроловым спиртом (нижняя перфорация).

растворителя. Барботер служит для подачи в экстракционный сосуд жидкости с большей плотностью в виде капель. Циркуляция растворителя продолжается до тех пор, пока емкость измерительной ячейки не достигнет установленного значения. После этого в экстракционный сосуд добавляется перфорируемая жидкость. В случае необходимости перемешивание верхнего слоя обеспечивается сжатым воздухом. Автоматические устройства верхней и нижней перфораций аналогичны. На рис. 86 приведена временная зависимость диэлектрической проницаемости хлороформной перфорации смеси воды с фурфуроловым спиртом. Одновременно на графике пунктирной линией дана зависимость для диэлектрической проницаемости чистого хлороформа. В процессе перфорации диэлектрическая проницаемость экстракционного растворителя сначала возрастает, достигая максимума, а затем, при

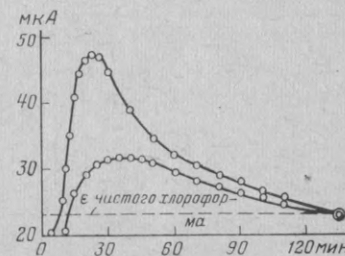


Рис. 86. Диэлектрометрический контроль хлороформной перфорации смеси фурфуролового спирта с водой.

формной перфорации смеси воды с фурфуроловым спиртом. Одновременно на графике пунктирной линией дана зависимость для диэлектрической проницаемости чистого хлороформа. В процессе перфорации диэлектрическая проницаемость экстракционного растворителя сначала возрастает, достигая максимума, а затем, при

завершении экстракции, уменьшается до первоначального значения.

Диэлектрометрический контроль позволяет не только непрерывно вести наблюдения и регистрировать процесс экстракции, но и автоматически останавливать этот процесс при его завершении. Диэлектрометрический метод дает возможность определять процентное содержание экстракта в растворителе в любой момент экстракции. Для этого необходимо использовать заранее построенную калибровочную кривую.

### б) Перколяция

Диэлектрометрический контроль процесса перколяции — задача более трудная, чем контроль перфорации; при перколяции изменение диэлектрической проницаемости экстракционного растворителя, как правило, оказывается меньшим, чем при перфорации. Поэтому используемые при перколяции измерительные ячейки должны иметь по возможности большую основную емкость. Перколятор обычно термостатируется для обеспечения равенства его температуры температуре измерительной ячейки. Термостатирование применяется независимо от того, используется ли неполярный или слабо полярный растворитель. На рис. 87 показана схема перколяционной установки, снабженной диэлектрической измерительной ячейкой [Л. 188, 189].

Рис. 87. Диэлектрометрическая перколяционная установка.

1 — платиновая измерительная ячейка; 2 — перколяционный сосуд; 3 — колба для растворителя; 4 — термометр; 5 — отверстие для воздуха.

Зависимости деления шкалы — номер цикла, приведенные на рис. 88, характеризуют особенности протекания различных бензиновых перколяций шерсти, со-

держащей ланолин. (За один цикл происходит наполнение перколяционного сосуда растворителем; находящееся в нем отверстие закрывается и весь растворитель пропускается через измерительную ячейку в колбу.) Содержание экстракта в растворителе определяется по кривой ток — процент ланолина, полученной для измерительной ячейки, встроенной в установку.

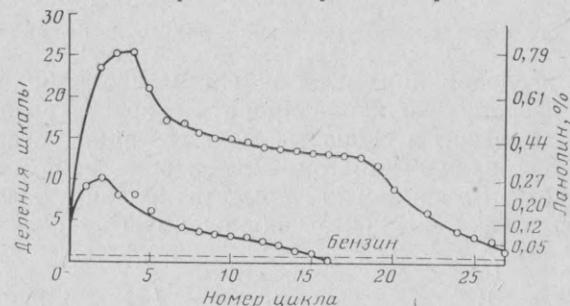


Рис. 88. Диэлектрические характеристики бензиновой перколяции шерсти.

При перколяциях, производимых с полярными растворителями, в частности при ацетоновой перколяции черешневой плодоножки (*Prunus avium sapes*), спиртовой перколяции листа крапивы и белого корня мальвы, кривая диэлектрической проницаемости имеет вид, подобный показанному на рис. 88. Прерывание процесса осуществляется при содержании экстракта, близком к нулевому. Способ прерывания аналогичен используемому при перфорации [Л. 188, 190].

## 26. Разделение неоднородных систем

### а) Экстракция веществ

Когда твердое вещество извлекают из одного растворителя другим либо исследуют распределение одного твердого вещества между двумя несмешивающимися растворителями, либо разделяют два несмешивающихся друг с другом растворителя, диэлектрометрия может оказаться весьма полезной. Кривая расслаивания, упоминавшаяся выше в связи с описанием метода треугольной диаграммы, может быть построена с помощью диэлектрометрической делительной воронки [Л. 184, 186].



Эта воронка оказывается полезной и при выполнении многочисленных операций, связанных с извлечением и разделением веществ. Например, извлечение капролактама, растворенного в тетрахлорметане, с успехом может быть осуществлено при диэлектromетрическом контроле в делительной воронке в две фазы [Л. 190].

### 6) Исследование устойчивости водных эмульсий

При исследованиях устойчивости неоднородных систем целесообразно анализировать скорость разделения водных эмульсий и скорость седиментации суспензий. Решая эту задачу методами диэлектromетрии, Эме применил седиментационную термостатированную измерительную ячейку [Л. 202], изображенную на рис. 89.

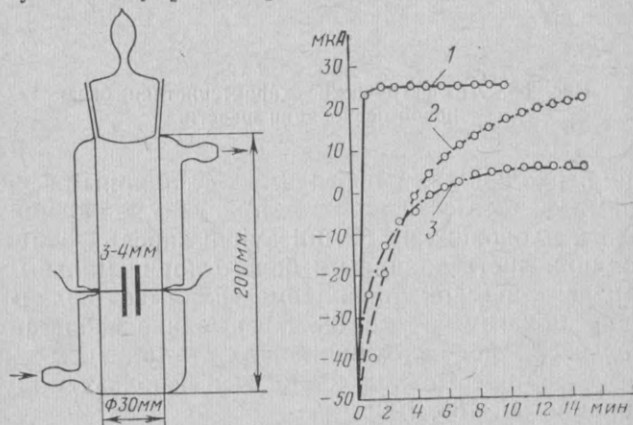


Рис. 89. Термостатируемая стеклянно-платиновая седиментационная измерительная ячейка.

Рис. 90. Диэлектromетрическое исследование устойчивости эмульсии веретенное масло—вода.

1 — без эмульгатора; 2 — в присутствии эмульгатора Iramin SGP6 (сперматетовая жирная кислота—полигликолевый эфир); 3 — в присутствии эмульгатора Slovasol A (полигликолевый эфир).

Устойчивость водной эмульсии, содержащей 10% веретенного масла, исследовалась (при строго одинаковых составах эмульсий, после одинакового времени встряхивания и при равных температурах) в присутствии двух эмульгаторов: 1% Iramin SGP6 и Slovasol A (рис. 90). Как видно из рис. 90, равновесное состояние эмульсии веретенное масло—вода без эмульгатора уста-

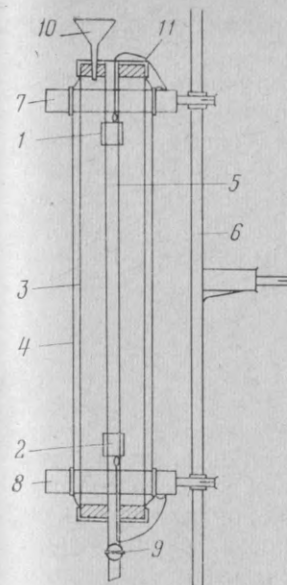


Рис. 91. Седиментационная двухконденсаторная измерительная ячейка.

1, 2 — кислотоупорные стальные кольца; 3 — кислотоупорный стальной цилиндр; 4 — металлическая рубашка термостата; 5 — стеклянная трубка; 6 — текстильно-бакелитовая опорная стойка; 7, 8 — текстильно-бакелитовые держатели; 9 — стеклянный кран; 10 — воронка; 11 — полиамидные конусы.

навливается через 1 мин, в присутствии эмульгатора Slovasol — через 10 мин, а в присутствии эмульгатора Iramin — через 15—20 мин.

Стеклянно-платиновые измерительные ячейки для диэлектromетрического исследования устойчивости эмульсий практически не применяются, поскольку при отделении масла переходный слой между двумя фазами попадает на измерительный конденсатор. Хорошие результаты достигаются при использовании двухконденсаторной ячейки (рис. 91). Последняя позволяет в течение нескольких секунд измерять емкость на двух высотах [Л. 190]. Конденсаторы равной емкости образуются кольцами из кислотоупорной стали. Измерение этой емкости позволяет контролировать состояние эмульсии на двух уровнях. Кольца прикреплены изолирующими держателями к опорной стойке. При использовании указанной ячейки применяют компенсационный метод измерения емкости. Информацию об устойчивости эмульсии получают путем анализа изменений емкости во времени. Подобным образом была исследована эмульсия парафиновое масло—вода, верхняя фаза которой — парафиновое масло стабилизируется через 10—15 мин, а нижняя — водная — только через 1 ч. Диэлектromетри-

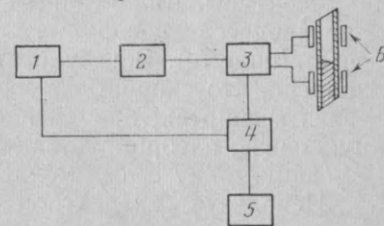


Рис. 92. Структурная схема прибора для регистрации седиментационных кривых.

1 — блок питания; 2 — высокочастотный генератор; 3 — детектор измерительного контура; 4 — вольтметр; 5 — регистрирующий прибор; 6 — емкостная ячейка.

ческим измерениям предшествует встряхивание эмульсии в течение 1 мин [Л. 190].

Розенбаум и Фекса [Л. 80, 139] для автоматической регистрации седиментационных кривых разработали высокочастотный прибор, структурная схема которого приведена на рис. 92. Метод измерений основывается на применении седиментатора Келли. Изменение мениска измеряется с помощью дифференциального индикатора и емкостной измерительной ячейки. Выходным сигналом является напряжение.

## 27. Сорбция

Диэлектрометрия может успешно применяться для контроля сорбционных процессов, прежде всего сорбционных процессов, происходящих в колонках, заполненных молекулярным ситом. Возможности специального применения метода будут рассмотрены далее.

Приоритет в использовании диэлектрометрического контроля сорбционных процессов принадлежит Эме [Л. 225]. При исследованиях процессов обезвреживания пиридиновых оснований при сорбции молекулярным ситом Эме периодически производил измерения диэлектрических свойств продуктов. Та же техника применялась Эме и при исследованиях адсорбции неэлектролитов на молекулярном сите Линде [Л. 229]. Целью работы являлось измерение скорости адсорбции и ее зависимости от температуры. Аналогичным образом проводилось изучение процесса адсорбции спиртов  $C_3$  на молекулярном сите Линде 5А. В результате исследований было установлено, что скорость адсорбции зависит от характера связи в спиртах; пропаргиловый спирт, имеющий тройную связь, адсорбируется быстрее всех, а *n*-пропанол, имеющий одну связь, медленнее всех.

Используя диэлектрометрический метод контроля, удалось установить, что адсорбция в значительной мере определяется полярностью растворителя. Это утверждение подкрепляется и другими наблюдениями. Например, уксусная и нефтяная кислоты вообще не адсорбируются из полярного растворителя на силикагеле или адсорбируются незначительно, а из неполярного растворителя (например, из бензина) адсорбируются на 100% [Л. 190].

## а) Контроль сорбционных процессов, происходящих на молекулярном сите [Л. 238]

Молекулярные сита как селективные адсорбенты в сочетании с диэлектрометрическими измерительными устройствами оказываются чрезвычайно полезными при проведении лабораторных анализов многокомпонентных систем, поскольку подобный анализ осуществляется сравнительно просто методом селективного уменьшения числа компонентов.

Сорбционные исследования многокомпонентных систем можно проводить с помощью адсорбента, помещенного в обычную хроматографическую колонку. Для более точных измерений целесообразно применять специальную диэлектрометрическую установку для сорбционных исследований, изображенную на рис. 93. Эта установка по существу является термостатируемой хроматографической трубкой, снабженной стеклянным фильтром, к которой с помощью шлифа присоединяется термостатируемая стеклянная измерительная ячейка с отводом к насосу и платиновыми электродами (защита хроматографической колонки от влажности воздуха обеспечивается хлор-кальциевой трубкой). Достоинство установки заключается в том, что смесь, пропущенная через адсорбент, прямо попадает в измерительную ячейку. Точность измерений высока, так как термостатирование устраняет колебания диэлектрической проницаемости, вызываемые сорбционным теплом.

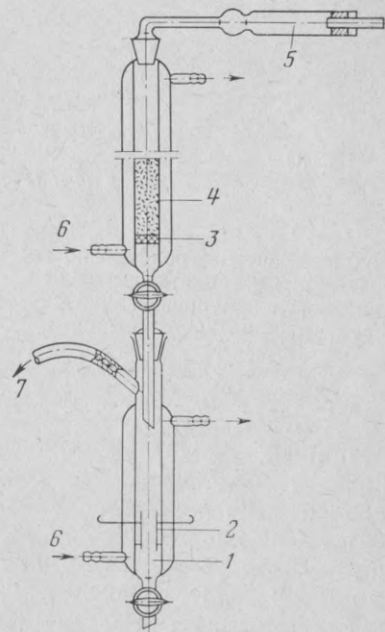


Рис. 93. Диэлектрометрическая установка для сорбционных исследований.

1 — стеклянно-платиновая измерительная ячейка; 2 — платиновые электроды; 3 — фильтр; 4 — молекулярное сито; 5 — трубка с  $CaCl_2$ ; 6 — ввод для подключения термостата; 7 — ввод для присоединения к вакуумной установке.

В рассматриваемой установке могут использоваться молекулярные сита венгерского производства, например Молфилит КХ 40.

На рис. 94 приведена зависимость сорбции водного ацетона на молекулярном сите Линде 4А от числа циклов пропускания его через сито (сплошная линия).

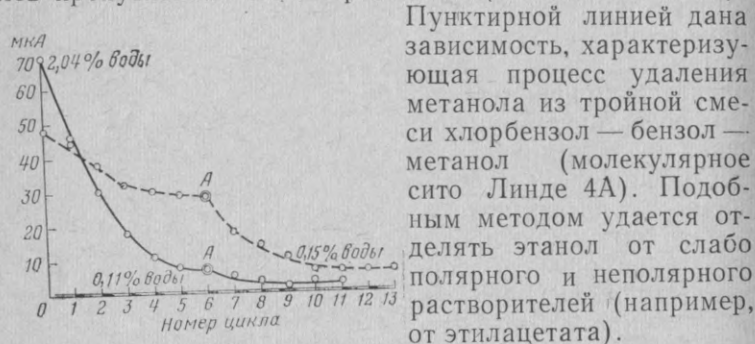


Рис. 94. Контроль сорбции по величине диэлектromетрической проницаемости при пропускании смесей через молекулярное сито.

— ацетон — вода; — — — удаление метанола из тройной смеси хлорбензол—бензол—метанол; точка А — замена молекулярного сита.

ботанный Б. Надь и Варга [Л. 195]. Главная особенность нового метода состоит в том, что исследуются диэлектromетрические свойства самого молекулярного сита, а не растворителя, как это делалось раньше. Авторами было установлено, что диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери адсорбентов (в том числе молекулярных сит) изменяются пропорционально содержанию в них воды. На этой основе были разработаны рассматриваемые ниже новые способы измерения сорбционных свойств и контроля состояния адсорбентов, а также устройства контроля процессов сорбции и десорбции.

#### 6) Измерение сорбционной мощности и сорбционной активности молекулярных сит

Под сорбционной мощностью понимается гигроскопичность адсорбента, выраженная в процентах (по массе). Диэлектromетрическое определение сорбционной мощности молекулярных сит можно производить как при

осушке газов, так и при осушке растворителей. В обоих случаях используется колонка с молекулярным ситом, снабженная устройством для диэлектromетрического контроля. Измерению подлежат масса молекулярного сита, объем влажного газа (или растворителя), пропущенного через сито к моменту достижения максимума диэлектрической проницаемости, и содержание влажности в носителе. Исходя из этих данных определяется сорбционная мощность исследуемых молекулярных сит. Результаты, получаемые при определении одним методом сорбционной мощности нескольких однотипных сит для различных проб, характеризуют данный тип сита. Так, при осушке влажного азота были получены следующие значения сорбционной мощности, %:

Молекулярное сито Линде 4А . . . . .	18
Молекулярное сито Молфилит КХ40 . . . . .	18
Молекулярное сито Клиносорб 4 . . . . .	12

Визуально невозможно установить, находится ли молекулярное сито в восстановленном состоянии или же оно частично (или полностью) истощилось. В то же время без знания состояния сита нельзя надежно применять его ни в лабораторных условиях, ни при эксплуатации в условиях промышленного производства, если сито не восстановлено или восстановлено не полностью, то в нем содержится некоторое остаточное количество воды, а это прямо влияет на качество осушки.

Оценка сорбционной мощности основана на том, что между емкостью измерительной ячейки, заполненной молекулярным ситом, и состоянием молекулярного сита имеется однозначная зависимость. Точно стандартизовав условия измерения, можно выявить зависимость между диэлектрической проницаемостью и активностью для различных образцов молекулярного сита данного типа.

При другом методе измерения сорбционной активности молекулярных сит через исследуемое молекулярное сито пропускается растворитель с известным содержанием воды и диэлектromетрическим способом измеряется изменение содержания воды в сите (табл. 14).

Полученные данные характеризуют активность молекулярного сита. В процессе сорбции диэлектрическая проницаемость возрастает пропорционально количеству поглощенной воды. После прокаливании диэлектричес-



Таблица 14

Состояние молекулярного сита	Молекулярное сито	Емкость ячейки	
		по конденсационному методу, пФ	по методу отклонения, мкА
Свежепрокаленное	Молфилит 40 КХ	17,8	24
Прокаленное за 1 мес до испытаний	Молфилит 40 КХ	18,8	45
Прокаленное за 10 мес до испытаний	Молфилит 40 КХ	19,5	63
Хранилось на воздухе	Молфилит 40 КХ	23,8	86
Непрокаленное, в заводской упаковке	Молфилит 40 КХ	25,7	100
Свежевосстановленное при 360°C	Клиносорб-4	19,0	—
Свежевосстановленное при 200°C	Клиносорб-4	19,5	—
Восстановленное, хранилось в стеклянной посуде	Клиносорб-4	20,5	—
Хранилось на воздухе	Клиносорб-4	22,5	—

кая проницаемость истощенного молекулярного сита всегда возвращается к исходному значению.

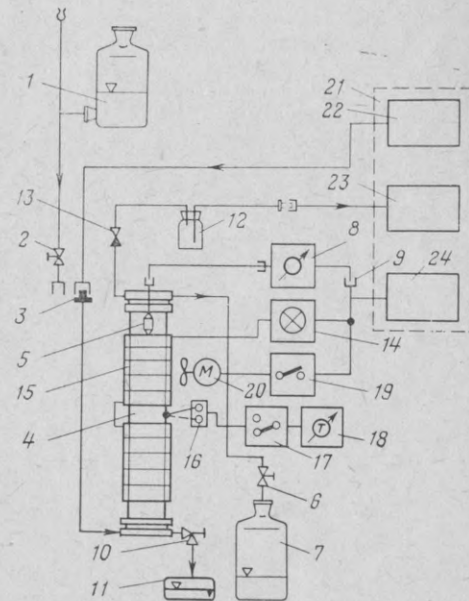
#### в) Дизлосорбер — сорбционная установка, контролируемая диэлектрометром

Установка дизлосорбер используется для осуществления контролируемых сорбционных процессов. Схема установки изображена на рис. 95. Основным узлом устройства является сорбционная колонка, выполненная из двух кислотоупорных стальных трубок, заполненных молекулярным ситом. Колонка снабжена дозатором растворителя, краном, отводами, прибором для контроля и регулирования температуры и др. Колонка может при необходимости заменяться. Ее конструкция позволяет восстанавливать сито без его выемки. Измерительный конденсатор в верхней части колонки образован электродом, утопленным в молекулярном сите, и металлической колонкой. Молекулярное сито (вместе с высушенным растворителем) является диэлектриком, заполняющим конденсатор. Если высушиваемый растворитель, пройдя через сорбент снизу вверх, достигает верха колонки в обезвоженном состоянии, то диэлектрометр, подсоединенный к емкостной измерительной ячейке, устойчиво регистрирует незначительную диэлектрическую проницаемость. Однако когда верха колонки

достигает влажный растворитель (то-есть, когда сорбент истощается), диэлектрическая проницаемость резко возрастает. Это происходит потому, что в растворителе, находящемся в связанном состоянии в молекулярном сите между обкладками конденсатора, и в растворителе, прошедшем через сито, присутствует остаточная вода,

Рис. 95. Дизлосорбер.

1 — дозатор растворителя; 2 — кран дозатора; 3 — ввод для растворителя или для  $N_2$ ; 4 — колонка, заполненная молекулярным ситом; 5 — измерительный конденсатор; 6 — запорный кран; 7 — сборник; 8 — диэлектрометр; 9 — разъем сетевого питания; 10 — сливной кран; 11 — сосуд для слива; 12 — ловушка; 13 — обратный клапан; 14 — переключатель обогрева; 15 — электрообогревательная рубашка; 16 — термоэлемент; 17 — переключатель термоэлемента; 18 — индикатор температуры; 19 — переключатель вентилятора; 20 — вентилятор; 21 — дополнительные устройства; 22 — баллон  $N_2$ ; 23 — вакуумный насос; 24 — сеть 220 В.



На рис. 96 изображена кривая сорбции этилацетата, содержащего 1,84% воды. Сорбция выполнена в дизлосорбере.

Процесс восстановления истощенного сорбента (десорбции связанной воды) также можно контролировать с помощью диэлектрометрии. В этом случае после завершения сорбционного цикла из колонки промыванием заряда в вакууме азотом (возможно, с легким подогревом), причем сначала удаляется растворитель. Затем электронагревателем сорбент нагревается до температуры, необходимой для десорбции (температура сорбента измеряется датчиком). На рис. 97 приведена термодиэлектрическая зависимость 2, снятая диэлектрометрическим методом; нижняя контрольная кривая 1 получена в процессе нагрева регенерированного молекулярного сита. Десорбция считается завершенной, когда кривые 1 и 2

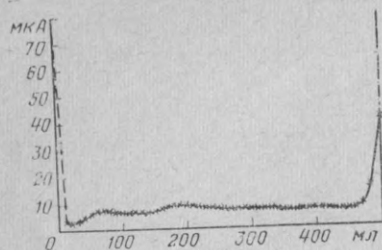


Рис. 96. Изменения диэлектрической проницаемости при обезвоживании этилацетата.

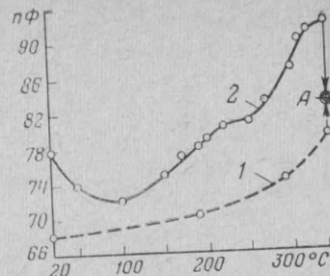


Рис. 97. Термодиэлектрические характеристики.  
— — — — — после десорбции;  
— — — — — после сорбции.

