

М. М. ЯКШИН и В. М. ЕЗУЧЕВСКАЯ

КРИОСТАТ И ЖИДКОСТНОЙ КОНДЕНСАТОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПО ИММЕРСИОННОМУ МЕТОДУ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Вопрос об измерении диэлектрической проницаемости кристаллов при низких температурах возник в связи с особым поведением веществ, содержащих цеолитную воду, в ходе систематического исследования диэлектрических свойств кристаллов комплексных соединений. Для этих измерений был использован построенный одним из нас [1] еще в 1938 г. диэлькометр. Применительно к новой задаче прибор потребовал частичной замены и дополнительных частей установки. Вместо термостата для жидкостного конденсатора нужно было поставить криостат; соответственно было необходимо также изменить и конструкцию и материал самого жидкостного конденсатора.

1. ОПИСАНИЕ АППАРАТУРЫ

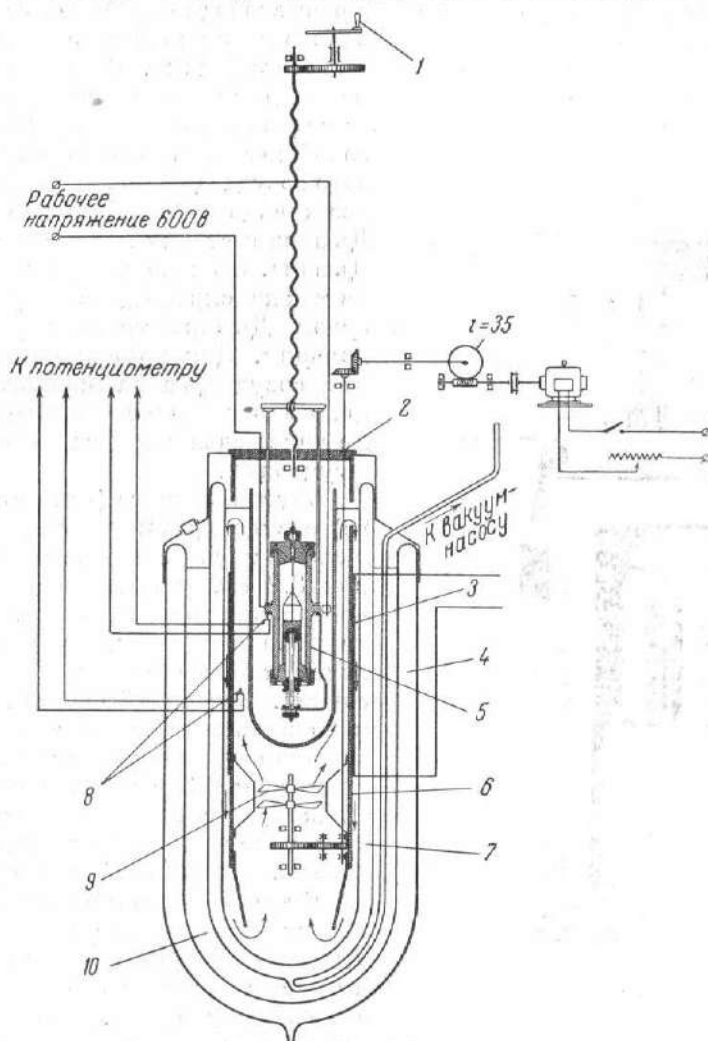
1. Криостат

Схема криостата дана на фиг. 1*. Наружным футляром криостата служат два поставленных друг на друга дубовых ящика с застекленными задними стенками и дверцами в передних стенках. Крышки обоих ящиков сделаны из гетинакса. Размеры нижнего ящика $34 \times 34 \times 60$ см, а верхнего — $30 \times 30 \times 36$ см. Крышка нижнего ящика — это дно верхнего. По наружному краю этого дна просверлено восемь отверстий для болтов, закрепленных в торцы стенок нижнего ящика; при помощи шайб и гаек оба ящика свинчиваются и составляют одно целое (фиг. 2).

Внутри нижнего ящика на дне укреплен ящик меньших размеров ($20 \times 20 \times 24$ см), в который вставлен сосуд Дьюара с внутренним диаметром 13,8 см и высотой 46,5 см. Пространство между внутренними стенками маленького ящика и наружными стенками сосуда Дьюара заполнено толстыми листами войлока с вырезанными в них отверстиями, по форме отвечающими форме прилегающих к ним стенок сосуда Дьюара. В дне ящика сделано отверстие для предохранения запаянного отростка сосуда Дьюара от поломки. Как обычно стенки сосуда Дьюара посеребренны, но на противоположных по диаметру образующих цилиндра оставлены непосереб-

* Подобный криостат описан ван-Ламмереном [2].

ренными две широкие полосы для наблюдения уровня жидкого азота в сосуде Дьюара. Сверху на сосуд Дьюара надета алюминиевая крышка, выведенная таким образом, что ее более широкая нижняя часть, представляющая невысокую полосу цилиндра, неплотно охватывает снаружи



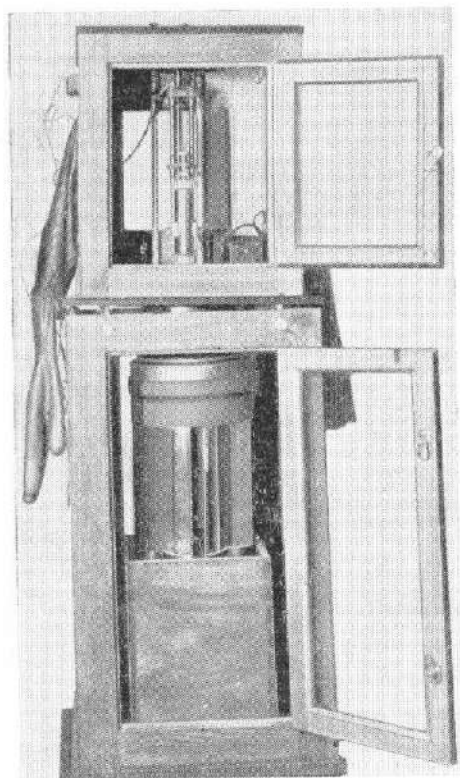
Фиг. 1. Схема криостата

1 — рукоятка вертикальной подачи конденсатора; 2 — крышка; 3 — обогреватель; 4 — наружный сосуд Дьюара; 5 — конденсатор; 6 — бакелитовая труба; 7 — внутренний сосуд Дьюара; 8 — терморпара; 9 — вентиляционный насос; 10 — жидкий азот

верхнюю часть сосуда Дьюара, а такая же верхняя цилиндрическая полоса меньшего диаметра свободно пропускает сквозь центральное отверстие в крышке второй сосуд Дьюара с внутренним диаметром 9,4 см и высотой 48 см.

Стенки второго сосуда Дьюара не посеребренны. Сосуд этот у дна снабжен вместо обычного запаянного отрезка длинной трубкой, согнутой и направленной вдоль наружной стенки вверх до выхода ее из наружного сосуда Дьюара через специальное отверстие в алюминиевой крышке. Эта трубка

выше крышки согнута под прямым углом и выведена через прорезь в деревянной стенке нижнего ящика наружу, где она при помощи сильфона и пиццина соединена с вакуумной установкой. Второй сосуд Дьюара помещен в нижнем ящике так, что его нижний конец почти доходит до дна наружного сосуда Дьюара, а его верхний рант свободно входит внутрь металлического низкого цилиндра, укрепленного на нижней стороне центрального отверстия в гетинаксовом дне верхнего ящика. Внутренний сосуд Дьюара удерживается в таком положении двумя широкими резиновыми кольцами, из которых одно охватывает металлическое кольцо на гетинаксовой крышке и ниже стенку внутреннего сосуда Дьюара, а другое — верхнее кольцо крышки нижнего сосуда Дьюара и стенку внутреннего сосуда Дьюара. Нижнее кольцо этой крышки также скреплено с наружным сосудом Дьюара третьим резиновым кольцом. Для наливания в наружный сосуд Дьюара жидкого азота и для выхода паров в его алюминиевой крышке сделаны два отверстия с штуцерами.