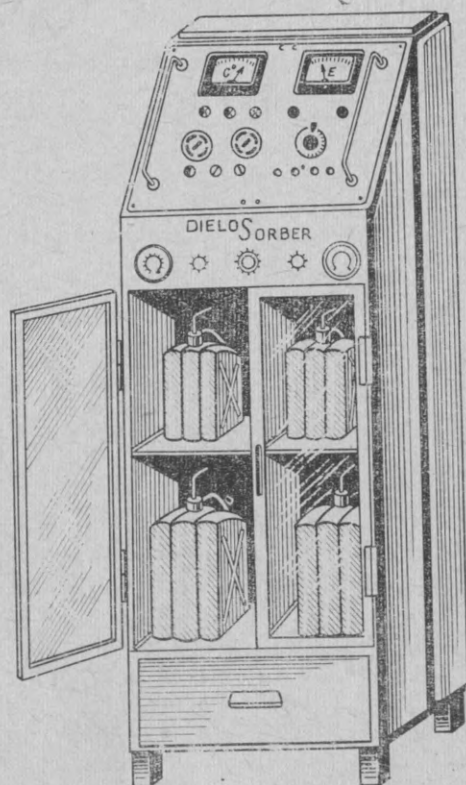


Рис. 98. Диэлосорбер (СЕВИКИ и МЮФЕМ).

наложатся (на рис. 97 точка А). Диэлосорбер оборудован звуковой сигнализацией, включающейся как по окончании процесса сорбции, так и по окончании процесса десорбции.

Лабораторный диэлосорбер (рис. 98) и промышленный диэлосорбер рассчитаны на использование широкого круга сорбентов. Однако основными областями применения этих установок являются осушка растворителей и газов.

## 28. Осушка

### а) Осушка жидкостей

В предыдущей главе уже шла речь о диэлектрометрическом контроле процесса осушки растворителей с помощью молекулярного сита. Были рассмотрены статические и динамические режимы обезвоживания. Дополнительно следует отметить, что диэлектрометрический контроль может применяться и в случае использования других видов осушки, в том числе при обезвоживании смеси диоксан — ацетон хлористым кальцием. Эме, используя диэлектрометр типа 600 RL, установил, что при наличии хлористого кальция для полного обезвоживания смеси достаточно произвести встряхивание в течение 2,5 мин [Л. 190].

### б) Осушка газов с помощью молекулярного сита

Молекулярные сита широко применяются для осушки газов, поскольку они обладают преимуществами по сравнению с традиционными средствами осушки. Однако наряду с этим молекулярные сита обладают и одним недостатком: определить визуально, является ли сито (например, из силикагеля) активным или оно уже истощилось, невозможно. Это представляет недостаток и с точки зрения промышленного использования, так как способы измерения содержания влаги в газе, как правило, сложны и дороги. Поэтому осушка газов с помощью молекулярных сит, так же как и процедура регенерации молекулярных сит, осуществляются обычно без всякого контроля активности.

Б. Надь и Варга разработали способ контроля процесса осушки газа, устраняющий указанные недостатки. Способ предусматривает измерение диэлектрической

проницаемости и диэлектрических потерь молекулярного сита (а не контроль изменений содержания воды в осушенном газе). Молекулярное сито можно считать диэлектриком, потери которого в зависимости от содержания воды изменяются в широких пределах. Действие

адсорбированной из газа воды на диэлектрическую проницаемость молекулярного сита изучалось с помощью емко-

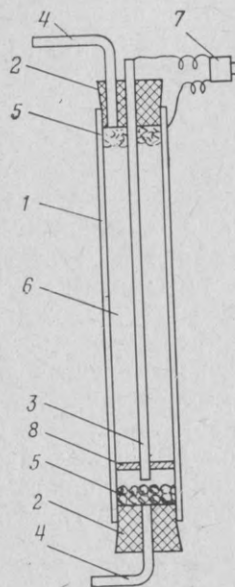
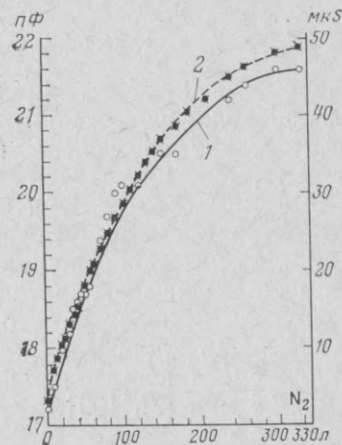


Рис. 99. Емкостная измерительная ячейка с молекулярным ситом.

1 — наружная обкладка (металлическая трубка); 2 — изоляторы; 3 — внутренняя обкладка (металлический стержень); 4 — ввод и вывод газа; 5 — вата; 6 — заряд молекулярного сита; 7 — выводы для присоединения к диэлектromетру; 8 — изоляционная прокладка.

Рис. 100. Кривые насыщения диэлектрической проницаемости для процесса осушивания азота (прибор Молфилит КХ 40).



стной измерительной ячейки, изображенной на рис. 99. Через молекулярное сито массой 20—30 г, находящееся в ячейке, пропусклся влажный газ. В результате адсорбции влаги диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери молекулярного сита увеличивались. Из-за изменения диэлектрической проницаемости молекулярного сита возрастала емкость ячейки, измерявшаяся диэлектromетром. На рис. 100 приведены гра-

фики изменения емкости (кривая 1) и сопротивления потерь ячейки (кривая 2) с молекулярным ситом Молфилит КХ40 (Будапештский химический комбинат) в функции количества осушенного азота. С ростом количества осушенного азота емкость стремится к установившемуся значению.

Наряду с упомянутой ячейкой для осушки газа используется и колонка с измерительным конденсатором, применяемая в диэлосорбере. Подключенный к колонке диэлектromетр соединяется также со входом регулирующего устройства, закрывающего электромагнитный пневмоклапан при истощении молекулярного сита. Сигнал на закрывание клапана формируется в момент, когда диэлектрическая проницаемость достигает заранее установленного значения.

#### ГЛАВА СЕДЬМАЯ

#### КОНТРОЛЬ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

[Л. 190, 192, 331]

В результате химического взаимодействия обычно изменяется диэлектрическая проницаемость реакционной смеси. По этой причине значительное число реакций органической химии может контролироваться методами диэлектromетрии. Более того, проводя измерения диэлектрической проницаемости, оказывается возможным исследовать кинетику реакций.

В области контроля химических реакций первые заслуживающие внимания результаты были получены в 1941 г. Тамамуши и Акияма [Л. 317] исследовали цис-транс-преобразования дихлорэтилена под действием парамагнитных веществ. Галоген [Л. 109] диэлектromетрическим методом изучал скорость реакции декарбосилирования. Глубрехт и Ниманн [Л. 96], подвергая органические вещества действию рентгеновских лучей, контролировали происходившие в них изменения диэлектromетрическим методом. При облучении *p*-хлорбензола диэлектрическая проницаемость возрастала, что приписывается образованию *o*- и *m*-хлорбензола. Хеллвеге и Лангбейн [Л. 113] диэлектromетрическим методом исследовали термическое разложение полиэтилентерефталата в диапазоне 20—320 °С. При продолжительном нагреве до температуры, близкой к точке плавления, диэлектрические потери увеличивались. Это объяснялось



присутствием химических соединений, образующихся при термическом разложении указанного вещества. Диэлектрометрическим методом авторы [Л. 113] контролировали изменение скорости кристаллизации. Целлинская [Л. 39] использовала диэлектрометрический метод для контроля процесса окиссинтеза, определяя в углеводородах содержание спиртов с числом атомов углерода более  $C_7—C_9$ .

Почти три десятилетия тому назад применение диэлектрометрического метода контроля реакций позволило получить очень много полезных сведений. Наиболее ценным в этом методе контроля реакций является его непрерывность.

## 29. Непрерывный контроль реакций (условия, типы, характеристика)

[Л. 190]

Для осуществления непрерывного диэлектрического контроля необходимо, чтобы в самой реакционной камере или в примыкающем к ней сборнике при протекании химической реакции были обеспечены требуемые условия измерений: постоянство температуры, надлежащее заполнение диэлектриком объема между обкладками конденсатора, достаточные изменения диэлектрической проницаемости реакционной смеси. Непрерывный контроль реакций невозможен без надежных измерительных ячеек. Измерительная ячейка продолжительное время соприкасается с химическими продуктами и может корродировать. По этой причине целесообразно применять бесконтактные ячейки. Важнейшим условием непрерывного контроля реакций является возможность коррекции нуля измерительного прибора, так как при длительных процессах (часы и даже дни) подстройка нуля почти всегда необходима. Непрерывный контроль реакций позволяет изучать действие катализаторов, ускорителей, антиоксидантов, выяснять влияние внешних физических воздействий (температуры, света, ультразвука и др.). Диэлектрометрический контроль частично распространяется на реакции газ — жидкость и жидкость — жидкость. Особые технические трудности вызывает контроль реакций полимеризации. Эти реакции сопровождаются зачастую изменением консистенции, вследствие чего взятие проб невозможно. В этих случаях восстановление

ячейки часто представляет неразрешимую задачу. Для решения проблемы необходимо применять специальные реакционные сосуды и измерительные ячейки.

### а) Реакции между газом и жидкостью

Сюда относятся в первую очередь реакции хлорирования, сульфохлорирования и окисления. Методом диэлектрометрии Михаель [Л. 168] контролировал самоокисление лакового масла, Гоффманн и Тюмлер — реакцию хлорирования. Бартель и Штейнманн [Л. 17], Петри и Видорн [Л. 265], Вольф, Мюнстер и Сарферт [Л. 341] исследовали образование  $\gamma$ -изомеров, появляющихся в процессе хлорирования бензола. Вольц и Ригг [Л. 332] изучали самоокисление этилсорбата. Эме [Л. 207] исследовал реакцию самоокисления алифатических альдегидов, контролируя ее в функции времени до момента получения кислоты. В результате исследований установлено, что уксусный альдегид, подвергаемый действию света, в течение 82 суток окисляется полностью, превращаясь в кислоту. Эме [Л. 221] изучал каталитическое окисление циклогексанола и реакции самоокисления терпентинного и смазочных масел [Л. 22, 230].

Диэлектрометрический контроль реакций газ — жидкость в лабораторных условиях упрощается, если использовать специальный реакционный сосуд, изображенный на рис. 101. Этот сосуд имеет стеклянный фильтр, через который снизу при открытом кране поступает газ. Вверху имеется насадка, снабженная обратным холодильником и измерительным зондом. В реакционную камеру параллельно стеклянно-платиновому зонду входит закрытая

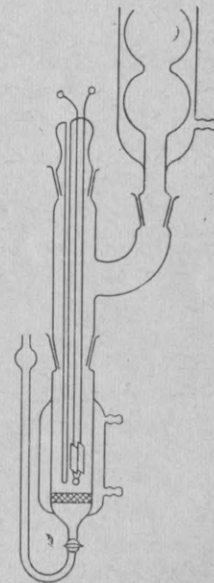


Рис. 101. Реакционный сосуд для систем газ — жидкость с зондом для измерения диэлектрической проницаемости.

тонкостенная стеклянная трубка, в которую вмонтирован датчик температуры. На практике реакционный сосуд проверен только при работе в условиях термостатирования.

**Хлорирование, сульфохлорирование** [Л. 17, 192, 233]. При реакциях газ — жидкость в начале процесса хлорирования и сульфохлорирования диэлектрическая проницаемость увеличивается, поскольку возрастает поляризация веществ, участвующих в реакции. При введении нескольких галогенов наблюдается следующая закономерность: чем симметричнее образуемая молекула, тем

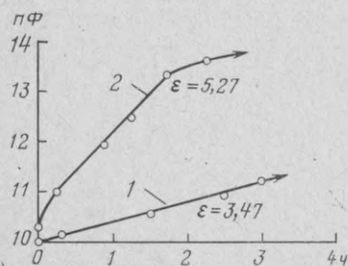


Рис. 102. Диэлектрометрический контроль хлорирования бензола.

1 — без катализатора; 2 — с катализатором в виде железного порошка.

меньше ее диэлектрическая проницаемость. Контроль хлорирования керосина не вызывает трудностей, так как диэлектрическая проницаемость керосина 1,92, а хлорированного продукта 2,65. На рис. 102 приведены временные зависимости емкости ячейки, полученные при хлорировании бензола в присутствии Fe в качестве катализатора. График позволяет выяснить влияние катализатора на процесс хлорирования. Значения диэлектрической проницаемости продуктов, полученных при хлорировании бензола;

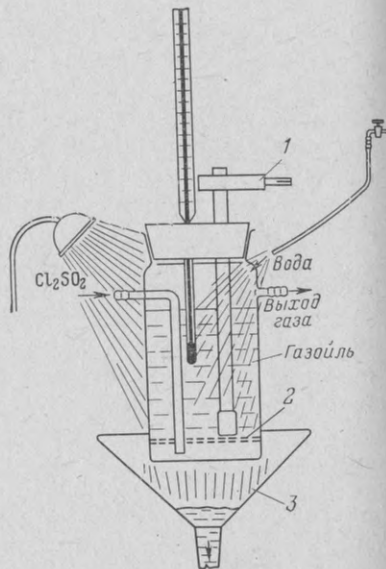
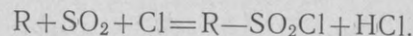


Рис. 103. Установка для диэлектрометрического контроля сульфохлорирования газойля.

1 — зонд из кислотоупорной стали и тефлона; 2 — фильтр; 3 — воронка для отвода охлаждающей воды.

Вещество	Cl	Cl	Cl	Cl
ε (58°С)	2,22	4,98	7,00	2,62

Схема установки сульфохлорирования газойля показана на рис. 103. Процесс ведется при температуре 30°С в присутствии светового катализатора. Уравнение реакции имеет вид:



Установка нуля в начале реакции осуществляется с помощью газойля. Зависимость между коэффициентом омыления и диэлектрической проницаемостью сульфохлорированного газойля представлена на рис. 104.

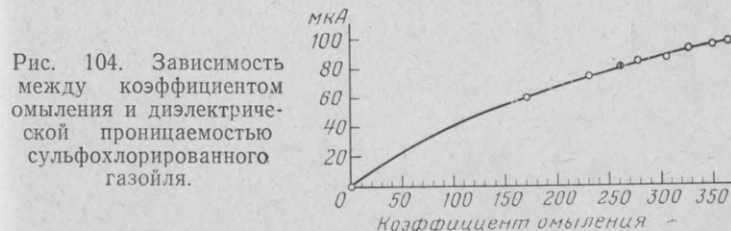


Рис. 104. Зависимость между коэффициентом омыления и диэлектрической проницаемостью сульфохлорированного газойля.

**Окисление.** Процесс окисления воздухом или кислородом может контролироваться диэлектрическим методом непрерывно. В процессе окисления диэлектрическая проницаемость может как увеличиваться, так и уменьшаться. Уменьшение диэлектрической проницаемости наблюдается при окислении карбонильной группы до карбоксильной, а увеличение — при образовании в молекуле в результате окисления новой полярной группы.

На рис. 105 приведена структурная схема автоматической лабораторной окислительной установки с диэлектрометрическим управлением. Установка использована для окисления пропionalдегида до пропановой кислоты [Л. 192]. В реакционный сосуд, содержащий пропionalдегид, из баллона поступает кислород. Он проходит через пневматический клапан, буферную ем-



Рис. 105. Автоматическая лабораторная окислительная установка с диэлектрометрическим управлением.

1 — реакционный сосуд; 2 — измерительный зонд; 3 — ультратермостат; 4 — универсальный диэлектрометр; 5 — пневматический клапан; 6 — выпрямитель; 7 — регулятор; 8 — стабилизатор; 9 — предохранительный сосуд; 10 — сосуд с серной кислотой; 11 — трубка для ввода газа; 12 — кислородный баллон.

кость и сосуд, заполненный серной кислотой. В процессе окисления пропиональдегид с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 18,5$  постепенно окисляется до пропионовой кислоты с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 3,15$ .

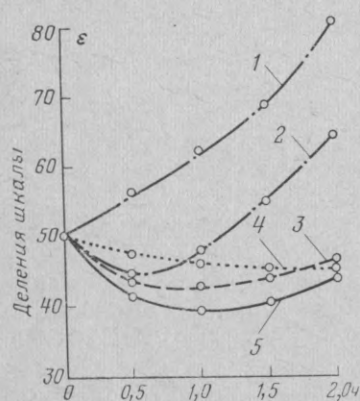


Рис. 106. Диэлектрометрический контроль окисления льняного масла в присутствии кобальтнафтената и антиоксиданта Niflex D.

1 — 1% кобальтнафтената; 2 — 1% кобальтнафтената + 0,25% Niflex D; 3 — 1% кобальтнафтената + 1% Niflex D; 4 — чистое льняное масло; 5 — 1% кобальтнафтената + 0,5% Niflex D.

Непрерывный контроль реакции осуществляется измерительным зондом из кислотоупорной стали и тефлона. Разбаланс с выхода универсального диэлектрометра подается на регулятор, который управляет пневматическим клапаном через выпрямитель. Шкала регулятора откалибрована в процентах пропионовой кислоты. Клапан закрывается при заданном проценте пропионовой кислоты, которому соответствует известное значение диэлектрической проницаемости. Закрывание клапана автоматически прекращает процесс окисления [Л. 190].

При диэлектрометрических исследованиях действия антиоксиданта используется льняное масло; окисление, происходящее под действием воздушной продувки через горячее льняное масло, вызывает вполне ощутимые изменения диэлектрической проницаемости. На рис. 106 изображено семейство временных зависимостей диэлектрической проницаемости при окислении льняного масла в присутствии различных ингредиентов. По оси абсцисс отложено время продувки. Из графика видно, что в присутствии 1% кобальтнафтената окисление происходит наиболее интенсивно и после двухчасовой воздушной продувки диэлектрическая проницаемость достигает очень большого значения. Ускоряющее действие кобальтнафтената частично компенсируется добавкой 0,25% антиоксиданта Niflex D, а в присутствии 0,5% этого антиоксиданта обеспечивается полная компенсация: в конце двухчасовой воздушной продувки измеряемая диэлектрическая проницаемость уменьшается до значения, меньшего начального. Дальнейшее увеличение количества антиоксиданта существенно не изменяет характер зависимости. Метод можно использовать и для определения содержания антиоксиданта по значению диэлектрической проницаемости, зафиксированному в конце двухчасовой воздушной продувки (с помощью калибровочной кривой).

Для подобных исследований пригодно и терпентинное масло [Л. 231]. При контроле реакций газ — жидкость следует добиваться постоянства скорости течения газа, поскольку сильные колебания скорости являются источником погрешности при диэлектрометрических измерениях.

#### 6) Реакции жидкость — жидкость, жидкость — твердое вещество

Диэлектрометрический контроль реакций жидкость — жидкость впервые использовался Эме, исследовавшим реакции этерификации [Л. 198] и определившим константы скорости этих реакций. Вслед за этим Акстманн [Л. 10] осуществил контроль этерификации этилового спирта с помощью ангидрида уксусной кислоты в тетрагидрофуране, представляющем индифферентный растворитель. Хилпе и Мауберг [Л. 114] использовали диэлектрометрический метод для исследования глицеринового алколиза льняного масла. Флом и Эльвинг [Л. 82]



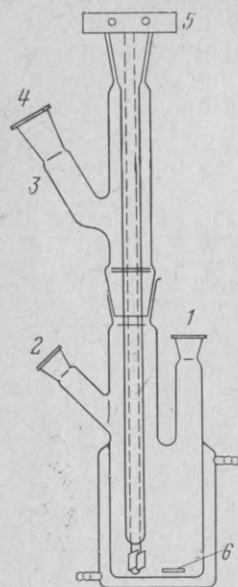


Рис. 107. Реакционный сосуд с измерительным зондом для реакций жидкость — жидкость.

1 — шлиф для присоединения термометра; 2 — шлиф для дозатора реагента; 3 — насадка; 4 — шлиф обратного холодильника; 5 — стеклянно-платиновый измерительный конденсатор с текстильно-бакелитовой опорой; 6 — мешалка.

применили высокочастотный генератор для измерения скорости реакции этерификации. Быстродействующие регистрирующие устройства позволяют контролировать ход реакций, время протекания которых составляет всего несколько секунд.

Непрерывный диэлектрометрический контроль химических реакций в лабораторных условиях облегчается применением специальных реакционных сосудов. На рис. 107 изображена установка со шлифами для присоединения термометра, дозирования реагента и для обратного холодильника.

У-образная насадка, соединенная с термостатирующим устройством, позволяет присоединить стеклянно-платиновый конденсаторный зонд.

**Гидролиз.** Классическими аналитическими методами гидролиз ангидрида, например ангидрида уксусной кислоты, контролировать чрезвычайно сложно. Диэлектрометрический контроль процесса можно осуществить стеклянно-платиновым измерительным зондом, добавляя к ангидриду уксусной кислоты воду в стехиометрической пропорции. Как видно из рис. 108, диэлектрическая проницаемость ангидрида уксусной кислоты (линия 1) даже через 5 сут остается больше диэлектрической проницаемости уксусной кислоты (линия 2). Согласно данным Карла Фишера [Л. 185] в ангидриде к этому моменту содержится 1,45% воды.

**Конденсация.** При некоторых химических реакциях непосредственное измерение диэлектрической проницаемости реакционной смеси неосуществимо или связано с существенными трудностями. В этом случае информация о протекании химической реакции может быть получена путем непрерывного измерения диэлектрической проницаемости продукта, удаляемого из реакционной смеси. В процессе получения антиоксиданта Niflex D (рис. 109)

происходит конденсационная реакция фенолидина с ацетоном. К фенолидину добавляют иод и ацетон через капельную воронку, поддерживая при этом температуру реакционной смеси в пределах 180—200°C. Вода из ультратермостата через холодильник Либиха поступает при температуре 80°C. Из реакционной смеси через змеевиковый холодильник удаляется водная ацетоновая смесь. Изменение содержания воды в смеси происходит за счет изменения содержания воды в конденсаторе, что фиксируется измерительной ячейкой. По изменениям диэлектрической проницаемости водной ацетоновой смеси судят о ходе реакции. После завершения реакции содержание воды в ацетоне, удаляемом из реакционной смеси, снижается до минимума [Л. 192].

**Димеризация.** Зачастую при непрерывном контроле реакций увеличение диэлектрической проницаемости в результате химических превращений частично или полностью компенсируется уменьшением диэлектрической проницаемости в результате повышения температуры смеси. Поскольку поддержание постоянной температуры реакционной смеси представляется задачей неразрешимой, возможности применения диэлектрометрии оказы-

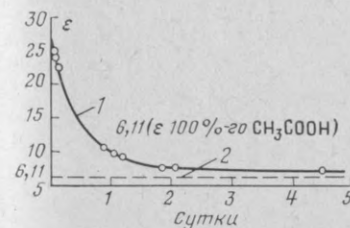


Рис. 108. Диэлектрометрический контроль гидролиза ангидрида уксусной кислоты при комнатной температуре.