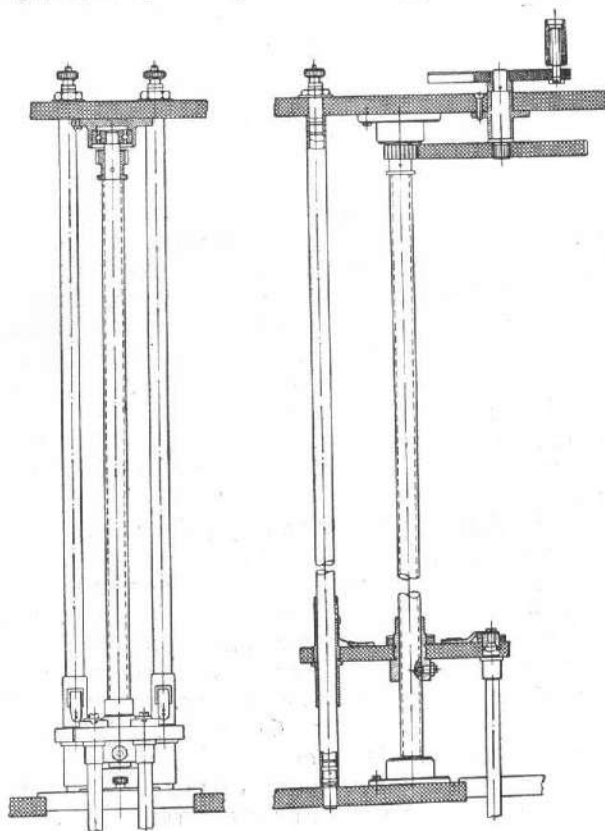


Фиг. 2. Наружный вид криостата

Внутри второго (непосеребренного) сосуда Дьюара помещена карболитовая труба с внутренним диаметром 8,2 см, укрепленная сверху в центральном отверстии гетинаксового дна верхнего ящика и снабженная внизу конической медной полкой насадкой. В верхней части этой трубы коаксиально укреплен медный полый цилиндр с полусферическим дном диаметром 6,3 см и высотой 21 см, служащий при измерениях воздушным термостатом жидкостного конденсатора. В нижней части карболитовой трубы выше конической насадки укреплена медная коробочка, содержащая в себе пропеллерную мешалку и систему шестерен для приведения ее во вращение. Ось одной из шестерен выведена между стенками медного цилиндра и карболитовой трубы через гетинаксовую перегородку в верхний ящик, где она оканчивается конической зубчаткой, связанной через червячный редуктор с осью электромотора. Клеммы проводов, подводящих ток к мотору, расположены справа на наружной стороне гетинаксовой крышки верхнего ящика.

В стенке карболитовой трубы несколько ниже верхней части погруженного в бачок жидкостного конденсатора (см. ниже) сделаны четыре прямоугольных отверстия размером $2 \times 2,5$ см, расположенные по концам двух взаимно перпендикулярных диаметров горизонтального сечения трубы. При монтаже прибора труба устанавливается так, чтобы эти отверстия приходились против середины стенок нижнего ящика. Тогда через стенки внутреннего сосуда Дьюара можно легко видеть нижний край одного из этих отверстий и наблюдать, как охлаждающая жидкость, залитая во второй сосуд Дьюара

до уровня несколько ниже нижнего края окна в карболитовой трубе, поднимается внутри этой трубы при пуске в вход мешалки (400—600 об/мин) и ровной струей переливается через нижний край отверстия. Таким путем обеспечивается хорошее перемешивание охлаждающей жидкости и равномерный ее ток в узком кольцевом пространстве между внутренней стенкой второго сосуда Дьюара и карболитовой трубой. Как раз на этом участ-



Фиг. 3. Подъемный механизм конденсатора

ке наружной поверхности карболитовой трубы навита спираль из нихромовой проволоки, служащая для подогрева в случае надобности охлаждающей жидкости. Клеммы от этого нагревателя выведены также на правую сторону верхней гетинаксовой крышки. Сопротивление нихромового нагревателя 30 ом.

Верхний дубовый ящик предназначен для помещения и закрепления станочка, удерживающего в рабочем положении жидкостной конденсатор, включенный в общую емкость колебательного контура гетеродина генераторной части диалкометра, и подъемного механизма этого станочка (фиг. 3). Сам станочек состоит из двух латунных трубчатых стоек, к нижним концам которых прикреплены правый и левый горизонтальные держатели с плоскими пружинами из фосфористой бронзы. В теле держателей выбраны полуцилиндрические гнезда для помещения в них осевых отростков жидкостного конденсатора, а пружины соответственно изогнуты так, чтобы обеспечить надежный скользящий электрический контакт с осевыми отростками. Внизу стойки скреплены пластинкой из текстолита. В средней

части стоек они также скреплены опорной, треугольной гетинаксовой панелькой; в двух углах этой панельки проходят стойки, а в третьем углу помещен пружинный держатель, фиксирующий положение жидкостного конденсатора, свободно качающегося вокруг горизонтальной оси, «головую вверх» и «головую вниз». Верхние концы стоек закреплены на одной стороне гетинаксовой панели большего размера, на другой стороне которой помещены обоймы, скользящие по вертикальным латунным направляющим и прижатые к ним пружинами (фиг. 3). Направляющие укреплены в гетинаксовых дне и в крышке верхнего ящика вблизи задней его стенки. Обоймы соединены металлическими проводами со стойками станочка, а выходящие через крышку ящика концы направляющих снабжены клеммами для подачи переменного напряжения на обкладки жидкостного конденсатора. В центре той же панели находится гайка штанги с прямоугольной винтовой нарезкой, вращающейся во втулках, вделанных в дно и крышку верхнего ящика. В верхней части штанги посажена шестеренка, связанная с другой шестерней большего диаметра, на верхней части оси которой, выходящей на наружную сторону крышки ящика, насажен маховичок с ручкой. Вращением этого маховичка подъемный механизм приводится в действие, причем при любом положении жидкостного конденсатора все время остается включенным в контур гетеродина. Когда конденсатор погружен в медный бачок до предельного положения, тогда центральное отверстие в дне верхнего ящика (просвет карболитовой трубы) закрывается разрезной гетинаксовой крышкой с вырезами для проходящих через эту крышку стоек поддерживающего жидкостной конденсатор станочка. Обе части крышки снабжены ручками для удобного ее снятия и установки на место.

В боковых стенках верхнего ящика вырезаны эллиптические отверстия (вертикальная ось — 13 см и горизонтальная — 10,5 см), в которых укреплены при помощи эллиптических же металлических накладок на шурупах длинные рукава из тонкой резины; рукава эти кончаются приклеенными к ним резиновыми хирургическими перчатками. Это приспособление служит для манипуляций внутри ящика без открывания дверцы ящика во избежание попадания влаги. Удаление влаги достигается пропусканием по стеклянной трубке, проходящей сквозь одну из боковых стенок верхнего ящика, постоянной струи сухого воздуха или азота.

Для измерения температуры охлаждающей жидкости и температуры стенки жидкостного конденсатора служат две медноконстантановых термопары. Холодный спай одной из термопар погружен в охлаждающую жидкость ниже дна медного бачка; ветви этой термопары выведены в фарфоровых трубках между стенками бачка и карболитовой трубы и далее на верхнюю крышку деревянного футляра. Холодный спай второй термопары помещен в кварцевый колпачок, вделанный в левый держатель осевого отростка жидкостного конденсатора; обе ветви этой термопары также в фарфоровых трубках пропущены внутри полой левой стойки станочка и далее выведены на верхнюю крышку криостата. Горячие спаи обеих термопар погружены каждый в отдельную пробирку, наполненную вазелиновым маслом, а обе пробирки помещены в сосуд Дьюара, наполненный смесью льда с водой.