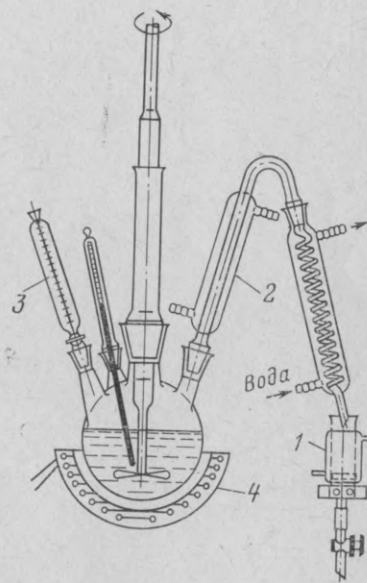


Рис. 109. Установка для непрерывного контроля процесса получения антиоксиданта Niflex D в лабораторных условиях.

1 — измерительная ячейка; 2 — холодильник Либиха; 3 — капельная воронка; 4 — подогреватель.

ваются в этих условиях ограниченными. Вполне приемлемым в подобных случаях оказывается способ контроля, являющийся переходным от непрерывного к периодическому. Преимущество этого способа состоит в том, что его применение не связано с постоянным уменьшением количества реакционной смеси из-за отбора проб. В ходе реакции незначительная часть реакционной смеси попадает в термостатированную измерительную ячейку, находящуюся над соединенной с ней

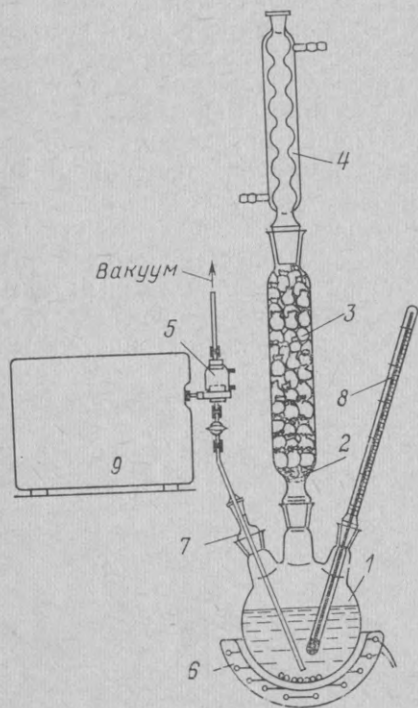
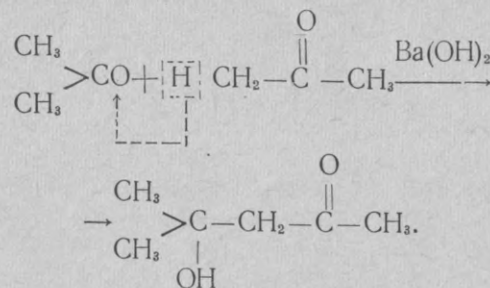


Рис. 110. Установка с диэлектromетрическим контролем процесса получения диацетонового спирта.

1 — колба; 2 — стеклянная трубка со шлифом и стекловатой; 3 — катализатор Ba(OH)<sub>2</sub>; 4 — шариковый холодильник; 5 — измерительная ячейка; 6 — электроподогреватель; 7 — отсосная трубка; 8 — термометр со шлифом; 9 — универсальный диэлектromетр.

реакционной камерой. По окончании диэлектromетрических измерений, произведенных после установления температуры, эта часть реакционной смеси возвращается в реакционную камеру [Л. 192]. Подобная методика применима, в частности, для контроля процесса получения диацетонового спирта (рис. 110). Под действием Ba(OH)<sub>2</sub> ацетон димеризуется, в результате чего образ

проницаемостью ( $\epsilon=24,1$ ). Реакция протекает по следующему уравнению:



Реакция идет очень медленно и длится несколько суток.

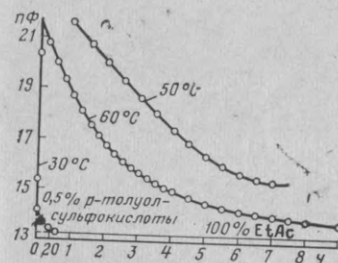


Рис. 111. Контроль процесса этерификации этилового спирта при различных температурах.

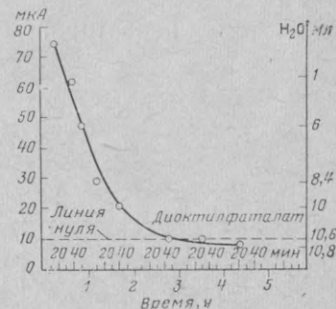


Рис. 112. Контроль процесса получения диоктилфталата по диэлектрической проницаемости.

**Этерификация.** Диэлектрическая проницаемость спиртов, по сравнению с эфирами довольно высока. На рис. 111 приведены графики получения в ходе диэлектromетрического контроля реакций этерификации при различных температурах [Л. 185]. Как видно из графика, *p*-толуолсульфокислота уменьшает время протекания многочасовой реакции этерификации до 20 мин (при 30°C).

Если октиловый спирт этерифицировать ангидридом фталевой кислоты (в присутствии катализатора TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + NaOH), температура изменится приблизительно на 70°C. Контроль этой реакции осуществим только описанным выше методом, используемым при получении

диацетонowego спирта. В ходе реакции этерификации ячейку целесообразно термостатировать при температуре 55°C. На нулевом триммере фиксируют значение емкости, которое ячейка, заполненная диоктилфталатом, имела при 55°C. Как видно из рис. 112, для достижения этой уставки реакционной смеси требуется приблизительно 4,5 ч.

### в) Реакции, сопровождающиеся изменением консистенции (полимеризация, пространственное структурирование)

[Л. 30, 157, 195с, 295]

При диэлектрометрическом контроле химических реакций, сопровождающихся изменением консистенции (полимеризация, структурирование), возникают трудности удаления конечного продукта реакции из измерительного конденсатора.

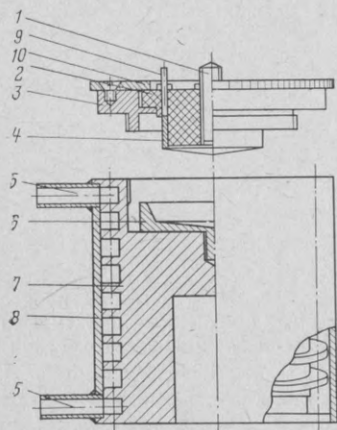


Рис. 113. Конденсаторная ячейка из кислотоупорной стали и тефлона для контроля процесса структурирования.

1 — горячая обкладка; 2 — тефлоновая изоляция; 3 — крышка с резьбой; 4 — охрannое кольцо; 5 — ввод для присоединения термостата; 6 — холодная обкладка; 7 — медная чушка; 8 — медная рубашка; 9 — экран; 10 — рифленая металлическая плита.

тую форму и наполняется жидким исследуемым веществом. Обкладка погружена в диэлектрик. Толщина слоя вещества между двумя обкладками составляет

1,2 мм. Положительное качество ячейки состоит в том, что после отверждения (например смолы) она может разбираться, и таким образом, пригодна для выполнения серийных исследований. Ячейка термостатируется. Для одного исследования достаточно около 1—1,5 г вещества. Винтовая тефлоновая крышка, закрывающая ячейку, обеспечивает ее термоизоляцию и одновременно несет обкладку.

Кривые (рис. 114) получены в ходе диэлектрометрического контроля процесса отверждения диглицидэфирного эпоксисоединения в присутствии диэтилентриаминa на частоте 3 МГц при различных температурах. Диэлектрометрический контроль процесса структурирования позволяет определить оптимальный температурный режим этого процесса и пропорции ингредиентов [Л. 195с].

В процессе полимеризации полистирола (рис. 115) значение диэлектрической проницаемости стабилизируется при переходе исследуемого вещества в твердое состояние.

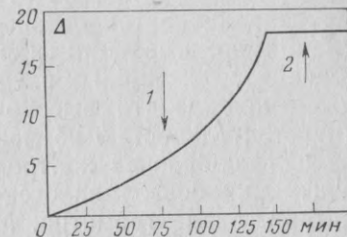


Рис. 115. Зависимость между диэлектрической проницаемостью и временем в случае полимеризации стирола при 20°C.

1 — переход в вязкое состояние; 2 — переход в твердое состояние.

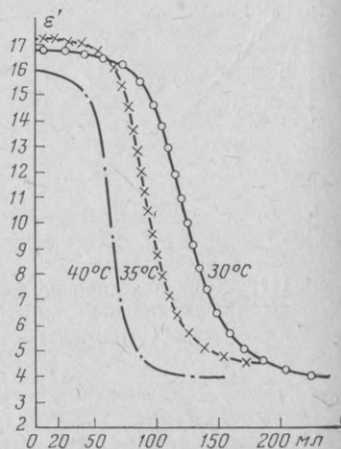


Рис. 114. Контроль пространственного структурирования диглицидэфира в присутствии диэтилентриаминa при различных температурах.

В измерительной ячейке, показанной на рис. 113, обкладка имеет тарельчатую форму и наполняется жидким исследуемым веществом.

### 30. Периодический контроль реакций

Для ряда химических реакций непрерывный диэлектрометрический контроль невозможен и остается воспользоваться периодическим взятием проб. Среди причин, препятствующих проведению непрерывного контроля, следует выделить технические трудности, а также непригодность химических продуктов из-за многокомпонентности системы, значительной электропроводности, малого значения разности диэлектрических проницаемостей исходного вещества и конечного продукта. Иногда периодический контроль применяют в качестве временной меры, хотя условия допускают проведение непрерывного контроля. Периодический контроль реакций, выполняемый методом взятий проб, имеет две разновидности. Характерная черта первой — о ходе реакции

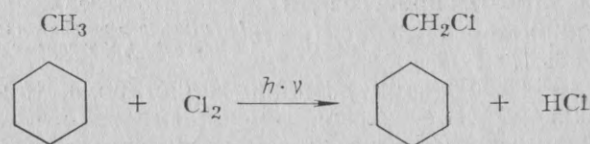


судят непосредственно по результатам диэлектрических измерений необработанной пробы. Во втором случае до начала диэлектрических измерений пробу, взятую из реакционной смеси, подвергают обработке.

#### а) Контроль реакций без предварительной обработки пробы

При протекании некоторых химических реакций изменение диэлектрической проницаемости незначительно (например, в реакции гидрогенизации бензола до циклогексана). В подобных случаях к диэлектromетру необходимо подключать высокочувствительный гальванометр (чувствительностью не менее  $10^{-8}$  А). Изменения состава целесообразней контролировать по зависимости концентрации бензолциклогексана — деления шкалы индикатора диэлектromетра. Метод проверен на практике только в условиях периодического контроля [Л. 192].

Хлорирование толуола до бензилхлорида при использовании света в качестве катализатора протекает в соответствии с уравнением



Если хлорирование ведется правильно, то количество хлортолуола и хлорбензилхлоридов не превышает 1% и процесс хлорирования может контролироваться диэлектromетрическим методом (диэлектрическая проницае-

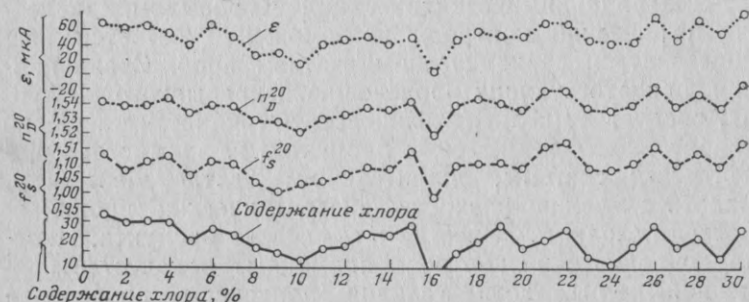


Рис. 116. Сравнение изменений общего процентного содержания хлора  $n_D^{20}$ ,  $f_s^{20}$  и диэлектрической проницаемости (мкА) при получении бензилхлорида.

мость толуола 2,37, бензилхлорида 6,80). Сопоставление изменений диэлектрической проницаемости для двух производственных потоков с общим процентным содержанием хлора, а также с величинами  $f_s^{20}$  и  $n_D^{20}$  приведено на рис. 116.

Реакцию можно контролировать с помощью лабораторных и промышленных диэлектromетров по кривой диэлектрической проницаемости смеси толуол—бензилхлорид (рис. 117). Диэлектromетрический метод контроля применим и в присутствии HCl. В случае применения лабораторного прибора установка нуля производится по толуолу, а при пользовании промышленным диэлектromетром — по толуоловой смеси, содержащей 20% бензилхлорида. Для измерений целесообразно применять бесконтактную емкостную ячейку, так как ячейка из кислотоупорной стали уже после двухнедельной эксплуатации выходит из строя.

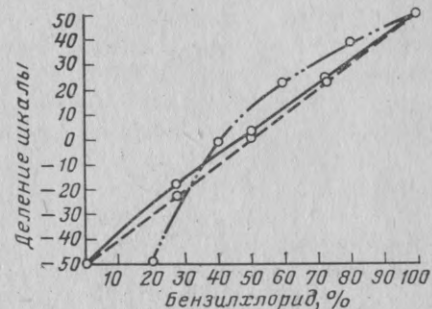


Рис. 117. Диэлектрическая проницаемость смеси толуол—бензилхлорид. — обработанная пара HCl; — необработанная пара HCl; — исследованная на промышленном диэлектromетре.

Хлорируя ацетилен, можно получить производные этана и этилена, а затем из полученных хлорированных соединений (поочередно применяя дегидрогалогенирование и галогенизацию или дегалогенирование и дегидрогенизацию) и другие продукты. На диаграмме, приведенной на рис. 118, даны значения диэлектрической проницаемости продуктов, полученных из ацетилена указанным способом. В данном случае применение периодического метода контроля реакций оправдано ввиду незначительной разности диэлектрических проницаемостей. При дегидрогалогенировании тетрахлорэтана образуется трихлорэтилен. Контроль этого процесса может осуществляться по кривой диэлектрической проницаемости смеси трихлорэтилен—тетрахлорэтан. Образование пентахлорэтана при хлорировании трихлорэтилена удастся контролировать в измерительной ячейке с основной емкостью 50 пФ по кривой ди-

электрической проницаемости смеси пентахлорэтан — трихлорэтилен. Каталитическая дегидрогенизация тетра-хлорэтана до тетрахлорэтилена (производство пер-хлорэтилена) контролируется по кривой диэлектриче-

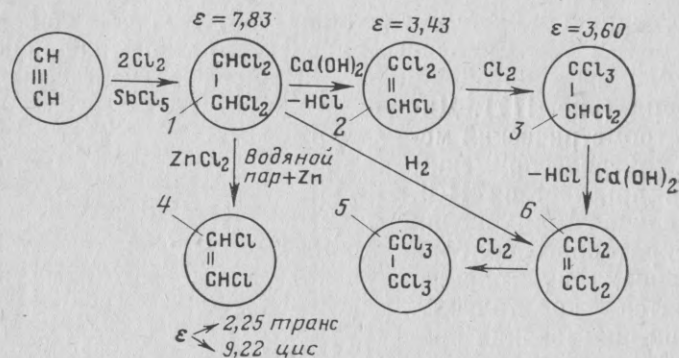


Рис. 118. Реакция получения производных полигалогена из ацетилена и их диэлектрическая проницаемость.

1 — тетрахлорэтан; 2 — трихлорэтилен; 3 — пентахлорэтан; 4 — дихлорэтилен; 5 — гексахлорэтан; 6 — тетрахлорэтилен.

ской проницаемости смеси тетрахлорэтан — тетрахлорэтилен [Л. 190]. Значительная разница между значениями диэлектрической проницаемости цис-дихлорэтилена и транс-дихлорэтилена позволяет исследовать диэлектрометрическим методом соотношение этих изомеров.

В Венгрии диэлектрометрический метод периодического контроля реакций впервые был использован при промышленном производстве ангидрида уксусной кислоты. Ход реакции ацилирования в этой промышленной установке контролировался диэлектрометрически путем

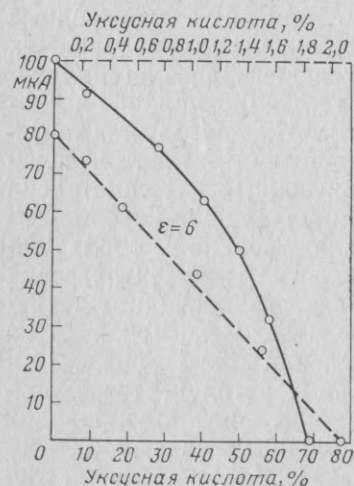


Рис. 119. Диэлектрическая проницаемость смеси уксусная кислота — ангидрид уксусной кислоты.

--- 0—2% уксусной кислоты.  
— 0—70% уксусной кислоты.

анализа смеси ангидрида уксусной кислоты и ледяной уксусной кислоты, полученной после дистилляции продукта ацилирования уксусной кислоты. Для производственного контроля наиболее важны две области концентрации: от 0 до 2% и от 0 до 70% содержания уксусной кислоты в ангидриде уксусной кислоты. Производственный контроль в указанных диапазонах осуществлялся по кривым диэлектрической проницаемости двойной смеси (рис. 119). Поскольку диэлектрическая проницаемость уксусной кислоты составляет 6,17, а ангидрида уксусной кислоты 22,2, нуль промышленного диэлектрометра выставляется с помощью смесей, имеющих большее содержание уксусной кислоты и как следствие меньшую диэлектрическую проницаемость. Проверка на втором конце рабочего диапазона осуществляется с помощью ангидрида уксусной кислоты, обладающего большей диэлектрической проницаемостью.

В случае тройных смесей контроль реакций целесообразно осуществлять по методу треугольной диаграммы. Применения треугольной диаграммы для контроля основных реакций этерификации и гидрогенизации обобщены в табл. 12.

## 6) Контроль реакций с предварительной обработкой пробы

Использованию прямого диэлектрометрического контроля реакций в ряде случаев препятствует высокая электропроводность смесей. В подобных ситуациях смеси следует подвергать предварительной обработке (удалять ионы, обезвоживать, уменьшать число компонентов и др.). При контроле реакции эпоксидации перед диэлектрометрическим анализом смесь сначала необходимо обескислить водной экстракцией и осушить. Для контроля реакции можно использовать зависимость диэлектрической проницаемости от времени [Л. 190]. Присутствие воды затрудняет диэлектрометрический контроль реакций. Проблема решается путем обработки реакционной смеси с помощью молекулярного сита.

Один из способов предварительной обработки пробы основывается на применении аполлярного растворителя, значительно снижающего электропроводность реакционной смеси. В качестве растворителей рекомендуется применять петролейный эфир, тетрахлорметан и бензол. Сернокислые эфиры жирных спиртов, используемые при

производстве моющих средств, получают путем сульфирования

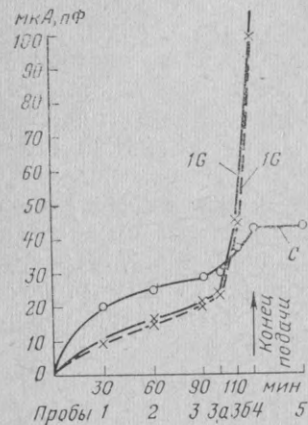
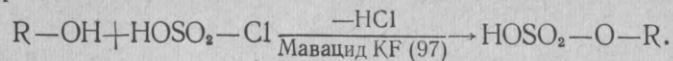


Рис. 120. Сульфохлорирование (PF-8) жирного спирта под действием аполярного растворителя.

Взятые из этой реакционной смеси в равных объемах пробы смешивают с одинаковыми объемами петролейного эфира. Как видно из рис. 120, при измерениях на универсальном диэлектromетре в положении 1G наблюдается скачок проницаемости в конце реакции. В положении C изменения проявляются слабо. Метод дает возможность осуществлять быстрый контроль в процессе производства.

Аналогично может контролироваться и реакция эпексидации.

## ГЛАВА ВОСЬМАЯ

### ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

Методы, основывающиеся на измерении диэлектрических потерь, разработаны недостаточно. Из полученных до сих пор результатов известны, главным образом, исследования примесей в органических растворителях. Трудности применения метода связаны с приготовлением эталонных растворов. Затруднения возникают и при анализах двух- и многокомпонентных систем.

#### 31. Исследование качества и чистоты веществ

Измерения диэлектрических потерь позволяют определять степень чистоты химических веществ [Л. 69, 132, 342]. Этим способом определяется наличие небольших, увеличивающих потери количеств примесей полярного растворителя в неполярном растворителе. Однако

наличие примесей аполярного растворителя в полярном растворителе тем же способом определить невозможно. Более приемлемым в этом случае является измерение диэлектрической проницаемости. Диэлектрические потери водного бензола (0,23%  $H_2O$ ) на 50% больше, чем осушенного бензола, а изменение диэлектрической проницаемости составляет только около 1—2%. [Л. 164]. Такое же положение имеет место и в случае загрязненного водой эфира. В метиловом спирте 1% воды увеличивает коэффициент потерь на 104%, в то время как диэлектрическая проницаемость изменяется только на 1,2%.

Во многих случаях критерием чистоты может служить непосредственно значение  $tg\delta$ , однако о степени загрязнения нередко судят по изменениям диэлектрических потерь от температуры [Л. 12] и частоты. С повышением температуры помимо смещения области дисперсии происходит и диссоциация, которая может значительно увеличить диэлектрические потери. Как видно из рис. 121, диэлектрические потери парафинового масла от температуры не зависят, в то время как диэлектрические потери очищенного минерального масла находятся в сильной зависимости от температуры. Таким образом, по характеру изменения диэлектрических потерь с температурой удается обнаруживать в чистом парафиновом масле следы примесей жирной кислоты [Л. 93, 343]. На анализе зависимостей диэлектрических потерь от температуры основаны методики определения характеристик масел.

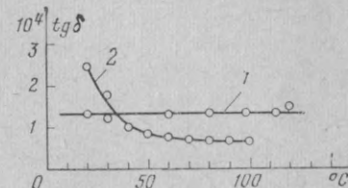


Рис. 121. Зависимость диэлектрических потерь от температуры.

1 — для парафинового масла; 2 — для очищенного минерального масла.

#### 32. Применение метода диэлектрических потерь в области анализа

При анализах двойных систем, как указывалось выше, широко используются формулы смешения, позволяющие определять процентное содержание компонентов. К сожалению, подобных формул применительно к измерениям методом диэлектрических потерь не создано.



В этом плане интересны характеристики двойной смеси изо-амиловый спирт—бензол. Несмотря на то, что изо-амиловый спирт как полярное вещество обладает по сравнению с неполярным бензолом большими диэлектрическими потерями, при смешивании этих двух растворителей потери бензола вначале не изменяются. Только при высокой концентрации изо-амилового спирта диэлектрические потери возрастают. Такое специфическое поведение объясняется эффектами ассоциации [Л. 93, 283, 343].

Путем измерения коэффициента потерь Михайлов и Борисова [Л. 169] определили число карбонильных групп в полиэтилене. При полимеризации этилена под высоким давлением в полиэтилен проникает группа CO. Это происходит в тех случаях, когда в остатке  $N_2$  содержится кислород.