2. Жидкостной конденсатор

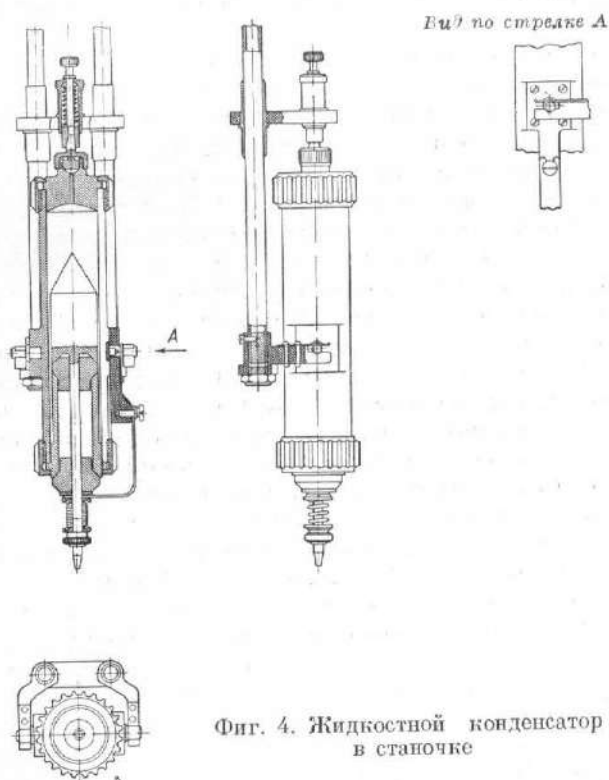
Применявшаяся нами ранее форма жидкостного конденсатора [1] была неприемлема в настоящей работе по следующим причинам:

1) конденсатор должен находиться длительное время при постоянной низкой температуре. Части ранее построенного конденсатора были изго-

товлены из материалов с резко различными линейными температурными коэффициентами расширения. Имелась опасность, что конденсатор в новых условиях может дать течь;

2) габариты конденсатора были неудобны для погружения его в криостат любой конструкции;

3) конденсатор во время работы должен быть заполнен диэлектрической жидкой смесью и испытываемыми кристаллами. Наличие внутри конденсатора во время измерения пузырька воздуха совершенно не допускается.



Фиг. 4. Жидкостной конденсатор
в станочке

При работе в обычных условиях, когда и заполнение конденсатора и измерения делаются почти при одной и той же температуре, отсутствие пузырька воздуха во внутреннем объеме конденсатора достигается относительно легко. Совсем иначе обстоит дело при низких температурах. Здесь вследствие значительной разницы в коэффициентах расширения материала конденсатора и находящейся в нем жидкости неизбежно произойдет образование газового пузырька, когда заполненный при комнатной температуре конденсатор примет в криостате температуру, нужную для измерения. Поэтому элиминирование вредного влияния пузырька на результат измерения должно быть специально предусмотрено в разработке конструкции конденсатора.

Во вновь изготовленном конденсаторе удалось устранить все отмеченные с точки зрения новой задачи дефекты прежней конструкции. Прежде всего было сокращено число материалов, примененных для изготовления частей. В старом конденсаторе были латунные, стеклянные, никелевые, эбонитовые и кварцевые части, кроме того, внутренняя поверхность тела

конденсатора и вкладыши снаружи были позолочены, а стекло и металл соединены цементом Сореля. В новом конденсаторе в качестве основных материалов взяты инвар и кварц. Лишь для наружных изолирующих частей применен текстолит, а для подводящих напряжение деталей — медь. Для изготовления пружины взята пружинная стальная проволока. Инвар и кварц выбраны потому, что их температурные коэффициенты расширения близки. Изготовление инваровых поковок было любезно выполнено по нашей просьбе экспериментальным заводом Центрального научно-исследовательского института металлургической промышленности. Средний линейный коэффициент расширения этих поковок, по определению завода, $\alpha_{0-50^\circ} = 1,10 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Основные размеры важнейших частей конденсатора сохранены прежними, а именно, диаметр вкладышей — 20 мм, высота цилиндрической части вкладышей соответственно 10, 20 и 30 мм, внутренний диаметр наружной обкладки конденсатора — 22 мм (фиг. 4). Таким образом, ширина (по радиусу) кольцевого рабочего пространства конденсатора попрежнему составляет 1 мм. Стеклянная крышка с пробкой теперь заменена инваровой пришлифованной к верхней части внутренней поверхности тела конденсатора пробкой. Кроме шлифа эта пробка удерживается еще и накладной гайкой. Внизу пробка ограничена сферической поверхностью, а по ее оси проточен тонкий каналец, расширяющийся в головке пробки и закрывающийся пришлифованным диском. Диск удерживается навинченной гайкой, оканчивающейся небольшим отростком, защелкивающимся в пружинный держатель, укрепленный в средней текстолитовой панели станочка.