Метод диэлектрических потерь широко используется при исследованиях синтетических материалов, диэлектрические свойства которых при техническом использовании должны удовлетворять определенным требованиям. Несмотря на то, что метод диэлектрических потерь только очень ограниченно используется при исследованиях двойных смесей, контроль процессов дистилляции этим методом для ряда растворителей оказывается более эффективным, чем контроль на основе измерений диэлектрической проницаемости. Окончательная очистка ангидрида уксусной кислоты при контроле методом диэлектрических потерь намного надежнее, чем при контроле по значению диэлектрической проницаемости. Измеряя диэлектрические потери удается изучать процесс увлажнения метанола, находящегося в обычном стеклянном сосуде со шлифами [Л. 211, 241].

Исследованиями методов идентификации пластификаторов пластмасс на основе определения температурных изменений диэлектрических потерь занимались Эллиот, Ионес и Локкарт [Л. 74]. В экспериментах проводилось экстрагирование небольшого количества пластификатора и определялась температурная зависимость потерь в диапазоне  $-50 \div +50^\circ\text{C}$  на частоте 10 МГц.

Ач [Л. 12] в специально сконструированной бесконтактной измерительной ячейке произвел опыты на смесях этанол—бензол, этанол—толуол. Автор, базируясь на измерениях  $\text{tg } \delta$ , определил составы двух- и многокомпонентных смесей. Путем надлежащего выбора из-

мерительной ячейки можно повысить чувствительность примененного в [Л. 12] прибора, обеспечив возможность обнаруживать изменения концентрации на  $3 \cdot 10^{-2}\%$ . Метод может использоваться и для определения концентраций примесей. Зная диэлектрические потери и диэлектрическую проницаемость ячейки, можно вычислить действительные потери исследуемого вещества. Более того, с помощью бесконтактной ячейки по  $\text{tg } \delta$  оказывается возможным определять диэлектрическую проницаемость жидкостей с высокой электропроводностью.

В твердых веществах значительные диэлектрические потери возникают из-за увлажнения пробы. Максимумы  $\text{tg } \delta$  возникают в релаксационной области полярных веществ. Так, для вулканизированных каучуков один из максимумов соответствует дипольному моменту серы (при частотах  $10^6$ — $10^7$  Гц), а другой — наполнителям при частотах 100—1000 Гц.

### 33. Изучение механизмов реакций

#### а) Пространственное структурирование

Многие исследователи успешно применяли метод диэлектрических потерь для изучения процесса структурирования эпоксидных смол [Л. 53, 109а, 195с]. Применение метода для решения задач подобного рода оправдано: измерение диэлектрических потерь дает возможность судить о возникновении и исчезновении полярных групп, а также определять точки образования фаз полимеров. По данным Дельмонте [Л. 53] максимальные значения  $\text{tg } \delta$  совпадают в процессе структурирования со временем гелеобразования. При измерениях на низких частотах имеются минимум и максимум величин  $\text{tg } \delta$ ; с повышением частоты минимум исчезает, а максимум сохраняется. Чем выше частота, тем быстрее появляется максимум. Как видно из рис. 122 максимум потерь при отвер-

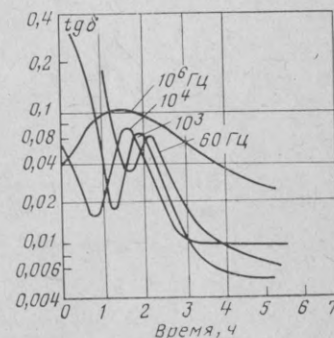


Рис. 122. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от времени реакции для различных частот при пространственном структурировании эпоксидной смолы.

ждении в процессе структурирования смещается в область низких частот. Наблюдаемое в начале реакции уменьшение  $\operatorname{tg} \delta$  можно объяснить уменьшением электропроводности. При дальнейшем течении реакции, помимо носителей зарядов, становятся неподвижными и диполи, прочно связанные с цепочкой смолы. По этой причине основной максимум смещается с высокой частоты ( $10^7$  Гц) в сторону низких частот ( $10^2$  Гц) со скоростью, равной скорости уменьшения электропроводности. По истечении 1,25 ч максимум лежит на частоте  $10^6$  Гц, по истечении 1,5 ч — на частоте  $10^4$  Гц, по истечении 1,75 ч — на частоте  $10^3$  Гц и по истечении 2,15 ч — на частоте 60 Гц. Скорость смещения максимума в область низких частот, таким образом, является мерой, характеризующей скорость протекания процесса структурирования. На основе измерений, проведенных при различных температурах, можно определить энергию активации реакции.

Антонов [Л. 8] и его сотрудники показали, что величина  $\operatorname{tg} \delta$  достаточно хорошо характеризует степень отверждения. Сулима с сотрудниками на практике пользовался измерениями  $\operatorname{tg} \delta$  для оценок степени структурирования смол и слонстых материалов. Исследователи считают вероятным, что максимум  $\operatorname{tg} \delta$  возникает из-за увеличения времени релаксации.

В областях до и после гелеобразования свойства структур удается исследовать физико-механическими и термо-механическими методами. Дополняя эти методы, диэлектрометрия заполняет вакуум в области исследования механизмов гелеобразования. В принципе диэлектрометрические методы обеспечивают контроль процесса отверждения на всех стадиях.

## б) Реакции полимеризации и поликонденсации

Б. Лесняк [Л. 151] произвел сравнение результатов измерений диэлектрических потерь и коэффициента поглощения ультразвука для полиэфирной и фенолформальдегидной смол, установив, что максимумы двух кривых накладываются. Хольцмюллер показал, что при полимеризации смеси метилового эфира акриловой кислоты и стирола максимум потерь зависит от состава смеси.

В процессе поликонденсации, ведущей к образованию высокомолекулярного продукта, с удлинением цепочек связь между полярными группами становится более прочной. Влияние этого процесса на диэлектрические потери иллюстрирует рис. 123. В исходном низкомолекулярном веществе дипольные группы сравнительно свободно связаны с ядром. Поэтому их резонансная частота выше, а это значит, что максимум потерь  $R_2$  приходится на область более высоких частот. С увеличением степени полимеризации подвижность полярных групп снижается, поскольку образуются новые, возможно, более сильные связи между группами молекул и появляются полярные группы с другой резонансной частотой. Возникающий при этом максимум  $R_1$  лежит в области более низких частот. Образование новых полярных частиц зависит от состояния реакции в данный момент. Время перехода от максимума  $\operatorname{tg} \delta$  на высокой частоте  $R_2$  к максимуму  $\operatorname{tg} \delta$  в области низких частот  $R_1$  зависит от скорости реакции [Л. 270]. Следовательно, течение реакции характеризуют изменения  $\operatorname{tg} \delta$  при постоянной частоте  $\nu_M$ . Используя этот эффект, по измерениям  $\operatorname{tg} \delta$  можно осуществлять непрерывный контроль реакции поликонденсации.

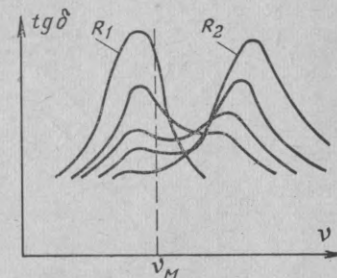


Рис. 123. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты при поликонденсации.

## в) Старение в результате процессов окисления

[Л. 132, 236]

Углеводородные масла, которые используются для изоляции или смазки, подвержены многочисленным химическим изменениям. Среди них прежде всего следует указать на окисление. Эме [Л. 236] обнаружил, что даже свежие углеводородные смазочные масла в диапазоне низких частот обладают дебаевскими потерями, которые возникают за счет действия полярных примесей (рис. 124).

При старении масел критическая частота остается неизменной. Ход процесса старения характеризует толь-

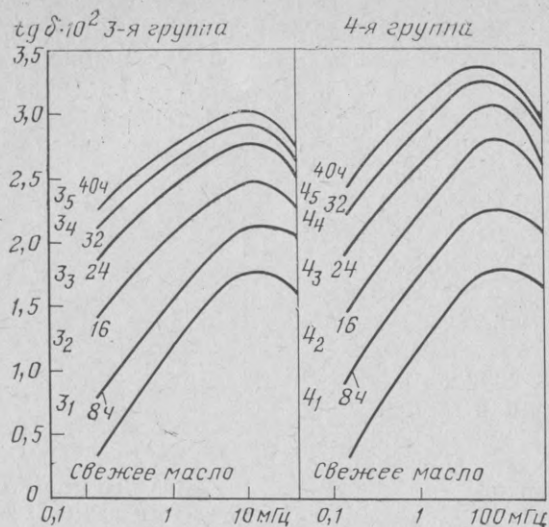


Рис. 124. Изменение  $\text{tg } \delta$  сольвентаффината в процессе старения окислением в присутствии различных примесей.

3<sub>1</sub>—3<sub>5</sub>; 4<sub>1</sub>—4<sub>5</sub> — группы; 8ч—40ч — время старения.

ко увеличивающийся  $\text{tg } \delta$ , что вызывается ростом числа функциональных оксигрупп.

## ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

### ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

#### 34. Производство лаков и синтетических материалов

[Л. 43, 120, 224, 264]

Многообразие применений диэлектрометрии при производстве лаков и синтетических материалов вызвано тем, что по диэлектрическим свойствам веществ можно определять их молекулярный вес, содержание мягчителя, судить о механической подготовке, кристаллизации, термическом распаде, конденсации, пространственном структурировании, влагоемкости и др. Диэлектрические измерения позволяют проводить неразрушающие исследования синтетических материалов, изучать их структурные и технологические характеристики.

Буррель и сотрудники [Л. 30] доказали целесообразность применения диэлектрометрии для изучения реакций полимеризации. Эме [Л. 230] исследовал влияние хлорирования хлорпарафиновых мягчителей на диэлектрическую проницаемость в функции температуры и частоты. Веселовский [Л. 328] изучал свойства стирольных сополимеров, измеряя температурные изменения диэлектрических потерь. Ле Розен [Л. 274] диэлектромет-

Таблица 15

Неполярное вещество (дипольный момент равен нулю)	Полярное вещество (дипольный момент больше нуля)	
Например, полиэтилен	Например, твердый поливинилхлорид	Например, мягкий поливинилхлорид
Нет дипольной ориентации	Диполи заморожены и полярные группы свободно колеблются вокруг вращающихся связей	Дипольная ориентация зависит от концентрации мягчителя
	Микроброуновское движение	Макроброуновское движение
Данные об использовании диэлектрометрии в исследованиях отсутствуют	При достижении температуры замедления происходит переход от макроброуновского движения к микроброуновскому движению	

рическим методом определил содержание воскового масла в растворителе (метилэтилкетон + толуол). Многочисленные литературные данные указывают на возможность диэлектрометрических измерений влажности прессованных порошков. Б. Надь и его сотрудники [Л. 195b] разработали диэлектрометрический метод определения влажности полиамидного клеящего порошка Danafix и целлофана.

Подвижность молекул изучалась путем исследования зависимости комплексной диэлектрической проницаемости от температуры и частоты [Л. 5, 15, 143, 170, 344]. Точно так же, как и увеличение вязкости среды, повышение температуры вследствие роста интенсивности броуновского движения увеличивает силы, препятствующие ориентации диполей (табл. 15).



В случае поливинилхлорида, умягченного трикрезилфосфатом, появление максимума  $\text{tg} \delta$  связано с достижением предельной температуры, при которой микро布朗овское движение отсутствует. Положение этого максимума (рис. 125) зависит от концентрации мягчителя.

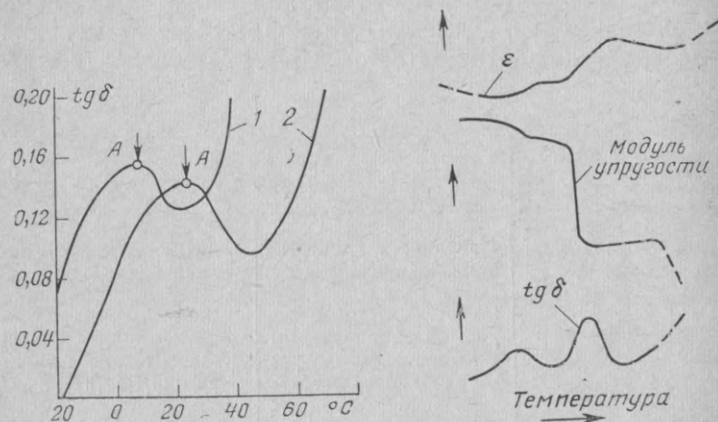


Рис. 125. Появление максимума диэлектрических потерь при достижении точки замерзания (A) для поливинилхлорид—трикрезилфосфата.

1 — смесь 50—50%; 2 — смесь 60—40%.

В общем случае чем выше степень структурирования синтетического материала, тем при более высокой температуре достигается максимум диэлектрических потерь. Эта закономерность наблюдается в полимерах с большим числом атомов углерода. На рис. 126 показаны зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь от модуля упругости и температуры.

Изменение диэлектрических свойств синтетических материалов объясняется в рамках молекулярной теории. При низкой температуре связь между молекулами прочна и влияние электрического поля едва прослеживается. С повышением температуры молекулы начинают увлекаться в движение вслед за силовым полем, материал становится более пластичным, а диэлектрическая проницаемость увеличивается. Ее рост происходит до тех пор, пока тепловое движение не становится доминирующим; начиная с этого момента диэлектрическая проницаемость

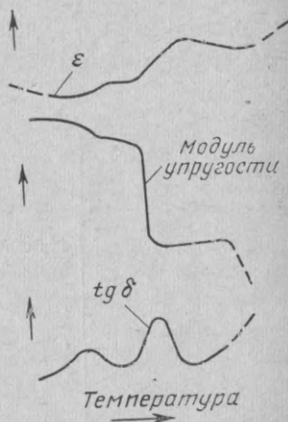


Рис. 126. Температурная зависимость механических и диэлектрических свойств синтетических материалов.

начинает уменьшаться. При повышении температуры могут становиться подвижными новые полярные группы, чем и объясняется существование области с отрицательным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости.

В случае полиметилметакрилата на кривых температурных зависимостей механических и диэлектрических потерь имеются два максимума (рис. 127) [Л. 145], один из которых побочный, другой основной. На характеристике диэлектрических потерь побочный максимум имеет амплитуду, большую чем основной, а на характеристике механических — наоборот. Следовательно, области дисперсии отличаются по значению энергии активации. Область дисперсии с небольшой энергией активации (примерно 10 ккал/моль) соответствует побочному максимуму потерь при низкой температуре. Для области с большой энергией активации (примерно 100 ккал/моль) имеет место основной максимум потерь. По сравнению с побочным основным максимум потерь смещается по частоте незначительно. По характеру изменений основных и побочных максимумов можно судить о процессах, происходящих на молекулярном уровне. При низкой температуре в побочной области дисперсии подвижны те группы молекул, движение которых требует незначительной энергии активации (группы ОН, NH и полярные боковые цепи), поэтому на кривой диэлектрических потерь максимум имеет большую амплитуду. При высокой температуре подвижны те дипольные группы, которые прочно связаны молекулярной цепью, и поэтому подвижность цепи предполагает большую энергию активации.

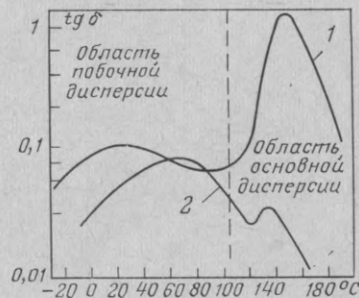


Рис. 127. Температурная зависимость механических и диэлектрических потерь полиметилметакрилата.

1 —  $\text{tg} \delta$  при частоте 1 Гц; 2 —  $\text{tg} \delta$  при частоте 100 Гц.

Ишида [Л. 128] наблюдал две области абсорбции полиметилакрилата ( $\alpha$  и  $\beta$ -абсорбция), которые удобно изучать с помощью диаграммы Коле — Коле. Для  $\alpha$ -абсорбции энергия активации найдена равной 57 ккал/моль, а для  $\beta$ -абсорбции — 15 ккал/моль. Шреер [Л. 280] ис-

следовал диэлектрические свойства стекол из метилового эфира метакриловой кислоты. Работа ставила целью проверку стекол на соответствие электротехническим требованиям и получение информации, необходимой для разработчиков, конструкторов и изготовителей аппаратуры. Согласно [Л. 280] для оценки качества акрилового стекла необходимо знать зависимость диэлектрических

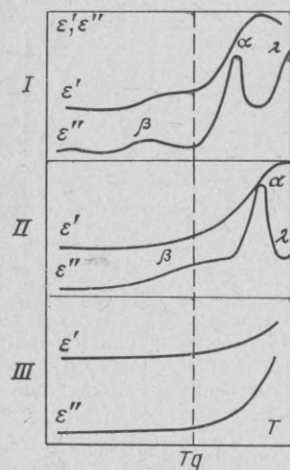


Рис. 128. Изменения компонент диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) полимеров с большим числом атомов углерода в функции температуры в различных частотных диапазонах.

I — диапазон низких частот;  
II — диапазон радиочастот;  
III — микроволновый диапазон.

свойств стекла от температуры и частоты. Диэлектрические свойства акрилового стекла зависят от содержания в нем воды. Исследуя при постоянной частоте (около 0,1 МГц) содержание воды в полиметилметакрилате, автор обнаружил, что диэлектрическая проницаемость и содержание воды связаны практически линейной зависимостью. Фросини и его сотрудники [Л. 86] наблюдали изменения диэлектрических свойств полярных полимеров при переходе из области низких радиочастот в область микроволн (рис. 128). На низкой частоте максимум  $\alpha$ -релаксации возникает при температуре выше температуры стеклования  $T_g$ , что связано с локальным движением основной цепи. Вторичные релаксационные максимумы ( $\beta$ ,  $\gamma$  и др.) связаны с локальным движением основной цепи либо с движением боковой цепи и возбуждаются при температуре ниже температуры стеклования. В период размягчения на участке больших потерь наблюдается  $\lambda$ -релаксация. При повышении температуры  $\lambda$ -релаксация характеризуется быстро увеличивающимися потерями, причиной которых является ионная электропроводность. При переходе из области низких частот в область радиочастот релаксационные максимумы смещаются в сторону высоких температур. При переходе в микроволновую часть спектра эти максимумы исчезают.

Диэлектрометрия может использоваться при контроле реакций полимеризации и конденсации, для определения степени полимеризации и конденсации винилацетата, винилхлорида, акрилнитрила и др. Способы определения степени полимеризации конденсации, используемые при получении макромолекулярных веществ и основывающиеся на измерении вязкости, очень сложны. Несмотря на то, что качество конечного продукта решающим образом зависит от значения вязкости на стадиях, предшествующих образованию волокон, надежные методы ее контроля отсутствуют. Промышленные приборы для измерения вязкости очень часто выходят из строя из-за высокой температуры и высокой вязкости материалов. Кварц с сотрудниками [Л. 270] запатентовали способ диэлектрометрического контроля степени полимеризации, основанный на использовании зависимости  $\text{tg} \delta$  или  $\epsilon' \text{tg} \delta (\epsilon'')$  от степени полимеризации. Поликонденсация дигликольтерефталата контролируется по изменению  $\text{tg} \delta$  при 284°C в диапазоне частот 300 Гц—10 МГц. Контроль реакции целесообразно проводить в диапазоне частот, свободном от резонансов полярных групп реагирующих веществ. Основной вклад в  $\text{tg} \delta$  в этом случае дает электропроводность.

### 35. Текстильная промышленность

В текстильной промышленности в отношении применения диэлектрометрии было несколько начинаний. Кирквуд [Л. 133] с сотрудниками измерили диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери хлопка при частоте 0,2 МГц, сопоставив эти результаты с результатами, полученными с помощью других методов. Возможности применения диэлектрометрии в текстильной промышленности исследовал Доке [Л. 61, 62], показавший, что диэлектрометрия может использоваться для определения содержания синтетического волокна в смешанных волокнистых материалах. Методика, разработанная Доке, заключалась в том, что из смешанного волокнистого материала с помощью соответствующего растворителя извлекалось синтетическое волокно и полученный раствор исследовался диэлектрометрическим методом.

Растворители, применяемые для отделения соответствующих волокон, приведены в табл. 16.

Растворитель	Волокно	Диэлектрическая проницаемость	Температура T, °C при длине волны $\lambda=43,2$ м
Диметилформамид	Полиакрилонитрил	48,2	18,0
80 %-ный фенол	Полиамид	10,5	20,0
Тетрахлорэтан/фенол 1:1	Полиэфир	9,1	18,0

Так как диэлектрическая проницаемость растворов изменяется в функции количества растворенного синтетического волокна линейно, количество синтетического волокна, выделенного из смеси, легко определяется по калибровочной диаграмме (рис. 129).

Процедура измерений предусматривает растворение 1—2 г волокнистого материала  $E$  в 50—100 мл растворителя  $b$ . Из полученного раствора 20 мл исследуют диэлектрометрическим методом. Затем, определяя по калибровочной кривой количество растворенного материала  $a$ , рассчитывают процентное содержание волокна в навеске материала  $E$  по формуле.

Количество исследуемого волокна равно  $\frac{ab}{20E} 100\%$ .

Описанный метод можно использовать для отделения полиакрилонитрилового и полиамидного волокна от белковых и целлюлозных волокон, а также для определения содержания синтетического волокна в смеси Wolcylon 4 M с шерстью и хлопком.

Первые исследования диэлектрометрического метода определения влажности текстиля были выполнены Маттесом и Мангартцом [Л. 161]. Люк [Л. 154] показал, что диэлектрическая проницаемость текстиля зависит от его влажности. Для элюирования в экспериментах использовался диоксан. Было найдено [Л. 161], что диэлектрометрический метод применим и для контроля влажности чисто синтетических волокон. Наряду с косвенным применялся и прямой метод [Л. 61]. Во всех описанных случаях при диэлектрических измерениях для каждого исследуемого продукта (хлопок, лен, искусственное волокно, шерсть и др.) необходимо строить калибровочную кривую.

Вада и Ода [Л. 332a] показали, что диэлектрометрическое определение влажности волокон целесообразно производить на возможно более низкой частоте (например, 400 кГц), так как это повышает точность метода. У ацетатного, винилового волокна, так же как у шелка или шерсти, при одинаковом изменении влажности диэлектрическая проницаемость изменяется меньше, чем у древесной целлюлозы или вискозы. Точность измерений можно несколько повысить, поместив материал в ячейке на большей глубине. Исследования винилового волокна упрощаются тем, что при влажности, превышающей 8%, его диэлектрическая проницаемость резко возрастает.

Б. Надь и его сотрудники [Л. 195b] разработали прямой метод диэлектрометрического определения влажности волокнистых материалов. В сконструированной ими цилиндрической измерительной ячейке уплотнение исследуемого полиамидного и вискозного волокон осуществляется поршнем. Б. Надь и Петер [Л. 195, 265a] разработали косвенный метод определения влажности полиамидных, полиэфирных и полакрилонитриловых волокнистых материалов.

Диэлектрометрия оказывается пригодной для определения методом экстракции содержания жира в шерсти или в искусственном волокне. Использование эфира или тетрахлорэтана основано на том, что поверхностно-активные материалы практически не растворяются в эфире. Поэтому в экстракте обнаруживаются только жиры или минеральные масла. Метод основан на использовании различий в значениях диэлектрической проницаемости экстрагирующего растворителя и жиров (при температуре 20°C и частоте 7 МГц веретенное масло имеет  $\epsilon=1,9$ ; парафиновое масло—1,7; шерстяной жир—3,4; эфир—4,3; тетрахлорэтан—8,1). Для опреде-

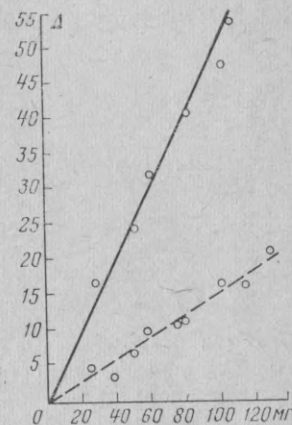


Рис. 129. Калибровочная кривая для количественного анализа растворенного волокна при 20°C ( $\Delta$  — разность между раствором и чистым растворителем).

— — — — количество полиакрилонитрилового волокна в 20 мл демитилформамида;  
— — — — количество полиамидного волокна в 20 мл 80%-ного фенола.



ления содержания жира предварительно строится калибровочная кривая (рис. 130). Применение тетрахлорметана более выгодно, так как в этом случае кривая диэлектрической проницаемости не становится асимптотической. Преимущество диэлектрометрического метода измерения содержания жира по сравнению с гравиметрическим

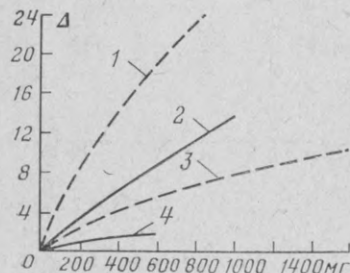


Рис. 130. Калибровочные кривые для определения остаточного жира.

Растворители — эфир и тетрахлорметан ( $\Delta$  — приращение диэлектрической проницаемости по отношению к диэлектрической проницаемости чистого растворителя). 1 —  $\text{CHCl}_3$ — $\text{CHCl}_3$  — веретенное или парафиновое масло; 2 —  $\text{CHCl}_3$ — $\text{CHCl}_3$  — шерстяной жир; 3 — эфир — веретенное или парафиновое масло; 4 — эфир — шерстяной жир.

трическим методом. Такое решение позволило сократить время экстракции: экстрагирование пробы шерсти шло до тех пор, пока извлечение жира было значительным.

### 36. Резиновая промышленность

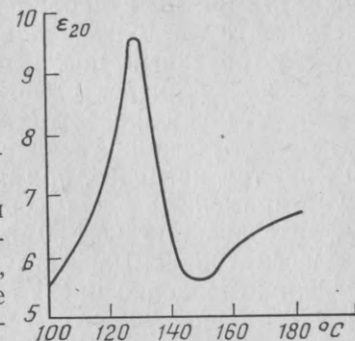
Диэлектрометрический метод позволяет исследовать явления, происходящие при вулканизации каучука. В процессе вулканизации сера вклинивается между двумя неполярными молекулами бутадиена и изопрена как полярный мост, вызывающий заметное микроброуновское вибрационно-вращательное движение молекулярных частиц, больших или малых цепных сегментов. По этой причине диэлектрическая проницаемость имеет максимум при определенной температуре вулканизации (рис. 131). Старение каучука также изучалось диэлектрическим методом [Л. 200]. При производстве резины диэлектрометрия может использоваться и для определе-

нения влажности наполнителей. Мюллер [Л. 177] показал, что диэлектрическая проницаемость каучука возрастает вблизи температур, на которых диэлектрические потери достигают максимального значения. Чем выше степень пространственного структурирования каучука (степень вулканизации), тем при более высокой температуре лежат максимумы диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь [Л. 284].

Недостаток метода заключается в том, что для получения надежных результатов необходимо знать, что содержится в волокне: жир, масло или нефтяная эмульсия.

Б. Надь [Л. 190, 194] для определения содержания жира в волокнистых материалах и ланолина в шерсти использовал косвенный метод. Контроль перколяции при извлечении ланолина осуществлялся диэлектрометрическим методом.

Рис. 131. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости смеси Випа-S3 — 1% серы. Время вулканизации 10 мин.



ния влажности наполнителей. Мюллер [Л. 177] показал, что диэлектрическая проницаемость каучука возрастает вблизи температур, на которых диэлектрические потери достигают максимального значения. Чем выше степень пространственного структурирования каучука (степень вулканизации), тем при более высокой температуре лежат максимумы диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь [Л. 284].

### 37. Производство растительного масла

Задача\* опознавания эфирных масел согласно данным, приведенным в табл. 17, может решаться путем измерения диэлектрической проницаемости этих жидкостей.

Таблица 17

Эфирные масла	$\epsilon$	Эфирные масла	$\epsilon$
Анисовое масло АВ6 . . . .	3,75	Гвоздичное масло . . . .	8,28
Масло горького миндаля . .	17,20	Масло перечной мяты . .	8,50
Бергамотовое масло . . . .	4,08	Терпентинное масло . .	2,56
Лимонное масло . . . . .	3,23	Сассафрасовое масло . .	2,84
Эвкалиптовое масло . . . .	4,99	Сандаловое масло . . .	5,03
Мелиссовое масло . . . . .	4,69		

Этот метод применим и для исследования структуры эфирных масел [Л. 219], и для контроля чистоты масел. Клевер [Л. 42] с помощью диэлектрометра Эме определил содержание соевого масла в маковом масле и смоляной кислоты в талловом масле. Хунт с сотрудниками [Л. 125a, 125b] разработали метод быстрого диэлектрометрического определения содержания масла в соевых бобах и льняном семени. Размельчение зерна и экстракция производились одновременно в специально создан-

ном для этой цели дробильном экстракторе. В качестве экстрагента использовался *о*-дихлорбензол. Раствор, профильтрованный после четырехминутной экстракции, исследовался диэлектрометрическим методом, и содержание масла определялось по калибровочной кривой. Хотя фильтрование увеличивает время анализа до 15—20 мин, тем не менее, при хорошей организации работ метод применим и для серийных исследований с производительностью 20—30 исследуемых веществ в 1 ч.

Рассматриваемый метод пригоден и для выявления подделок (подделка масла горького миндаля примешиванием 9% терпентинного масла снижает диэлектрическую проницаемость с 8,57 до 7,89). Старение эфирных масел может оцениваться по значению  $\epsilon$  [Л. 244]. Диэлектрометрический метод применим и для контроля уменьшения иодного числа. Так, с уменьшением иодного числа при варке сгущенного льняного масла значение диэлектрической проницаемости значительно уменьшается.

### 38. Производство минеральных масел

Диэлектрометрия находит применение в задачах определения содержания воды в минеральных маслах [Л. 36, 312]. Распространенные методы определения содержания воды применяются в этом случае очень ограниченно. Диэлектрометрический метод, предложенный Салаем и сотрудниками [Л. 312], предусматривает растворение воды, находящейся в эмульгированном состоянии, в следующих пропорциях. При содержании воды в пределах 0—0,1% к 95% минерального масла добавляется 1% соловата N (вещества, способствующего растворению воды) и 4% газойля; при содержании воды 0,1—0,5% к 90% минерального масла добавляется 5% соловата N и 5% газойля. Соблюдение указанных пропорций необходимо, поскольку при растворении зависимость между диэлектрической проницаемостью и количеством растворенной воды линейна, а диэлектрическая проницаемость эмульсий минеральное масло—вода, образующихся при превышении предела растворимости, зависит не только от концентрации воды, но и от степени образования эмульсии.

Диэлектрометрические методы применяются для исследования окисления смазочных масел [Л. 236, 243]. Смазочные масла низкого качества на низкой частоте

имеют значительные потери от электропроводности. При повышении частоты потери постепенно уменьшаются. При изучении процесса старения масла под действием окисления следует контролировать только потери от электропроводности, измеряя их на низкой частоте. В процессе старения в неполярные или слабополярные молекулы свежего масла проникают сильно полярные группы, оказывающие большое влияние на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери [Л. 321].

### 39. Бумажная промышленность

Аккер и Хардакер [Л. 3] сконструировали измерительную установку, предназначенную для определения влажности бумаги. Чехословацкие исследователи Форейт и Немец [Л. 85], а также Снегирев [Л. 299] для определения влажности бумаги воспользовались мостовым прибором с рабочей частотой 80 Гц. Исследуемая бумага скользила в зазоре конденсатора, образованного бронзовыми пластинами. Основная емкость конденсатора составляла 300 пФ. Влажность автоматически регулировалась при помощи пневмоклапана.

### 40. Пищевая промышленность (пекарная, мукомольная, молочная, мясная и др.)

Диэлектрические методы могут применяться и в пищевой промышленности. В специальной литературе описано много методов определения содержания воды в пищевых продуктах, в том числе методы определения влажности зерна [Л. 104], муки [Л. 290], дрожжей [Л. 64a], крахмала [Л. 290], овощей [Л. 306]. Церна [Л. 40] описал способ определения содержания воды в сухих молочных продуктах. Способ применим, главным образом, для контроля свежих продуктов. При хранении этих продуктов изменение их качества сопровождается изменением калибровочной кривой. Каждый вид продуктов характеризуется собственной кривой. Дюверной [Л. 65] разработал экспресс-методы определения влажности исходных продуктов, используемых при производстве пива. Погрешность определения этими методами содержания воды в пиве составляла  $\pm 0,3\%$ . Подобным образом контролируется и содержание воды в солоде, ячме-

не, прессованных дрожжах. Процедура измерения влажности дрожжей требует 6 мин.

Было установлено, что диэлектрометрический метод можно распространить и на анализ пищевых продуктов, содержащих белок и жир. Во Франции создан диэлектрометрический метод непрерывного контроля производства сливочного масла. В измерительном устройстве используются высокочастотные резонаторы с отражательным клистроном. Масло вдавливаются между обкладками, на которые подаются токи высокой частоты.

В Чехословакии Фекса с сотрудниками [Л. 41, 79, 81] разработал прибор типа МА-1 для непрерывного определения содержания воды в сливочном масле. Прибор регистрирует изменения влажности. Точность измерения  $\pm 0,3\%$   $H_2O$ . Прибор для определения содержания воды в сливочном масле описан и Добинским [Л. 57].

Клевер [Л. 42] исследовал возможности применения диэлектрометрии в производстве жиров. Исследования жиров проводили также Эме [Л. 222] и Люк [Л. 155]. Метод Мёлера и Слевгота [Л. 176] основан на быстром диэлектрометрическом определении содержания воды в мясе и мясных изделиях и использует элуол 167 (смесь диоксан — гликольмоноэтиловый эфир). При добавлении гликольмоноэтилового эфира ( $\epsilon = 13,5$ ) к диоксану диэлектрическая проницаемость последнего увеличивается незначительно, в то время как водоотнимающая способность возрастает существенно.

Таблица 18

Жир	Диэлектрическая проницаемость
Чистый свиной . . . . .	3,14
Говяжий . . . . .	3,07
Колбасный . . . . .	2,92—3,15

В табл. 18 приведены значения диэлектрической проницаемости некоторых жиров, полученные при измерениях по методу [Л. 176]. Экстракция 1—2 г мясного продукта производится в стеклянной ступке, изображенной на рис. 66. В присутствии элуола клетчатку растирают. Через 3—5 мин процесс экстракции заканчивается. Диэлектрическую проницаемость смеси элуол — вода измеряют в жидкостной ячейке после фильтрования.

Результат измерения оценивают по калибровочной кривой.

Как показал Эме, эффективность применения элуола 167 намного повышается, если путем добавления небольшого количества воды уменьшить гигроскопичность. Метод можно использовать и для контроля процессов при промышленном производстве. В этом случае используется калибровочная зависимость приращение диэлектрической проницаемости — процентное содержание воды. Элуметр в течение нескольких минут позволяет исследовать масло, творог, сыр.

#### 41. Табачная промышленность

Прибор контроля влажности для табачной промышленности разработал Дукал [Л. 64]. Фирма WTW для определения влажности резаного табака и сигарет выпустила специальную ячейку [Л. 244]. В английском патенте [Л. 152] для измерения влажности резаного табака предложен микроволновый прибор, состоящий из приемно-передающего устройства, снабженного антеннами, между которыми помещается исследуемый табак. В зависимости от влажности табака количество энергии, попадающей на приемную антенну, изменяется, что регистрируется по стрелочному индикатору, калиброванному в процентах влажности. Для определения влажности спрессованного табака используются вставные электроды, позволяющие измерять влажность в любом месте блока.

#### 42. Химия и технология угля

[Л. 13, 14, 316]

Пальмер [Л. 260] занимался исследованиями диэлектрометрического метода определения влажности кокса, а Клемт [Л. 135] и Асбах [Л. 9] разрабатывали методику определения влажности бурого угля. По данным Клемта на точность диэлектрических измерений оказывают влияние: распределение воды в объеме, электропроводность образцов и рабочая температура. Ач [Л. 11] использовал диэлектрометрию для изучения электрических свойств и спекаемости угля и разработал комбинированный иммерсионный метод измерения диэлектрической проницаемости порошкообразных образ-



цов угля [Л. 10]. Метод позволяет определять фактическую диэлектрическую проницаемость угля и пригоден для исследований природного и искусственного коксов с большими диэлектрическими потерями и с большой диэлектрической проницаемостью. При использовании в качестве имерсионной жидкости парафинового масла для материалов с диэлектрической проницаемостью не более 20 метод дает погрешность менее 3%. Если диэлектрическая проницаемость больше 20, погрешность не превосходит 6%. На диэлектрическую проницаемость угля значительное влияние оказывает содержание в нем минеральных веществ. Значения диэлектрических проницаемостей для углей, прошедших через контактный метаморфизм и не прошедших через него, отличаются более чем на порядок. Диэлектрическая проницаемость хорошо спекающегося газового угля лежит в пределах 3—5, а диэлектрическая проницаемость угля, прошедшего через контактный метаморфизм, может достигать 100—300. Ач установил, что сопоставляя результаты диэлектрических измерений с результатами измерения электропроводности, можно производить быструю оценку спекаемости углей на месте.

Ван Кревелен [Л. 142] с сотрудниками определил, что диэлектрическая проницаемость изменяется с изменением спекаемости угля, причем ее минимум приходится на жирный каменный уголь. В табл. 19 приведены

Таблица 19

Уголь	$\epsilon$	Уголь	$\epsilon$
Пламенный . . . . .	4,0—4,4	Кузнечный . . . . .	3,6—4,0
Газовый . . . . .	3,6—3,9	Тощий . . . . .	4,1—5,0
Коксовый . . . . .	3,2—3,5	Антрацит . . . . .	Более 5,0

данные Кревелена для основных видов углей, показывающие, что различия в  $\epsilon$  не очень велики.

Кузнецов получил несколько меньшее значение ( $\epsilon=2,6$ ) диэлектрической проницаемости угольной смеси, используемой для коксования в Донецке. Лиснер [Л. 153] оценивает значения диэлектрической проницаемости немецких бурых углей в пределах 4,7—5,3. Согласно данным Кревелена неоднородность угля вызывает значительные изменения его диэлектрических свойств.

Среди неорганических минеральных примесей наибольшие погрешности при диэлектрических измерениях вносит пирит. Этот материал практически является металлом (проводником). Присутствие воды также отрицательно влияет на результаты измерений, поскольку наличие влаги придает углю свойства электролита.

Диэлектрометрический метод может использоваться и для непрерывного контроля влажности брикета и коксового угля. В Советском Союзе Чернышев и Грузинцев [Л. 48] в промышленных измерительных установках непрерывного действия устроили необходимость частой калибровки приборов (рис. 132).

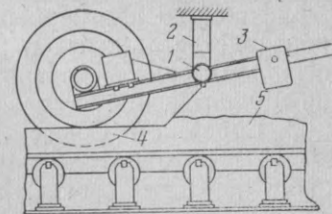


Рис. 132. Установка для непрерывного диэлектрометрического исследования угля.

1 — валик; 2 — подшипник, укрепленный на неподвижном кронштейне; 3 — противовес; 4 — обкладки конденсатора; 5 — угольная смесь.

### 43. Химическая промышленность [Л. 194а, 196, 221]

Диэлектрометрия в химической промышленности применяется прежде всего в области контроля химических процессов и реакций и в задачах измерения уровней. Преимущество диэлектрометрического метода по сравнению с другими методами контроля состоит в том, что емкостные чувствительные элементы без особых трудностей могут встраиваться в самое различное оборудование (даже в автоклавы).

Томас, Фейгин и Вилсон [Л. 318] для определения содержания толуола в парафиновой и циклопарафиновой смеси применили измерительный преобразователь, построенный по гетеродинной схеме. Метод измерений основывается на том, что диэлектрическая проницаемость парафинов и циклопарафинов меньше, чем ароматических углеводородов. Погрешность определения содержания толуола зависит от изменения концентраций парафина и циклопарафина. Так, в случае 70%-ного содержания толуола 5%-ное изменение концентрации парафинов и циклопарафинов может привести к погрешности измерений  $\pm 1\%$ .

Средствами диэлектromетрии удается контролировать этерификацию пентаэритрита фталевой кислотой при производстве лаковых и алкидных смол [Л. 228]. Аналогичным образом контролируется и степень хлорирования циклогексана.

В Советском Союзе Лапшин [Л. 145a] и Ермаков [Л. 129] разработали приборы диэлектromетрического определения влажности. Прибор ЕВ-2М, созданный Ермаковым, применяется для определения влажности в двойных системах, обеспечивая надежные измерения даже при незначительных изменениях диэлектрической проницаемости. В состав прибора входит бесконтактная измерительная ячейка объемом 5 мл, конструкция которой приспособлена для измерения влажности лекарственных препаратов в виде таблеток, порошков и эмульсий.

#### **44. Отрасли промышленности, использующие неорганические химические вещества**

Для исследования материалов, применяемых в строительстве, Эберт вместо менее точного прямого использовал косвенный диэлектromетрический метод, применив для элюирования диоксан. В [Л. 291] сделан обзор применения диэлектromетрических методов в промышленности строительных материалов и при производстве керамических материалов. Давиль [Л. 50] изучал экстракционным косвенным методом виды связи воды в известковом тесте. Сакагани [Л. 276] сконструировал прибор для исследования влажных материалов. Ховелл [Л. 122] измерял диэлектрическую проницаемость различных минералов и горных пород в диапазоне частот 50 Гц—30 МГц; одна часть материалов обладала дисперсией при низкой частоте, у другой дисперсия либо полностью отсутствовала, либо была выражена во всем частотном диапазоне. У образцов чистых минералов дисперсии не наблюдалось.

Силикаты и стекло очень часто характеризуются диэлектрическими показателями, несмотря на то обстоятельство, что они являются многокомпонентными системами. Интересно, что с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  диэлектрическая проницаемость этих материалов возрастает [Л. 197].

Бергер [Л. 20] и Ач [Л. 11] исследовали возможность применения диэлектromетрического метода для промышленного разделения минеральных веществ. Для этой цели были разработаны сепараторы с периодическим разделением веществ. Образец минерального вещества кладется на нижние электроды, затем включают напряжение. Минералы с диэлектрической проницаемостью, меньшей чем у горной породы, ссыпаются с нижних электродов и попадают в сборник, а минералы с большой диэлектрической проницаемостью остаются на электродах. Изготавливаются и сепараторы непрерывного действия, например, для очистки танталового концентрата. При обогащении руды разделение элементов средствами диэлектromетрии можно вести в случаях, когда значения диэлектрической проницаемости руды и пустой породы значительно отличаются друг от друга. Для промышленного применения перспективен диэлектроретический способ, который можно применять при обогащении руд, содержащих сульфиды и окислы тяжелых металлов.

#### **45. Применение диэлектromетрии в приборах контроля, регистрации и автоматизации промышленного производства**

[Л. 55, 90, 121, 175, 228, 287, 329]

Непрерывные производственные диэлектromетрические исследования жидкостей, а также непрерывная регистрация результатов их исследований не вызывают особых трудностей. Эме [Л. 202, 206] глубоко изучал роль диэлектromетрических методов в технике контроля и управления химическими процессами. Клюг и его сотрудники [Л. 139], а также Паттерсон [Л. 263] изучали применение диэлектromетрии для целей автоматизации. Для осуществления производственного контроля фирмы WTW использовала прибор элограф (см. рис. 22). Вивег и Гаст [Л. 330] сконструировали автоматические уравнивающиеся мосты для измерения емкости. Из устройств резонансного типа для производственного контроля используются прибор Эме типа 60 GK, а также промышленный измеритель емкости Пунгора—Б. Надя—Сабо (см. рис. 17). Этот прибор выпускается в нескольких модификациях и может применяться при непрерывном анализе жидкостей, порошков, табака, угля

и т. д. Одна из моделей прибора используется для непрерывного измерения влажности фольги, в частности целлофановой, в процессе ее производства [Л. 195а]. Описываемый диэлектрометр выполнен на транзисторах и использует ячейку с рассеянным полем. Ячейка контактирует только с одной из поверхностей фольги, что упрощает обслуживание процесса контроля. Используемый метод определения влажности характеризуется высоким быстродействием, удобством и селективностью; присутствие глицерина не ухудшает точности измерений.

Для регистрации результатов измерений можно использовать обычные самописцы с периодической печатью каждые 20—30 с. Для регистрации быстропротекающих процессов применяются специальные регистрирующие приборы [Л. 202, 212]. Фирма WTW для контроля продуктов дистилляции изготовила золоченые измерительные ячейки. Измерительный элемент Фоксборо, выполненный из нержавеющей стали и тефлона, вставляется непосредственно в трубу, по которой протекает исследуемое вещество.

Диэлектрометрию целесообразно применять для непрерывного автоматического анализа двойных органических систем, в частности систем бензол — циклогексан, толуол — циклогексан, вода — нефть, толуол — парафиновый углеводород, толуол — нафтенный углеводород [Л. 90]. Для этих целей Фекса и Розенбаум создали несколько типов ячеек и измерительных приборов [Л. 81].

Особо важной задачей является непрерывное измерение влажности в промышленности органического синтеза. Лапшин [Л. 145а] сконструировал диэлектрометр типа ЕРВ-55, предназначенный для контроля автоматических операций и определения влажности органических растворов. Принцип действия прибора ЕРВ-55 основывается на измерении комплексной диэлектрической проницаемости жидкостей. Дзайк [Л. 66] разрабатывал автоматические устройства для измерения уровней и регулирования. В этих устройствах использовались емкостные преобразователи.

Разработка средств для непрерывного диэлектрометрического анализа сыпучих материалов наталкивается на трудности решения многих технических проблем [Л. 171, 260]. При исследовании зернистых материалов требуется поддерживать постоянными массу и толщину слоя в пробе. Один из способов решения задачи дается

на рис. 133. Для непрерывного измерения диэлектрической проницаемости сыпучих материалов наиболее приемлемы конденсаторы с рассеянным полем. В приведенной на рисунке установке имеется устройство, обеспечивающее постоянную высоту исследуемого материала на ленте транспортера. Важным преимуществом конденсатора с рассеянным полем является то, что при толщине слоя исследуемого материала больше заданной дальнейшее изменение толщины не оказывает заметного влияния на результаты измерений. Труднее устранить погрешности, вызываемые изменением размеров зерен. Для исследования сыпучих материалов на транспортной ленте фирма Брабендер сконструировала измерительный участок с двухэлектродной конденсаторной ячейкой, в которой один из электродов размещен над лентой транспортера на определенном расстоянии от нее, а другой электрод — непосредственно под лентой.