В прежней конструкции вкладыш опирался на кварцевую втулку, лежащую на дне корпуса конденсатора. Сейчас кварцевая втулка опирается на инваровый полый цилиндр с наружным диаметром в 20 мм, который внизу расширяется и скрепляется с корпусом шлифом и накладной гайкой. Снизу корпус конденсатора закрывается второй кварцевой втулкой, через которую (как и через первую) проходит осевой длинный отросток вкладыша. На этот отросток, кроме второй кварцевой втулки, последовательно надеваются шайба, распределяющая давление пружины на всю нижнюю поверхность втулки, шинка, подводящая напряжение к вкладышу, пружина с ее шайбами, и на нарезку отростка навинчивается гайка, сжимающая пружину. В местах соприкосновения инваровых и кварцевых деталей они пришлифованы друг к другу не по плоским, как раньше, а по коническим поверхностям, что не только увеличивает поверхность шлифов, но и лучше обеспечивает центрирование прибора.

Вследствие того, что вкладыш и верхняя кварцевая втулка подняты над дном конденсатора, между стенками корпуса и поддерживающим вкладыш и втулку инваровым цилиндром образуется кольцевое цилиндрическое пространство, являющееся непосредственным продолжением кольцевого пространства между наружной и внутренней обкладками конденсатора. Если при охлаждении заполненного жидкостью прибора вследствие неодинакового сжатия внутри его образуется газовый пузырек, то при повороте конденсатора на 180° вокруг горизонтальной оси в положение «головкой вниз» этот пузырек уйдет в запасное пространство и не будет искажать результаты измерения, так как он будет находиться вне рабочей части аппарата.

В средней части корпуса конденсатора на противоположных концах его поперечного диаметра оставлены квадратные утолщения стенки цилиндра. На одном из этих утолщений непосредственно находится осевой отросток конденсатора, а другой осевой отросток вделан в текстолитовую пластинку, укрепленную, в свою очередь, на другом квадратном утолще-

нии стенки цилиндра. Этими отростками конденсатор вставляется в пружинные контакты станочка или в положение «головой вверх» или же «головой вниз», но всегда так, чтобы осевой отросток, составляющий одно целое с телом конденсатора, находился слева от наблюдателя, ибо левая направляющая в криостате заземлена. Медная шинка, подающая напряжение от другого осевого отростка на вкладыш конденсатора, удалена от корпуса всего на 1 см.

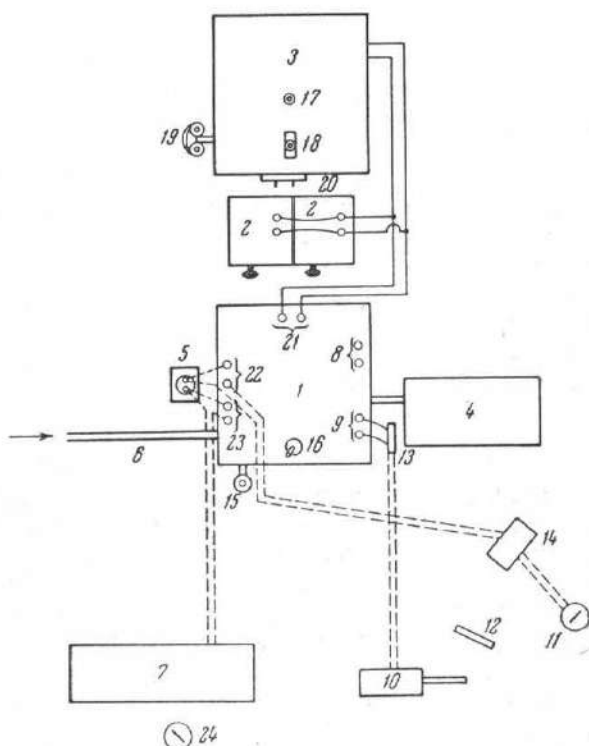
Изложенные конструктивные изменения не только устранили отмеченные выше дефекты прежней формы конденсатора, но значительно уменьшили поперечный габарит его, что дало возможность легко и удобно вводить конденсатор в рабочее пространство криостата.