При измерениях фольги и листового материала используются емкостные измерения с элементами как контактного, так и бесконтактного типов.

Разумеется, при использовании бесконтактных элементов приходится довольствоваться меньшей чувствительностью.

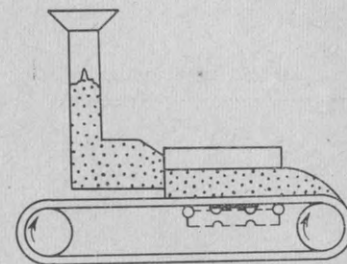


Рис. 133. Схема установки для непрерывного исследования зернистых продуктов.



ТАБЛИЦЫ КОНСТАНТ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В  
ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ

[Л. 58а, 160, 199]

1. Диэлектрическая проницаемость органических  
соединений

а) Углеводороды алифатические

Соединение	$\epsilon$	Темпе- ратура, °C	Химическая формула
<i>n</i> -пентан	2,011	—90,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
	1,844	20,0	
<i>i</i> -пентан	1,843	20,0	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
Пентилен-1	2,1	20,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}:\text{CH}_2$
2-метилбутилен-1	2,197	20,0	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}:\text{CH}_2$
	1,990	—50,0	
<i>n</i> -гексан	1,890	20,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
<i>n</i> -гептан	1,924	20,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
2-метилгексан	1,919	20,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
3-метилгексан	1,927	20,0	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
3-этилпентан	1,939	20,0	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
<i>n</i> -октан	1,948	20,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
2,2,4-триметилпентан	1,940	20,0	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
3-метилгептан	1,944	—	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
Октилен-1 ( $\alpha$ -октилен)	2,159	13,6	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}:\text{CH}_2$
<i>n</i> -нонан	1,972	20,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
2-метилоктан	1,97	20,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
4-метилоктан	1,97	20,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_3)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
<i>n</i> -декан	1,991	20,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$
2,7-диметилоктан	1,983	20,0	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Децилен-1 ( <i>n</i> -децилен)	2,370	16,7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}_2$

б) Углеводороды циклические

Соединение	$\epsilon$	Темпе- ратура, °C	Химическая формула
Бензол	2,283	20,0	$\text{C}_6\text{H}_6$
Толуол	2,379	25,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
Этилбензол	2,412	20,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$
Пропилбензол	2,36	20,0	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
<i>i</i> -пропилбензол	2,38	20,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Третичный бутилбензол	2,38	20,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<i>o</i> -ксилол	2,568	20,0	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
<i>m</i> -ксилол	2,374	20,0	
<i>p</i> -ксилол	2,270	20,0	

Соединение	$\epsilon$	Темпе- ратура, °C	Химическая формула
Мезитилен	2,301	13,9	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$
<i>p</i> -цимол	2,24	20,0	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Псевдокумол	2,384	17,2	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$
Циклогексан	2,023	20,0	$(\text{CH}_2)_6$
Циклогексан	2,22	25,0	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}$
	2,40	20,0	
Дифенил	2,53	75,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$

в) Галогенозамещенные углеводороды алифатические

Соединение	$\epsilon$	Темпе- ратура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Хлористый метил	12,6	—20,0	81	$\text{CH}_3\text{Cl}$
Бромистый метил	9,71	+2,5	$\infty$	$\text{CH}_3\text{Br}$
Иодистый метил	6,68	20,0	301	$\text{CH}_3\text{I}$
Хлористый метилен	8,56	20,0	301	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Иодистый метилен	5,32	25,0	—	$\text{CH}_2\text{I}_2$
Бромистый метилен	7,77	10,0	—	$\text{CH}_2\text{Br}_2$
Бромистый этил	8,90	18,0	0,73	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
Иодистый этил	7,38	18,0	0,73	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$
Хлористый этилен	10,5	20,0	81	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
Бромистый этилен	4,865	18,0	$\infty$	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
Иодистый этилен	10,4	20,0	$\infty$	$\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$
Этилтенхлорид	10,86	15,8	$\infty$	$\text{CH}_3\text{CHCl}$
	8,2	20,0	427	
Тетрахлорэтан	7,83	25,0	300	$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$
Ацетилентетрабромид	7,1	20,0	$\infty$	$\text{Br}_2\text{CH}-\text{CHBr}_2$
Тетрахлорметан	2,236	20,0	800	$\text{CCl}_4$
Хлороформ	4,813	20,0	150	$\text{CHCl}_3$
Бромоформ	4,73	25,0	300	$\text{CHBr}_3$
Пентахлорэтан	3,60	25,0	300	$\text{Cl}_3\text{CCHCl}_2$
Цис-дихлорэтилен	9,22	20,0	750	$\text{CHCl}:\text{CHCl}$
Транс-дихлорэтилен	2,25	20,0	750	
Цис-дибромэтилен	7,08	25,0	270	$\text{CHBr}:\text{CHBr}$
Транс-дибромэтилен	2,88	25,0	270	
Цис-диiodэтилен	4,46	83,0	750	$\text{CHI}:\text{CHI}$
Транс-диiodэтилен	3,19	83,0	750	
Пропиленхлорид	8,93	26,1	3500	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
Алилбромид	7,0	19,0	$\infty$	$\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{Br}$
Трихлорэтилен	3,432	10,0	—	$\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$
Тетрахлорэтилен	2,30	25,0	—	$\text{Cl}_2\text{C}:\text{CCl}_2$
Алилхлорид	8,2	20,0	$\infty$	$\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{Cl}$
<i>n</i> -бутилхлорид	9,65	20,0	$\infty$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
<i>i</i> -бутилхлорид	7,1	20,0	$\infty$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
<i>n</i> -бутилбромид	6,6	19,8	0,6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
<i>i</i> -бутилбромид	7,0	21,6	6000	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$
Третичный бутилбромид	8,55	20,4	0,6	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$
<i>n</i> -бутилиодид	5,8	20,0	0,6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{I}$
<i>i</i> -амилбромид	6,15	20,0	42,5	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

## г) Галогенозамещенные углеводороды циклические

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Хлорбензол	5,54	20,0	301	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
Бромбензол	5,68	20,0	81	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
Иodobензол	5,2	20,0	$\infty$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$
<i>o</i> -дихлорбензол	5,3	20,0	42,5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
	4,6	20,0	42,5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$
	7,0	58,0	95	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
	9,82	20,0	30—1000	
	9,50	20,0	42,5	
<i>m</i> -дихлорбензол	4,63	58,0	95	
<i>p</i> -дихлорбензол	2,62	58,0	95	
<i>o</i> -дибромбензол	7,50	58,0	300—1000	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$
<i>m</i> -дибромбензол	8,81	58,0	300—1000	
<i>p</i> -дибромбензол	2,93	58,0	300—1000	
<i>o</i> -диiodбензол	5,7	20,0	250—1000	$\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$
<i>m</i> -диiodбензол	4,25	20,0	250—1000	
<i>p</i> -диiodбензол	2,88	120,0	250—1000	
Тетрахлорбензол	3,2	20,0	$\infty$	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$
<i>o</i> -хлортолуол	4,16	58,0	95	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
<i>m</i> -хлортолуол	5,04	58,0	95	

## д) Спирты и другие гидроксильные соединения

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Метиловый спирт	33,7	20,0	300	$\text{CH}_3\text{OH}$
	33,7	20,0	81	
	33,8	20,0	42,7	
Этиловый спирт	25,8	20,0	301	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
	25,0	20,0	150	
<i>n</i> -пропиловый спирт	21,8	20,0	$\infty$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
	21,5	20,0	50	
<i>i</i> -пропиловый спирт	26,0	20,0	$\infty$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
Аллиловый спирт	20,6	21,0	0,72	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$
	41,2	20,0		

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
<i>n</i> -бутиловый спирт	19,2	19,0	$\infty$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$
	18,8	19,0	91	
Вторичный бутиловый спирт	15,5	19,0	$\infty$	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
Третичный бутиловый спирт	11,4	19,0	$\infty$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
<i>i</i> -бутиловый спирт	20,0	20,0	$\infty$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$
<i>n</i> -амиловый спирт	15,8	20,0	$\infty$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
<i>i</i> -амиловый спирт	15,3	23,0	$\infty$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Гексиловый спирт	12,9	30,0	$81\cdot 10^3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$
<i>n</i> -гептиловый спирт	12,1	22,0	—	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$
Вторичный октиловый спирт	8,05	20,0	42,5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_3$
Глицоль	41,2	20,0	$\infty$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	46,66	15,0	150	
Бутан-1,4-диол	32,9	15,0	500	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$
	30,16	30,0	500	
Глицерин	43,0	20,0	1000	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$
	44,0	20,0	42,7	
Бензиловый спирт	13,0	20,0	$\infty$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$
	13,4	20,0	42,5	
	13,4	20,0	301	
Циклогексанол	14,88	25,0	150	$(\text{CH}_2)_5\text{CHOH}$
	12,0	55,0	42,7	
Фенол	10,5	55,0	42,7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Тимол	4,84	55,0	42,7	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$
Ментол	4,55	55,0	42,7	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$
<i>o</i> -крезол	11,5	25,0	—	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
<i>m</i> -крезол	11,8	25,0	—	
<i>p</i> -крезол	9,9	58,0	—	

## е) Карбоновые кислоты и их производные

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Муравьиная кислота	58,6	16,0	0,73	$\text{HCOOH}$
Уксусная кислота	6,170	20,0	200	$\text{CH}_3\text{COOH}$
	6,14	20,0	42,7	
Пропионовая кислота	3,15	17,0	0,73	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
<i>n</i> -масляная кислота	2,70	17,0	0,73	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{COOH}$
<i>i</i> -масляная кислота	2,60	20,0	0,75	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$
<i>n</i> -валерьяновая кислота	2,74	20,0	0,73	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$
Винная кислота	35,9	15,0	12	$(\text{CHOHCOOH})_2$
Молочная кислота	19,2	19,0	0,73	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$

## Продолжение

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Олеиновая кислота	2,5	20,0	—	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:$ $\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Стеариновая кислота	2,29	70,0	—	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ацетилхлорид	15,9	20,0	$\infty$	$\text{CH}_3\text{COCl}$
Ангидрид уксусной кислоты	22,2	20,0	42,7	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
Бензонхлорид	22,9	20,0	42,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$
Трихлоруксусная кислота	4,6	60,0	—	$\text{CCl}_3\text{COOH}$
Дихлоруксусная кислота	8,2	22,0	—	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$
Хлоруксусная кислота	12,0	62,0	—	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$

## ж) Эфиры

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Метилловый эфир	5,02	25,0	—	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$
Этиловый эфир	4,335	20,0	$\infty$ —0,75	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
	4,355	20,0	$\infty$	
	4,376	20,0	150	
Пропиловый эфир	3,39	26,0	—	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
<i>i</i> -пропиловый эфир	4,449	25,9	3500	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$
Амиловый эфир	2,93	21,0	0,73	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$
<i>i</i> -амиловый эфир	2,82	20,0	$\infty$	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$
Диоксан	2,235	20,0	42,7	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}$
Виниловый эфир	3,94	20,0	—	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$
Бутиловый эфир	3,06	25,0	—	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$
Дифениловый эфир	7,6	23,0	—	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$

## з) Альдегиды, кетоны

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Ацетальдегид	21,6	20,0	0,78	$\text{CH}_3\text{CHO}$
Паральдегид	14,8	20,0	301	$(\text{CH}_3\text{CHO})_3$
Хлораль	6,67	20,0	0,73	$\text{Cl}_3\text{CCCHO}$
	6,40	20,0	42,7	
Пропиональдегид	18,5	17,0	0,73	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
Масляный альдегид	13,4	26,0	—	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$
Валерьяновый альдегид	11,7	15,0	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$
Фурфурол	45,0	20,0	301	$\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$
	41,7	20,0	$\infty$	

## Продолжение

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Бензойный альдегид	18,6	20,0	301	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
Салициловый альдегид	18,6	20,0	301	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCHO}$
	18,5	20,0	42,5	
Коричный альдегид	16,8	20,0	301	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCHO}$
Ацетон	21,4	20,0	81	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$
Диэтилкетон	17,5	14,5	400	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$
Дипропилкетон	13,5	14,5	400	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{CO}$
Метилэтилкетон	18,85	20,0	81	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$
Метилпропилкетон	15,1	17,0	0,73	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$
Ацетофенон	18,2	20,0	301	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$
Бензофенон	13,3	25,0	$\infty$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$
	3,1	20,0	$\infty$	
Пинаколин	12,6	17,5	0,75	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$
Циклогексанон	18,2	20,0	$3 \cdot 10^3$	$(\text{CH}_2)_5\text{CO}$

## и) Сложные эфиры алифатические

Соединение	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Метилформиат	8,37	20,0	$\infty$	$\text{HCOOCH}_3$
Этилформиат	9,10	15,0	$\infty$	$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$
Пропилформиат	7,72	19,0	0,73	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Метилацетат	7,08	20,0	$\infty$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
Этилацетат	6,11	20,0	301	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
<i>n</i> -пропилацетат	5,73	19,0	$\infty$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
<i>n</i> -бутилацетат	5,01	19,0	$\infty$	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$
<i>i</i> -бутилацетат	5,26	19,5	$\infty$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<i>n</i> -амилацетат	5,30	20,0	42,7	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
	4,81	19,0	$\infty$	
	4,62	25,0	300	
<i>i</i> -амилацетат	4,63	30	—	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Этиловый эфир олеиновой кислоты	3,17	18,0	$\infty$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:$ $\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5$
Этиловый эфир пальмитиновой кислоты	2,875	69,0	$\infty$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_2\text{H}_5$
Этиловый эфир хлоруксусной кислоты	12,50	20,0	42,5	$\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
Этиловый эфир дихлоруксусной кислоты	10,4	20,0	$\infty$	$\text{Cl}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$
Этиловый эфир трихлоруксусной кислоты	7,8	20,0	$\infty$	$\text{Cl}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$
Этиловый эфир молочной кислоты	13,1	20,0	301	$\text{CH}_3\text{CHONCOOC}_2\text{H}_5$



Соединение	$\epsilon$	Темпе- ратура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Этиловый эфир глико- левой кислоты	15,5	20,0	42,7	$\text{HOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
Диэтиловый эфир вин- ной кислоты	14,5	20,0	42,7	$(\text{CHONCOOC}_2\text{H}_5)_2$
Этиловый эфир яблоч- ной кислоты	10,0	18,0	0,73	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2$ $\text{COOC}_2\text{H}_5$
Бутиловый эфир се- бадиновой кислоты	4,54	30,0	—	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_8$ $\text{CO}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
Метилнитрат	23,5	18,0	0,84	$\text{CH}_3\text{ONO}_2$
Этилнитрат	19,7	20,0	$\infty$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$
Пропилнитрат	13,9	18,0	0,84	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$
Диметилсульфат	55,0	20,0	$\infty$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$
Диэтилсульфат	29,2	20,0	60 кГц	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$
Эпихлоргидрин	23,0	20,0	$\infty$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$

## к) Сложные эфиры ароматические

Соединение	$\epsilon$	Темпе- ратура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Метилловый эфир бен- зойной кислоты	6,633	20,0	$\infty$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$
Метилловый эфир <i>o</i> -ами- нобензойной кислоты	3,14	15,0	$\infty$	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$
Метилловый эфир <i>m</i> -аминобензойной кислоты	3,52	20,0	$\infty$	
Метилловый эфир <i>p</i> -ами- нобензойной кислоты	3,48	20	$\infty$	
Фенилацетат	5,23	19,0		$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OOCCH}_3$
Этиловый эфир фенил- уксусной кислоты	5,29	20,0	0,73	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
Метилловый эфир сали- циловой кислоты	8,80	21,0	$\infty$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOOCH}_3$
Этиловый эфир сали- циловой кислоты	8,70	20,0	301	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOOC}_2\text{H}_5$
Этиловый эфир корич- ной кислоты	5,25 6,45	19,0 19,0	0,73 $\infty$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$
Дибутилфталат	6,43	30,0	—	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2]$
Диоктилфталат	5,1	25,0	—	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_2$

## л) Амины и нитрилы

Соединение	$\epsilon$	Темпе- ратура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Метиламин	10,5	21,0	0,84	$\text{CH}_3\text{NH}_2$
Триметиламин	2,95	4,0	0,84	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Этиламин	6,17	21,0	0,84	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
Диэтиламин	3,58	21,0	0,84	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
Триэтиламин	3,51	21,0	$\infty$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
	2,40	20,0	42,5	
Дипропиламин	2,90	22,0	0,84	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$
<i>n</i> -дибутиламин	5,30	21,0	0,84	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$
Бензиламин	4,6	20,0	$\infty$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$
Анилин	7,18	20,0	300	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
Диметиламин	5,07	20,0	0,84	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$
<i>o</i> -толуидин	5,71	58,0	95	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
<i>p</i> -толуидин	4,88	58,0	95	
Металанилин	6,0	20,0	$\infty$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$
Фенилгидразин	7,15	23,0	$\infty$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$
Формамид	113,5	15,0	30	$\text{HCONH}_2$
Ацетамид	59,2	77,0	0,73	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$
Уретан	14,24	50,0	81	$\text{H}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$
Ацетонитрил	37,5	20,0	81	$\text{CH}_3\text{CN}$
Пропионитрил	27,7	20,0	$\infty$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
Бутиронитрил	20,3	21,0	84	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CN}$
$\epsilon$ -аминокапролактam	14,3	85,0	42,7	—
<i>o</i> -хлорамин	8,05	20,0	42,5	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
<i>m</i> -хлоранилин	12,25	20,0	42,5	

## м) Гетероциклические соединения

Соединение	$\epsilon$	Темпе- ратура, °C	$\lambda$ , м	Химическая формула
Пиридин	12,3	25,0	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$
$\alpha$ -пиколин	9,8	20,0	—	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
Пиперидин	5,8	22,0	—	$(\text{CH}_2)_5\text{NH}$
Хинолин	8,8	21,0	0,84	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}:\text{CHCH}:\text{CH}$
8-гидроксихинолин	7,163	70,0	200	
<i>i</i> -хинолин	10,7	25,0	—	$\text{C}_8\text{H}_4\text{CH}:\text{NCH}:\text{CH}$
Пиразин	2,8	50,0		$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$
Фуран	2,95	25,0	—	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$
Тиофен	2,76	16,0	—	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$
Фурфурол	41,9	20,0	—	$\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$

## II. Диэлектрическая проницаемость неорганических соединений

Химическая формула	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,6	—	—
AsCl <sub>3</sub> (жидкий)	12,6	17,0	0,80
AsCl <sub>3</sub> (твердый)	3,6	—50,0	0,80
BaSO <sub>4</sub>	11,4	15,0	—
BaTiO <sub>3</sub>	1650,0	20,0	—
	9000,0	121,0	—
CS <sub>2</sub>	2,64	17,0	0,73
CaCO <sub>3</sub>	6,1	—	—
CuO	18,1	15,0	—
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	6,5	—	—
D <sub>2</sub> O	78,25	25,0	—
FeO	14,2	15,0	—
H <sub>2</sub> O	80,1	18,0	—
	81,0	17,0	0,50
H <sub>2</sub> O (лед)	3,16	—18,0	Около 5·10 <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (45,9%-ная)	84,7	18,0	0,75
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (100%-ная)	90,0	0,0	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (концентрированная)	84,0	20,0	0,73
HgCl <sub>2</sub>	3,2	—	—
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,8	—	—
KCN	6,2	—	—
KCl	5,0	—	—
KJ	5,6	—	—
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,6	15,0	—
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,9	—	—
MgCO <sub>3</sub>	8,1	—	—
MgO	8,2	—	—
MgSO <sub>4</sub>	8,2	—	—
NH <sub>4</sub> Cl	6,9	—	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,3	—	—
NaCl	6,0	—	—
NaNO <sub>3</sub>	5,2	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,4	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	5,3	—	—
PCl <sub>3</sub>	4,7	22,0	—
PbI <sub>3</sub>	3,88	20,0	0,80
PI <sub>3</sub> (жидкий)	4,12	65,0	0,80
PI <sub>3</sub> (твердый)	3,66	20,0	0,80
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	22,0	—
PbCO <sub>3</sub>	18,6	15,0	—
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16,8	—	—
PbO	25,9	15,0	—
SO <sub>3</sub>	3,56	21,0	0,84
SOCl <sub>2</sub>	9,05	22,0	0,84
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10,0	21,5	—
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,2	22,0	0,84

Продолжение

Химическая формула	$\epsilon$	Температура, °C	$\lambda$ , м
SbCl <sub>3</sub> (твердый)	5,3	—	—
SbCl <sub>5</sub>	3,22	20,0	—
SiCl <sub>4</sub>	2,4	16,0	—
TiCl <sub>4</sub>	2,8	—	—
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	8,3	—	—
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6,2	—	—

## III. Диэлектрическая проницаемость эталонных (диэлектрически чистых) жидкостей

[Л. 199]

Вещество	$\epsilon$ при 20°C	Вещество	$\epsilon$ при 20°C
Диоксан	2,235	Бензальдегид	18,3
Трихлорэтилен	3,433	Ацетон	21,4
Хлороформ	4,81	o-нитротолуол	27,1
Хлорбензол	5,689	Метиловый спирт	33,8
Тетрахлорэтан	8,10	Нитробензол	35,7
Этиленхлорид	10,5	Вода	80,37
Пиридин	13,6		

## IV. Диэлектрическая проницаемость смеси диоксан — вода

[Л. 19, 108,2]

Диоксан		Температура			
Процент по массе	Процент объемный	20°C	25°C	30°C	35°C
0,00	0,0	80,38	78,48	76,72	74,97
10,00	9,7	72,02	70,33	68,74	67,10
20,00	19,5	63,50	61,86	60,38	58,96
30,00	29,3	54,81	53,28	51,91	50,60
40,00	39,2	45,96	44,54	43,33	42,24
50,00	49,2	36,89	35,85	34,81	33,88
60,00	59,2	28,09	27,21	26,45	25,74
70,00	69,3	19,73	19,07	18,52	18,07
80,00	79,4	12,19	11,86	11,58	11,26
90,00	89,7	6,23	6,07	5,97	5,85
95,00	94,8	3,99	3,89	3,83	3,76
100,00	100,0	2,24	2,21	2,20	2,19

# V. Дипольные моменты

[Л. 19]

Соединение	Дипольный момент $D$	Соединение	Дипольный момент $D$
Гелий, водород, кислород и др.	0,00	<i>o</i> -хлортолуол	1,35
СО (окись углерода)	0,11	<i>m</i> -хлортолуол	1,78
СО <sub>2</sub> (углекислый газ)	0,00	Тетрахлорметан	0,00
CS <sub>2</sub> (сероуглерод)	0,00	Метиловый спирт	1,67
Хлористый водород	1,04	Ацетальдегид	2,68
Бромистый водород	0,79	Уксусная кислота	1,68
Вода	1,84	Диметиловый эфир	1,29
Сероводород	0,93	Ацетон	2,84
Аммиак	1,46	Метиламин	1,33
Алифатические предельные углеводороды	0,00	Бензол	0,00
Этилен	0,00	Толуол	0,40
Пропилен	0,35	Фторбензол	1,43
Ацетилен	0,00	Хлорбензол	1,55
Хлороформ	1,15	Фенол	1,56
Нитробензол	3,95	Бензальдегид	2,75
<i>o</i> -дихлорбензол	2,27	Анилин	1,53
<i>m</i> -дихлорбензол	1,48	<i>p</i> -хлортолуол	1,90
<i>p</i> -дихлорбензол	0,00	<i>o</i> -хлорнитробензол	4,30
<i>o</i> -дибромбензол	2,00	<i>m</i> -хлорнитробензол	3,39
<i>m</i> -дибромбензол	1,50	<i>p</i> -хлорнитробензол	2,55
<i>p</i> -дибромбензол	0,00	1,2,4-трихлорбензол	1,25
<i>o</i> -ксилол	0,50	Пиридин	2,23
<i>m</i> -ксилол	0,40	Диоксан	0,00
<i>p</i> -ксилол	0,00	Тиофен	0,63
		Циклогексанон	2,77
		Фуран	0,70
		Тетрагидрофуран	1,71

## Список литературы

1. Adamski, P. — Kryszewski, M.: J. Chim. Phys. 708. (1964).
2. Akerlöf, G. — Short, O. A.: J. Amer. Chem. Soc. 58, 1241. (1936).
3. van der Akker, J. A — Hardacker, K. W.: Tappi 35, No 7, 138. (1952).
4. Albright, P. S. — Gosting, L. J.: J. Amer. Chem. Soc. 68, 1061. (1946).
5. Allan, R. N. — Kuffel, E.: Proc. Inst. Electr. Eng. 115, 432. (1968).
6. Alpers, E. — Gast, Th.: Kunststoffe. 38, 230. (1948).
7. Анохин В. Л., Зарницкий В. А., Ивашкин А. В. — «Заводская лаборатория», 1962, т. 28, с. 1010.
8. Антонов С. Н., Гурман И. М., Коврига В. В., Лусцейкин Г. А. — «Пластические массы», 1966, т. 4, с. 38.
9. Asbach, H. R.: Glückauf. 87, 18. (1951).
10. Axtmann, R. C.: Anal. Chem. 24, 783. (1952).

11. Ács M.: Magy. Kém. Lapja. 12. sz., 589. (1963).
12. Ács M.: Magy. Kém. Folyóirat. 70, 1. (1964).
13. Ács M.: Bányászati Kutató Intézet Közleményei. 9. 243. (1964).
14. Ács M.: A dielektromos sajátosságok szerepe a szénanalitikában (doktori értekezés) 1965. Összefoglaló: A Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei. 9, 199. (1965).
15. Baker, E. B.: Rev. Sci. Instr. 22, 376. (1951).
16. Baker, E. B.: Rev. Sci. Instr. 22, 34. (1951).
17. Barthel, K. — Steinmann, G.: Ing.-Arbeit, Fachschule f. Chemie, Köthen/Anh. 1953.
18. Bellomo, A. — Sergi, S. — Klug O.: Annali di Chimica 55, 832. (1965).
19. Berčík, J.: Vodivostné a dielektrické merania v chemickej analýze, Bratislava, 1962.
20. Berger, G. Sz. — Levin, I. N.: Cvetnue Metalli. 35, 8. (1962).
21. Bergmann, K.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 67, 826. (1963).
22. Berliner, E. — Rüter, R.: Kolloid. Ztschrift 47, 251. (1929).
23. Bird, V.: Plastics. 27, 113 (1962).
24. Blake, G. G.: Anal. Chim. Acta. 13, 562. (1955).
25. Blake, G. G.: Anal. Chim. Acta. 14, 329. (1956).
26. Bock, E.: Canad. J. Chem. 37, 1883. (1959).
27. Borgnis, F.: Naturwiss. 21, 516. (1941).
28. Bozsai I. — Dobos D.: Elektrokémiai analitikai módszerek és ipari alkalmazásuk. Mérnöki Továbbképző Intézet, Bp. 1956.
29. Böttcher, C. J. F.: Theorie of Electric Polarisation. New York, 1952.
30. Burell, C. M. — Majury, T. G. — Melville, H. W.: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A. 205, 309, 323, 496. (1951).
31. Büll, R.: Angew. Chem. 49, 145. (1936).
32. Büll, R. — Moc, J. H.: Österr. Chemiker-Ztg. 37, 22. füzet (1934).
33. Büll, R. — Zwecker, O.: Chemiker-Ztg. 58, 801. (1934).
34. Bruggemann, G.: Naturwiss. 21, 577. (1933).
35. Byrne, P. H. — Brockett, C. P.: Anal. Chem. 28, 1207. (1956).
36. Callinan, T. D. — Roe, R. M. — Romans, J. B.: Anal. Chem. 28, 1911. (1956).
37. Cavalloro, L. — Felloni, L.: L'Ind. Saccar. Ital. 52, 57. (1959).
38. Celiano, A. V. — Gentile, P. S. — Cefola, M.: J. Chem. Eng. Data. 7, 391. (1962).
39. Целлинская Т. Ф., Иванова Н. И. — «Заводская лаборатория», 1964, т. 30, с. 536.
40. Černa, E.: Průmysl potravin. 9, 482. (1958).
41. Černa, E. — Vedlich, M.: Průmysl potravin. 16, 287. (1965).
42. Clever, H.: Fette, Seifen, Anstrichmittel. 54, 785. (1952).
43. Coen, A. — Protospataro, F.: Materie Plastiche Elastomeri. 30, 250. (1964).
44. Cole, K. S. — Cole, R. H.: J. chem. Physics. 9, 341. (1941).
45. Conner, W. P. — Smyth, C. P.: J. Amer. Chem. Soc. 64, 1870. (1942); 65, 382. (1943).
- 45a. Critchfield, F. E. — Gibson, J. A. — Hall, J. L.: J. Am. Chem. Soc. 75, 1991. (1953).
46. Crowe, R. W. — Smyth, Ch. P.: J. Amer. Chem. Soc. 73, 5406. (1951).



47. *Cruse, K. — Huber, R.*: Hochfrequenztitration, Chemie, GmbH, Weinheim, 1957.
48. *Чернышев Ю. А., Грузинцев В. Г.* — «Кокс и химия», 1967, № 4, с. 10.
49. *Davidson, D. W.*: Canad. J. Chem. **39**, 571. (1961).
50. *Dawihl, W.*: Tonind.-Ztg. **58**, 561. (1934).
51. *Debye, P.*: Polare Molekeln, Leipzig, 1929.
52. *Deeg, E. W.*: Tonind.-Ztg. **78**, 358. (1954).
53. *Delmonte, J.*: J. Appl. Pol. Sci. **2**, 108. (1959).
54. *Deubner, A.*: Ann. Physik. **84**, 429. (1927).
55. *Diehl, F. — Mennicken, K.*: Feuchtemessung. Lásd: *Hengstenberg, J. — Sturm, B. — Winkler, O.*: Messen und Regeln in der Chem. Industrie, 72—118. Berlin, 1957.
56. *Дмитроченко Д. А., Лобанов А. М., Михайлов Г. П., Шевелев В. А.* — «Заводская лаборатория», 1959, т. 25, с. 1121.
57. *Dobinsky, E.*: Milchwissenschaft. **4**, 110. (1950).
58. *Dobos D.*: Elektronikus Elektrokémiai Mérőkészülékek. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966.
- 58a. *Dobos D.*: Elektrokémiai táblázatok. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.
59. *Dolezalek, F.*: Z. Instrumentenkunde. **21**, 345. (1901).
60. *Drude, P.*: Z. physikal. Chem. **23**, 267. (1897).
61. *Döcke, W.*: Deutsche Textiltechn. **8**, 406. (1958).
62. *Döcke, W.*: Deutsche Textiltechn. **11**, 649. (1931).
63. *Dryden, J. S. — Welsh, H. K.*: Nature. **192**, 255. (1961).
64. *Dukat, V.*: Průmysl potravin. **10**, 290. (1959).
- 64a. *Duvernoy, E.*: Brauwelt. **92**, 437. (1952).
65. *Duvernoy, E.*: Brauwelt. **96**, 1173. (1956).
66. *Dzieyk, B.*: Automatika. **7**, 92. (1962).
67. *Ebert, G.*: Z. anal. Chem. **140**, 161. (1953).
- ✓ 68. *Ebert, G.*: Kolloid Ztschrift **161**, 129. (1958).
69. *Ebert, L.*: Angew. Chemie. **47**, 305. (1934).
70. *Ebert, L.*: Z. anal. Chem. **100**, 199. (1935).
71. *Ebert, G. — Langhammer, G.*: Chem. Techn. **9**, 162. (1957).
- ✓ 72. *Ebert, G. — Langhammer, G.*: Kolloid Ztschrift **174**, 5. (1961).
73. *Ebert, L. — Waldschmidt, E.*: Chem. Fabrik. **7**, 180. (1934).
74. *Elliott, M. A. — Jones, A. R. — Lockhart, L. B.*: Anal. Chem. **19**, 10. (1947).
75. *Engelter, A. — Müller, F. M.*: Kolloid Ztschrift. **166**, 25. (1959); **C 132**, 3419. (1961).
76. *Erdey Grúz T. — Schay G.*: Elméleti Fizikai Kémia Tankönyvkiadó, Budapest, 1962.
77. *Espe, W.*: Vlastnosti hmot. Praha: SNTL 1956.
78. *Felloni, L. — Tantillo, E.*: Annali di Chimica. **47**, 751. (1957).
- 78a. *G. Ferenczi S. — P. Brandt E. — Cerő E.*: Periodica Polytechnica. **10**, 147. (1966).
79. *Fexa, J. — Burianec, Z.*: Sborník vys. školy chem.-technologické v Praze, Potravinářská technol. **6**, 131. (1962).
80. *Fexa, J. — Rosenbaum, M.*: Silikáty. **8**, 210. (1964).
81. *Fexa, J. — Rosenbaum, M.*: Průmysl potravin. **16**, 281. (1965).
82. *Flom, D. G. — Elving, P. J.*: Anal. Chem. **25**, 541. (1953).
83. *Fiala, S.*: Chemický Průmysl. **11**, 36, 405. (1961).
84. *Fogaras L.*: Magyar Kémikusok Lapja. **4**, 539. (1949).
85. *Forejt, J. — Nemec, J.*: Praktická elektronika. Praha: Technicko-vědecké vydavatelství, 1952.
86. *Frosini, V. — Butta, E. — Calamia, M.*: J. Appl. Pol. Sci. **11**, 527. (1967).
87. *Fröhlich, H.*: Theory of Dielectrics, Oxford, 1949, 1958.
88. *Fürth, R.*: Physik, Z. **25**, 676. (1924).
89. *Gabillard, R. — Polaert, R.*: Archives des Sci. Geneva, **13**, 100. (1960).
90. *Gallagher, G. G.*: Instruments and Automat. **27**, 135. (1954).
91. *Gast, Th.*: Z. angew. Physik. **2**, 41. (1950).
92. *Gast, Th.*: Dechema Monographien. **27**, 337. (1953).
93. *Gast, Th.*: Physikalisch-chemische Analyse durch Messung der Dielektrizitätskonstante. Handbuch der Technischen Betriebskontrolle IV. kötet. 149. Leipzig, 1953.
94. *Gerischer, H.*: Z. Elektrochem. **58**, 9. (1954).
95. *Glemser, O.*: Fortschr. Chem. Forschg. **2**, 273. (1950).
96. *Glubrecht, H. — Niemann, E. G.*: Naturwiss. **42**, 576 (1955).
97. *Gold, Ph. I. — Perrine, R. L.*: J. Chem. Eng. Data **12**, 4. (1967).
98. *Golding, E. W.*: Electrical Measurements and Measuring Instruments, London, 1955, 1957. IV. fejezet.
- ✓ 99. *Goldsmith, B. J. — Muir, J.*: Trans. Faraday Soc. **56**, 1656. (1960).
100. *Горнбейн Е. Я., Русин Г. Г.* — «Журнал физической химии», 1965, т. 39, с. 1211.
101. *Görög — Kósa — Völgyesi*: 145. 961. sz. szabadalom 1958.
102. *Grant, R. A.*: J. Appl. Chem. **8**, 136. (1958).
103. *Griffiths, J. — James, D. — Phillips, C.*: Analyst. **77**, 897. (1952).
104. *Groves, L. G. — King, J.*: J. Soc. Chem. Ind. **65**, 320. (1946).
105. *Grüneisen, E. — Giebe, E.*: Physik, Ztschr. **13**, 1097. (1912).
106. *Гурьянова Е. М., Гольдштейн И. П.* — «Журнал общей химии», 1962, т. 32, с. 12.
107. *Hackel, W.*: Physik. Z. **37**, 160. (1936).
108. *Hall, J. L. — Gibson, J. A. — Critchfield, F. E. — Phillips, H. O. — Seibert, Ch. B.*: Anal. Chem. **26**, 835. (1954).
109. *Halonen, E. A.*: Snomalaisen Tiedeakatemia. Toimituksia (tun. Acad. Sci. Fennicae) Sarja A. II, 41. (1954).
- 109a. *Haran, E. N. — Gringras, H. — Katz, D.*: J. App. Pol. Sci. **9**, 3505. (1965).
110. *Hartmuth, L.*: Z. Naturforschg. **9b**, 257. (1954).
111. *Hashimoto, Y. — Mori, I.*: J. pharmac. Soc. Jap. **72**, 1532. (1952).
112. *Hedvig P. — Zentai Gy.*: Kémiai Szerkezetkutatás Rádióhullámokkal. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.
113. *Hellwege, K. H. — Langbein, G.*: Kolloid Ztschrift. **172**, 44. (1960).
114. *Hippe, Z. — Mauberg, W.*: Przemysł Chemiczny. **236**. (1963).
115. *Hippel, A. R.*: Dielectric Materials and Applications, London, 1954.
116. *Hoffmann, T.*: Félvezetők és dielektrikumok elmélete. Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1954.
117. *Hoffmann, T.*: Dielektrikumok elmélete. Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1954.
118. *Hoffmann, E. G. — Tornau, W.*: Z. anal. Chem. **186**, 231. (1962).
119. *Hoigné, J. — Gümman, T.*: Helv. Chim. Acta. **41**, 1933. (1958).

120. *Houwink, R.*: Chemie u. Technologie der Kunststoffe, Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig, I. 530. (1954).
121. *Howe, W. H.*: Ire Transactions on Industrial Electronics. 5, 56, (1958).
122. *Howell, B. F.* — *Licastro, P. H.*: Bull. Geol. Soc. America. 70, 1621. (1959).
123. *Hsun-Chin Chu*: Huaxue Tongbao. 11, 696. (1965).
124. *Huber, O.*: Naturwiss. 38, 281. (1951).
125. *Huber, O.*: Z. Angew. Physik. 6, 9. (1954).
- 125a. *Hunt, W. H.* — *Neustadt, M. H.* — *Hart, J. R.* — *Zeleny, L.*: J. Amer. Oil. Chem. Soc. 29, 258. (1952).
- 125b. *Hunt, W. H.* — *Neustadt, M. H.* — *Hart, J. R.* — *Zeleny, L.*: J. Amer. Oil. Chem. Soc. 463. (1953).
126. *Иманов Л. М., Абасов Я. М.* — «Журнал физической химии», 1965, т. 39, стр. 3044.
127. *Иманов Л. М., Мирзоев Ф. Г., Зулфугарзаде К. Е.* — «Журнал физической химии», 1965, т. 39, с. 2836.
128. *Ishida, Y.*: Kolloid Ztschrift 174, 124. (1961).
129. *Ермаков В. И., Латышев Е. В., Антрапцев Ф. И.* — «Заводская лаборатория», 1965, т. 31, с. 889.
130. *Kardos F.*: Magy. Kém. Lapja. 55, 289. (1949).
131. *Kämpf, G.* — *Kohlschütter, H. W.*: Z. anorg. allgem. Chem. 294, 10. (1958).
132. *Keinath, G.* — *Larchinont, N. Y.*: Archiv Techn. Messen V 942—4, 91—94. (1938).
133. *Kirkwood, C. E.* — *Kendrick, N. S.* — *Brown, H. M.*: Textile Res. J. 24, 841. (1954).
134. *Kiss I.*: Hármás rendszerek desztillációs folyamatairól. Kand. dissz. Leningrád, 1954.
135. *Klemm, W.*: Brennstoff-Chem. 34, 294. (1953).
136. *Klutke, F.*: Dechema Monographien. 17, 108. (1951).
137. *Klug, O.*: Bibliográfia. Fémipari Kutató Intézet Kiadványa, 1964.
138. *Klug, O.* — *Bellomo, A.*: ATTI. Soc. Pel. 13, 219. (1967).
139. *Klug, O.* — *Bellomo, A.* — *Sergi, S.*: ATTI Soc. Pel. 11, 389. (1965).
140. *Knoke, S.*: Z. Elektrochem. 43, 749. (1937).
141. *Kohlrusch, F.*: Praktische Physik II. Leipzig, 1950.
142. *van Krevelen, D. W.* — *Schuyer, J.*: Coal Science, Amsterdam, 1957.
143. *Kryszewski, M.* — *Marchal, J.*: J. Polymer Sci. 29, 103. (1960).
144. *Küster, W.*: Hochfrequenztechn. Elektroakust. 59, 129 (1942).
145. *Langbein, G.*: Kunststoffe. 51, 503. (1961).
- 145a. *Лапин А. А.* Электрические влагомеры. М., Госэнергоиздат, 1960.
146. *Laskowski, D. E.* — *Putscher, R. E.*: Anal. Chem. 24, 965. (1952).
147. *Lebrun, A.* — *Liebaert, R.*: Archives des Sci. Geneva, 11, 14. (1958).
148. *Lebrun, A.* — *Constant, E.* — *Moriametz, M.* — *Liebaert R.* — *Risbourg, A.*: Archives des Sci. Geneva, 13, 104. (1960).
149. *Lekmann, H.* — *Kolkmeier, H.* — *Marenbach, M.*: Tonind. Ztg. 78, 336. (1954).
150. *Leonardi, G.* — *Mariani, E.* — *Rumi, B.*: L'Ind. Saccar. 52, 68. (1959).

151. *Lesniak, B.*: Technika Nr 2 (1959).
152. *Liggett, Sc. Myers Tobacco Company*: Brit. Pat. 1028. 720 (1966).
153. *Lisner, A.* — *Thau, A.* — *Schäfer, H. G.*: Die Chemie der Braunkohle Bd I. Halle.
154. *Lück, H.*: Dtsch. Textiltechn. 7, 228. (1957).
155. *Lück, H.* — *Kohn, R.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel. 63, 812. (1961).
156. *Lück, W.*: Feuchtigkeit. München, Wien. (1964).
157. *Majury, T. G.* — *Melville, H. W.*: Proc. Roy. Soc. A 309, 323, 496. (1951).
158. *Mandel, M.* — *Jenard, A.*: Bull. Soc. Chim. Belges 67, 575. (1958).
- ✓ 159. *van der Marel, H. W.*: Soil Sci. 87, 105. (1959).
160. *Maryott, A. A.* — *Smith, E. R.*: Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, NBS Circular 514 Washington, USA (1951).
161. *Matthes, M.* — *Mangartz, H.*: Melliand Textilber. 21, 326. (1940).
162. *Mecke, R.*: Z. Elektrochem. 52, 270. (1948).
163. *Mecke, R.* — *Reuther, A.*: Z. Naturforschg 4a, 269. (1949).
164. *Mecke, R.* — *Rosswog, K.*: Angew. Chem. 66, 75. (1954).
165. *Mecke, R.* — *Rosswog, K.*: Archiv. techn. Messen V 942—5, 185, 942—6, 229. (1955).
166. *Mecke, R.* — *Rosswog, K.*: Z. Elektrochem. 60, 47. (1956).
167. *Mecke, R.* — *Schill, H.*: Z. Elektrochem. 57, 270. (1953).
168. *Michael, R.*: Ing. Diplomarbeit Techn. Lehranstalten, Chemnitz, 1951.
169. *Михайлов Г. П., Борисова Т. И.* — «Журнал технической физики», 1953, т. 23, с. 2159.
170. *Михайлов Г. П., Борисова Т. И.* — «Успехи химии», 1961, т. 30, с. 895.
171. *Millard, D. J.*: Brit. J. appl. Physics 4, 84. (1953).
172. *Miller, C. G.* — *Maass, O.*: Canad. J. Chem. 38, 1606. (1960).
173. Mitteilung aus dem Dielektrikum-Laboratorium Berlin-Süden-de 1934.
174. *Monaghan, P. H.* — *Moseley, T. S.* — *Burkhalter T. S.* — *Nance, O. A.*: Anal. Chem. 24, 193. (1952).
175. *Morleigh, S.*: Automatic 7, 154. (1962).
176. *Möhler, K.* — *Slevogt, K.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 56, 46. (1954).
177. *Müller, F. H.*: Kolloid-Ztschrift. 77, 260. (1936).
178. *Nagy J.* — *Gresz I.* — *G. Ferenczi S.*: Periodika Polytechnica. 10, 335. (1966).
179. *Nagy J.* — *G. Ferenczi S.* — *Nyefedov, O. M.*: Periodika Polytechnica. 10, 319. (1966).
180. *Nagy J.* — *G. Ferenczi S.* — *Mironov, V. F.*: Z. anorg. allgem. Chem. 347, 191 (1966) és Acta Chim. Hung. 47, 189. (1966).
181. *Nagy J.* — *G. Ferenczi S.* — *Farkas R.*: Acta Chim. Hung. 52, 319. (1967).
182. *B. Nagy S.*: Magyar Kémikusok Lapja. 13, 42. (1958).
183. *B. Nagy S.*: MTA. Kém. Tud. Oszt. Közl. 14, 314. (1960).
184. *B. Nagy S.*: Acta Chim. Hung. 27, 49. (1961).

185. *B. Nagy S.*: Többkomponensű rendszerek dielektrometriás vizsgálata. A. Szerves Vegyipari és Műanyagipari Kutató Intézet Tízéves Munkája. Jubileumi Evkönyv, 1961.
186. *B. Nagy S.*: Eszköz kirázási műveletek elvégzésére. 150.354 sz. szabadalom. 1961.
187. *B. Nagy S.*: Önműködő berendezés extrakciós műveletek elvégzésére. 150.142 sz. szabadalom. 1961.
188. *B. Nagy S.*: Magyar Kémikusok Lapja. **19**, 217. (1964).
189. *B. Nagy S.*: Dielektrometria. Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest. 1964.
190. *B. Nagy S.*: Kandidátusi értekezés, 1965.
191. *B. Nagy S.*: Mikrochimica Acta Heft 4—5, 676. (1966).
192. *B. Nagy S.*: Hung. Sci. Instr. 25 (1966) Nr. 5—6. Ung. Wiss. Instr. 41 (1967). Különkiadás.
193. *B. Nagy S.* — *Bellomo, A.* — *Sergio, S.*: ATTI Soc. Pel. **11**, 373 (1965).
194. *B. Nagy S.* — *Péter F.*: Magyar Textiltechnika. **15**, 52 (1963). — Kolorisztikai Értesítő. **5**, 191. (1963). — Przegląd Włókienniczy. **19**, 207. (1965).
- 194a. *B. Nagy S.*: Acta Chim. Hung. **51**, 235. (1967).
195. *B. Nagy S.* — *Varga B.*: Hung. Sci. Instr. **29**, (1968) Nr. 14.
- 195a. *B. Nagy S.* — *Varga B.* — *Szabó G.*: Magyar Kémikusok Lapja **11**. sz. 553. (1969).
- 195b. *B. Nagy S.* — *Erdei J.* — *Varga B.* — *Kiss Andrásné*: Kolorisztikai Értesítő. **11**, 18. (1969).
- 195c. *B. Nagy S.* — *Perényi Imréné* — *Marsi P. P.*: Műanyag és Gumiipar (1969) Nr. 7.
196. *Nebe, E.*: Chemiker Ztg. **80**, 478. (1956).
- 196a. *Nernst, W.*: Wiedemanns Ann. Physik. **60**, 600. (1897).
197. *Oehme, F.*: Chem. Techn. **2**, 216, 349. (1950).
198. *Oehme, F.*: Chem. Techn. **3**, 171. (1951).
199. *Oehme, F.*: Chemische Analysen durch Messung von Dielektrizitäts-Konstanten, VEB Laborchemie Apolda, 1953.
200. *Oehme, F.*: Farbe u. Lack. **59**, 475. (1953).
201. *Oehme, F.*: Pharmazie. **9**, 977. (1954).
202. *Oehme, F.*: Chem. Techn. **6**, 434. (1954).
203. *Oehme, F.*: Chem. Techn. **6**, 503. (1954).
204. *Oehme, F.*: Naturwiss. **41**, 327. (1954).
205. *Oehme, F.*: Chem. Techn. **7**, 525. (1955).
206. *Oehme, F.*: Chem. Techn. **7**, 704. (1955).
207. *Oehme, F.*: Naturwiss. **42**, 14. (1955).
208. *Oehme, F.*: Z. Naturforsch. **10b**, 725. (1955).
209. *Oehme, F.*: Pharmazie. **11**, 335. (1956).
210. *Oehme, F.*: Chemiker Ztg. **80**, 162. (1956).
211. *Oehme, F.*: Angew. Chem. **68**, 457. (1956).
212. *Oehme, F.*: Regelungstechnik. **4**, 173. (1956).
213. *Oehme, F.*: Z. anal. Chem. **150**, 93. (1956).
214. *Oehme, F.*: Chem. Tech. **8**, 498. (1956).
215. *Oehme, F.*: Chem. Tech. **8**, 594. (1956).
216. *Oehme, F.*: Z. Naturforsch. **12b**, 370. (1957).

217. *Oehme, F.*: Dielektrische Messmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
218. *Oehme, F.*: Chem. Ing.-Tech. **30**, 521. (1958).
219. *Oehme, F.*: Parfümerie u. Kosmetik. **39**, 242. (1958).
- 219a. *Oehme, F.*: Farbe u. Lack. **64**, 183. (1958).
220. *Oehme, F.*: Farbe u. Lack. **64**, 319. (1958).
221. *Oehme, F.*: Chem. Ind. **19**, 224. (1958) Nr. 5.
222. *Oehme, F.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel. **60**, 997. (1958).
223. *Oehme, F.*: Chemiker Ztg. **82**, 224. (1958).
224. *Oehme, F.*: Kunststoff-Rundschau. **5**, 524. (1958).
225. *Oehme, F.*: Angew. Chem. **71**, 572. (1959).
226. *Oehme, F.*: Angew. Chem. **71**, 401. (1959).
227. *Oehme, F.*: Kunststoffe. **49**, 226. (1959).
228. *Oehme, F.*: Chemiker Ztg. **83**, 83. (1959).
229. *Oehme, F.*: Chemiker Ztg. **83**, 330. (1959).
230. *Oehme, F.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel. **61**, 218. (1959).
231. *Oehme, F.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel. **61**, 363. (1959).
232. *Oehme, F.*: Erdöl u. Kohle. **12**, 623. (1959).
233. *Oehme, F.*: Farbe u. Lack. **65**, 498. (1959).
234. *Oehme, F.*: Z. anal. Chem. **167**, 271. (1959).
235. *Oehme, F.*: Z. Naturforsch. **14b**, 779. (1959).
236. *Oehme, F.*: Erdöl u. Kohle. **13**, 740. (1960).
237. *Oehme, F.*: Farbe u. Lack. **66**, 142. (1960).
238. *Oehme, F.*: Angew. Chem. **72**, 489. (1960).
239. *Oehme, F.*: J. of Electroanal. Chem. **1**, 181. (1959/60).
240. *Oehme, F.*: Chemiker Ztg. **84**, 291. (1960).
241. *Oehme, F.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel, **62**, 910. (1960).
242. *Oehme, F.*: Chemiker Ztg. **85**, 257. (1961).
243. *Oehme, F.*: Erdöl u. Kohle. **14**, 711. (1961).
244. *Oehme, F.*: Dielektrische Messmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. Verlag Chemie, Weinheim 1962, (második bővített kiadás).
245. *Oehme, F.*: Angewandte Konduktometrie. Heidelberg, 1961.
246. *Oehme, F.*: Z. anal. Chem. **186**, 215. (1962).
247. *Oehme, F.* — *Ebert, G.*: Pharmazie. **6**, 471. (1951).
248. *Oehme, F.* — *Ebert, G.*: Chem. Techn. **5**, 363. (1953).
249. *Oehme, F.* — *Ebert, G.*: Chem. Techn. **6**, 471. (1954).
250. *Oehme, F.* — *Feinauer, M.*: Chemiker Ztg. **85**, 902. (1961).
251. *Oehme, F.* — *Feinauer, M.*: Chemiker Ztg. **86**, 71. (1962).
252. *Oehme, G.* — *Wolf, S.*: Chem. Techn. **2**, 216. (1950).
253. *Onsager, L.*: J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486. (1936).
254. *Opel, H.* — *Ardelt, W.*: Chem. Techn. **19**, 178. (1967).
255. *Oplatka, G.*: Physik. Z. **43**, 296. (1933).
256. *Осипов О. А., Панина М. А., Каширенинов О. Е., Немиров Г. В., Шеломов И. К.* — «Журнал общей химии», 1961, т. 31, с. 3153.
257. *Осипов О. А., Панина М. А., Лемперт Л. Е.* — «Журнал общей химии», 1955, т. 25, с. 662.
258. *Phadke, R. S.*: J. Indian Inst. Sci. **34**, 293. (1952).
259. *Palm, K.*: Z. f. Chemie. **3**, 1. (1963).
260. *Palmer, L. S.*: Proc. Phys. Soc. Sect. **B**, **65**, 674. (1952).
261. *Паненко В. В.* — «Журнал физической химии», 1963, т. 12, с. 1172.



262. Papp, A.: An. Stiint. Univ. A. I. Cuza, Iasi, Sect. I. (N. S.) 3, 263. (1957).
263. Patterson, G. D.: Anal. Chem. 27, 574. (1955).
264. Pegoraro, M.: Materie Plastiche ed Elactomeri. 31, 803. (1965).
265. Petri, H. — Widorn, W.: Ing.-Arbeit, Fachschule f. Chemie. Kötchen/Anh. 1953.
- 265a. Péter F. — B. Nagy S.: Kolorisztikai Értésítő. 374. 1964/5.
266. Pohl, H. A. — Bacskai, R. — Purcell, W. P.: J. of Physical Chemistry. 64, 701. (1960).
267. Pungor E.: Oszcillometria és Konduktometria. Akadémiai Kiadó Budapest, 1963.
268. Pungor E. — B. Nagy S. — Szabó G.: Tranzistoros Oszcillometriás készülék. 154.475 sz. szabadalom, 1967.
269. Pungs, L. — Preuner, G.: Physik. Z. 20, 551. (1919).
270. Quarg, M. — Dietze, M. — Viehweg, H.: Cseh szab. 104 873. 1962.
271. Rampolla, R. W. — Miller, R. C. — Smyth, Ch. P.: J. chem. Physics. 30, 556. (1959).
272. Reinisch, L.: Compt. Rend. 237, 564. (1953), C. A. 48, 7151b (1954).
273. Ripley, B. D. — McIntosh, R.: Canad. J. Chem. 39, 526. (1961).
274. de Rosen, H. — Wicke, L. V. — Deuton, S. W.: Anal. Chem. 24, 1620. (1952).
275. Rust, H. H.: Angew. Chem. 63, 43. (1951).
276. Sakagani, T.: J. Soc. Textile Cellulose Ind. (Japán) 7, 369, 491. (1951).
277. Schay G. — Nagy L. — Soós J. — Szekrényesy T.: Nagyfrekvenciás impedancia mérőberendezés. 149.504 sz. szabadalom. 1961.
278. Schering, H. — Burmester, W.: Z. Instrumentenkunde. 44, 98. (1924).
279. Schmidt, W.: Ann. Physik. 64, 713. (1921).
280. Schreyer, G.: Kunststoffe. 55, 45. (1965).
281. Schupp, R. — Mecke, R.: Z. Elektrochem. 51, 40. (1948).
282. Schwann, H.: Ann. Physik. 5, 253. (1950).
283. Schwindt, H. J.: Z. Physikal. Chem. 39, 275. (1938).
284. Scott, A. H. — McPherson, A. T. — Curtis, H. L.: Archiv Techn. Messen V 942—1, 90, (1935).
285. Шека И. А. — «Журнал общей химии», 1956, т. 26, с. 1340.
286. Шека И. А. — «Журнал общей химии», 1957, т. 27, с. 848.
287. Shawhan, E. N. — Loveland, J. W.: Capacity and Dielectric Constant. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis I. 263—302, 1966.
288. Slevogt, K.: Dechema Monographien. 14, 97. (1950).
289. Slevogt, K.: Dechema Monographien. 47, 95. (1951).
290. Slevogt, K.: Die Stärke. 4, 117. (1952).
291. Slevogt, K.: Tonind. Ztg. 76, 21. (1952).
292. Slevogt, K.: Dechema Monographien. 25, 146. (1955).
293. Slevogt, K. — Dörffel, P.: Tabak — Ztg. 13, 4. (1956).
294. Slevogt, K. — Oehme, F.: Ztschrift Instr. Kunde. 69, 160. (1961).
295. Smetana L.: Dipl. munka, 1966. (Műgyetem.)

296. Smyth, C. P. — Walls, W. S.: Electric Moment and Molecular Structure. 54, 2261. (1932).
297. Smyth, Ch. P.: Dielectric Behavior and Chemical Structure, New York, 1955.
298. Smyth, J. W.: Electric Dipole moments, Butterworth, New York, 1955.
299. Снегирев М., «Электроника в бумажной промышленности», М., 1951.
300. Snobl, D. — Lehar, L.: Chemický průmysl. 7, 402. (1957).
301. Snobl, D. — Lehar, L.: Collection Czechoslov. Chem. Comm. 23, 172. (1958).
302. Snoek, J. L.: Physik Z. 35, 196. (1934).
303. Soós J. — Szekrényesy T.: Periodika Politechnika. 8, 29. (1964).
304. Spauszus, S.: Z. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde. 115, 23. (1955).
305. Starke, H.: Wiedemanns Ann. Physik. 60, 629. (1897).
306. Steinhoff, G.: Z. Spiritusind. 57, Nr. 25 (1934).
307. Suryanarayana, C. V. — Somasundaram, K. M.: Acta Chim. Hung. 24, 31. (1960).
308. Szabó, G. — B. Nagy S.: J. of Sci. Instr. 39, 414 (1962).
309. Szabó G. — B. Nagy S.: Univerzális rádiófrekvenciás anyagvizsgáló készülék 148.670 sz. szabadalom (1959).
310. Szabó G. — B. Nagy S.: Univerzális rádiófrekvenciás anyagvizsgáló készülék 149.345 sz. pótszabadalom. 1960.
311. Szalay S.: Gázkeverékek dielektromos viselkedése. Dissz. 1932.
312. Szalay T. — Várallyai L. — Porzsolt E.: Magy. Kém. Folyóirat. 71, 502. (1965).
313. Szekrényes P.: Dielektromos állandó felhasználása biner elemek desztillációjánál. (Diplomaterv) Műgyetem, 1958.
314. Szűcsev, A. Ja. — Remenko, Sz. D.: Zavodszkaja Lab. 30, 1141. (1964).
315. Szkanavi, G. I.: A dielektrikumok fizikája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953.
316. Takács P. — György I.: Koszenek dielektromos sajátosságainak vizsgálata. (Bányászati Kutató Intézet Kutatási jelentés, 1968).
317. Tamamushi, B. — Akiyama, H.: Ztschr. Elektrochem. 47, 340. (1941).
318. Thomas, B. W. — Faegin, F. J. — Wilson, G. W.: Anal. Chem. 23, 1750. (1951).
319. Троицкий Г. В. — «Биохимия», 1940, т. 5, с. 375.
320. Turner, D. W.: Nature. 181, 1265. (1958).
321. Uhl, W. C.: Petroleum Processing. 7, 1433. (1952).
322. Ullmann, F.: Encyklopädie der technischen Chemie II. kötet 455—479. Urban, Schwarzenberg. München, Berlin, 1961.
323. Усиков С. В. — «Журнал физической химии», 1961, т. 35, с. 1489.
324. Усиков С. В. — «Журнал физической химии», 1963, т. 37, с. 1641.
325. Vaughan, W. E. — Bergmann, K. — Smyth, C. P.: J. Phys. Chem. 65, 94. (1961).

326. Vaughan, W. E. — Smyth, Ch. P.: J. Physik. Chem. 65, 98. (1961).
327. Венедиктова Р. И., Власенко И. В. — «Заводская лаборатория», 1964, т. 30, с. 1332.
328. Веселовский П. Ф., Воробьева Е. П. — «Пластические массы», 1963, № 2, с. 6.
329. Viehweg, H.: Chem. Techn. 13, 13. (1961).
330. Viehweg, R. — Gast, Th.: Z. techn. Phys. 24, 56. (1943).
331. Viehweg, H. — Rose, K. — Görner, W.: Chem. Techn. 13, 536. (1961).
332. Voltz, S. E. — Rigg, M. W.: J. physik. chem. 58, 537. (1954).
- 332a. Wada, V. — Oda, M.: Kobunshi Kagaku. 10, 502. (1953).
333. Wagner, K. W.: Arch. Elektrotechnik. 2, 371. (1914).
334. West, Ph. W. — Robichaux, T. — Burkhalter, T. S.: Anal. Chem. 23, 1625. (1951).
335. West, Ph. W. — Senise, P. — Burkhalter, T. S.: Anal. Chem. 24, 1250. (1952).
336. Weygand, C.: Organisch-chemische Experimentierkunst, Leipzig (1948).
337. Winefordner, J. D. — Steinbrecher, D. — Lear, W. E.: Anal. Chem. 33, 515. (1961).
338. Wirth, H.: Mitteilungen des Inst. Entwickl. Chem. Phys. Analysenmethoden WTW 3, 10. (1960).
339. Wolf, S.: Chemiker Ztg. 80, 552. (1956).
340. Wolf, S.: Z. anal. Chem. 143, 415. (1954).
341. Wolf, S. — Münster, C. — Sarfert, E.: Z. Anal. Chem. 140, 25. (1953).
342. Wulff, P.: Angew. Chem. 50, 72. (1957).
343. Wulff, P. — Schwindt, H.: Angew. Chem. 50, 72. (1937).
344. Yamafuji, K. — Yöichi, I.: Kolloid Ztschrift. 175, 27. (1961).
345. Zahn, C. T.: Physik. Rev. 24, 400. (1924).
346. Жильников И. В. — «Журнал физической химии», 1962, т. 36, с. 2406.

Muszaki vezető: Tamás László — Muszaki szerkesztő: Márkus Bálint  
A borítót és a kötést tervezte: Pázdán Zsuzsa  
A könyv formátuma: A5 — Példányszám: 1100 — Ívterjedelem: 12 (A5)

Abrák száma: 133 — Papir minősége: Delta, 100g

Betűcsalád és méret: Extended, bg/gm, és col/pt —  
Azonossági szám: 30 704

MŰ: 1439—i—7072

Készült az MSZ 5601-59 és 5602-55 szerint

69.3533 Egyetemi Nyomda, Budapest. Felelős vezető:  
Janka Gyula igazgató

Предисловие редактора к русскому изданию . . . . .	3
Предисловие автора к русскому изданию . . . . .	5
Введение . . . . .	
а) Определение предмета диэлектromетрии . . . . .	7
б) Краткий исторический обзор развития метода . . . . .	8

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### ИЗМЕРЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

Глава первая. Теоретические основы . . . . .	11
1. Общие сведения . . . . .	11
2. Электрофизический подход . . . . .	13
3. Молекулярно-физический подход . . . . .	14
а) неполярные молекулы . . . . .	15
б) Полярные молекулы . . . . .	15
в) Влияние температуры на диэлектрическую проницаемость . . . . .	16
г) Влияние частоты на диэлектрическую проницаемость. Понятие комплексной диэлектрической проницаемости . . . . .	17
4. Интерпретация уравнений поляризации Дебая, Клаузиуса—Мосотти, Онзагера . . . . .	20
Глава вторая. Методы диэлектromетрии. Измерительные приборы и измерительные ячейки . . . . .	21
5. Классификация методов . . . . .	21
а) Электростатические методы . . . . .	22
б) Измерение емкости на переменном токе . . . . .	23
в) СВЧ-методы . . . . .	25
6. Венгерские диэлектromетрические приборы . . . . .	28
7. Зарубежные диэлектromетрические приборы . . . . .	37
8. Измерительные ячейки и их классификация . . . . .	42
а) Контактные измерительные ячейки и зонды . . . . .	45
б) Бесконтактные измерительные ячейки . . . . .	47
9. Схема подстройки нуля и нулевой триммер . . . . .	49
10. Компенсация температурной зависимости диэлектрической проницаемости . . . . .	51

Глава третья. Измерение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь	53
11. Измерение диэлектрической проницаемости	53
а) Измерение диэлектрической проницаемости жидкостей	53
б) Диэлектрометрические исследования порошков	58
в) Диэлектрометрические исследования пластин, фольги и пленок	62
12. Диэлектрические потери и их измерение	66
а) Влияние частоты на диэлектрические потери. Построение диэлектрического спектра	66
б) Влияние температуры на диэлектрические потери	68
в) Агрегатное состояние и диэлектрические потери	68
г) Измерение диэлектрических потерь	69

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ

Глава четвертая. Диэлектрометрия в структурных исследованиях	72
13. Зависимость между структурой и диэлектрической проницаемостью	72
14. Эффект ассоциации	75
15. Измерение дипольного момента	76
Глава пятая. Применение диэлектрометрии в области химического анализа	78
16. Определение степени чистоты и идентификация веществ	78
17. Анализ двойных и псевдодвойных смесей	79
а) Анализ, основанный на применении калибровочных кривых диэлектрической проницаемости	80
б) Диэлектрометрическое титрование	85
18. Анализ двойных систем по значению температурного коэффициента диэлектрической проницаемости	89
19. Диэлектрометрическое определение содержания воды	90
а) Типы связи молекул воды в соединениях	90
б) Определение содержания воды в жидкостях	95
в) Определение содержания воды в порошках и зернистых материалах	96
г) Определение влажности пленок и фольги в лабораторных условиях	100
20. Анализ тройных систем	102
21. Анализ водных и неводных растворов	105
22. Применения диэлектрометрии в других областях аналитической химии	107
Глава шестая. Диэлектрометрический контроль химических процессов	109
23. Дистилляция	109
24. Выпаривание	113
25. Экстракция	116
а) Перфорация	116
б) Перколяция	120
26. Разделение неоднородных систем	121

а) Экстракция веществ	122
б) Исследование устойчивости водных эмульсий	123
27. Сорбция	124
а) Контроль сорбционных процессов, происходящих на молекулярном сите	125
б) Измерение сорбционной мощности и сорбционной активности молекулярных сит	126
в) Диалосорбер — сорбционная установка, контролируемая диэлектрометром	128
28. Осушка	131
а) Осушка жидкостей	131
б) Осушка газов с помощью молекулярного сита	131

### Глава седьмая. Контроль реакций органической химии

29. Непрерывный контроль реакций (условия, типы, характеристика)	134
а) Реакции между газом и жидкостью	135
б) Реакции жидкость—жидкость, жидкость—твердое вещество	139
в) Реакции, сопровождающиеся изменением консистенции (полимеризация, пространственное структурирование)	144
30. Периодический контроль реакций	145
а) Контроль реакций без предварительной обработки пробы	146
б) Контроль реакций с предварительной обработкой пробы	149

### Глава восьмая. Практические применения метода диэлектрических потерь

31. Исследование качества и чистоты веществ	150
32. Применение метода диэлектрических потерь в области анализа	151
33. Изучение механизмов реакций	153
а) Пространственное структурирование	153
б) Реакции полимеризации и поликонденсации	154
в) Старение в результате процессов окисления	155

### Глава девятая. Применение диэлектрометрии в различных областях промышленности

34. Производство лаков и синтетических материалов	156
35. Текстильная промышленность	161
36. Резиновая промышленность	164
37. Производство растительного масла	165
38. Производство минеральных масел	166
39. Бумажная промышленность	167
40. Пищевая промышленность (пекарная, мукомольная, молочная, мясная и др.)	167
41. Табачная промышленность	169
42. Химия и технология угля	169
43. Химическая промышленность	171
44. Отрасли промышленности, использующие неорганические химические вещества	172
45. Применение диэлектрометрии в приборах контроля, регистрации и автоматизации промышленного производства	173



I. Диэлектрическая проницаемость органических соединений . . . . .	170
а) Углеводороды алифатические . . . . .	170
б) Углеводороды циклические . . . . .	170
в) Галогенозамещенные углеводороды алифатические . . . . .	178
г) Галогенозамещенные углеводороды циклические . . . . .	178
д) Спирты и другие гидроксильные соединения . . . . .	179
е) Карбоновые кислоты и их производные . . . . .	180
ж) Эфиры . . . . .	180
з) Альдегиды, кетоны . . . . .	181
и) Сложные эфиры алифатические . . . . .	182
к) Сложные эфиры ароматические . . . . .	183
л) Амины и нитрилы . . . . .	183
м) Гетероциклические соединения . . . . .	184
II. Диэлектрическая проницаемость неорганических соединений . . . . .	185
III. Диэлектрическая проницаемость эталонных (диэлектрически чистых) жидкостей . . . . .	185
IV. Диэлектрическая проницаемость смеси диоксан—вода . . . . .	186
V. Дипольные моменты . . . . .	186
Список литературы . . . . .	186

ШАНДОР Б. НАДЬ

ЭЛЕКТРОМЕТРИЯ

Редактор издательства Н. А. Медведева  
Обложка художника А. М. Кувшинникова  
Технический редактор Л. В. Иванова  
Корректор Э. А. Филановская

Сдано в набор 18/XI1975 г. Подписано к печати 11/III 1976 г.  
Формат 84×108<sup>1/32</sup> . . . . . Бумага типографская № 2  
Усл. печ. л. 10,5 Уч.-изд. л. 11,03 Тираж 2100 экз. Зак. 425  
Цена 73 коп.

Издательство «Энергия», Москва, М-114, Шлюзовая наб., 13.

Московская типография № 10 Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10.