Конденсатор и криостат были изготовлены по нашим эскизам экспериментальными мастерскими Центракадемнаба. Считаем приятным долгом выразить нашу искреннюю благодарность директору А. А. Грубе и коллективу мастерских за ценную помощь в конструктивном оформлении прибора и за тщательное изготовление и сборку.

3. Общее расположение частей измерительного агрегата

Криостат с жидкостным конденсатором составляет существенную, но небольшую часть всей измерительной установки для определения диэлектрической проницаемости (ДК) кристаллов при низких температурах. Схема расположения важнейших частей агрегата дана на фиг. 5.

В термостате 3 смонтирована генераторная часть диэлькометра, описанная ранее [1]. Шарик психрометрического термометра 17 находится в непосредственной близости к катушке самоиндукции контура гетеродина. Емкость этого контура составлена из ряда параллельно соединенных конденсаторов, в число которых входят два измерительных конденсатора 2 и жидкостной конденсатор 1, помещенный в криостат. Контакты 21 подводят напряжение к жидкостному конденсатору в криостате, как было описано выше. Соединение всех этих частей показано на схеме и выполнено экранированным проводом. Биметаллический терморегулятор 18, включенный последовательно в цепь переменного тока, проходящего через нагревательную спираль термостата 3, поддерживает вокруг



Фиг. 5. Схема частей измерительного агрегата

криостата температурой кристалла. Виметаллический терморегулятор 18, включенный последовательно в цепь переменного тока, проходящего через нагревательную спираль термостата 3, поддерживает вокруг

генераторов колебаний температуру воздуха около 40° с точностью до $\pm 1,5^{\circ}$. 20 — контакты обогревательной спирали, а соединительные провода на схеме не показаны. Индикатором нулевых биений служат телефоны-наушники 19. Питающие генераторы аккумуляторные батареи не показаны.

Вакуумная установка 4 создает необходимое разряжение во внутреннем пространстве несеребряного сосуда Дьюара. Провода, подводящие к контактам мотора мешалки 8 ток от сети, на схеме не показаны. Включатель этой цепи 16 помещен на верхней крышке криостата. Для заливки в наружный сосуд Дьюара жидкого азота служит стеклянная воронка 15 с длинной трубкой, изогнутой так, что она опирается на вырез в верхней планке дверцы нижнего ящика криостата, далее проходит через тубус в алюминиевой крышке нижнего сосуда Дьюара и оканчивается во внутреннем объеме последнего.

Подача сухого азота в прибор производится через трубку 6. Через клеммы 9 нагревательной спирали, намотанной на карболитовую трубу криостата, и исполнительное реле 13 в нагреватель подается ток от сети; подводящие провода на схеме не показаны. Исполнительное реле приводится в действие, т. е. автоматически включает или выключает ток, проходящий через нагреватель, вторым управляющим фотореле 10. Это последнее функционирует в зависимости от поступающих на окно фотозлемента светового сигнала от осветителя 12, отраженного от зеркальца чувствительного гальванометра 11. Питающие фотореле провода на схеме не показаны. Гальванометр 11 включен в цепь термопары, один спай которой погружен в охлаждающую жидкость криостата, клеммы термопары 22 помещены на крышке криостата. В эту же цепь включены магазины сопротивления 14, служащие для настройки фотореле на заданную температуру.

Концы второй термопары, контакты 23 которой также помещены на крышке криостата, поданы на потенциометр 7 с нульгальванометром 24. Ледяные спаи обеих термопар погружены, как описано выше, в ледяную воду в сосуде Дьюара 5. Элемент Вестона, питающий аккумулятор, осветитель и шкала нульгальванометра на схеме не показаны. Потенциометрическая установка измерительного агрегата предназначена для определения температуры жидкостного конденсатора во время измерения ДК кристаллов.

II. МЕТОДИКА РАБОТЫ

Методика измерения ДК, ранее описанная одним из нас [3], естественно, должна быть сильно дополнена и частично изменена для данного случая. Совершенно очевидно, что сравнимые результаты диэлектрических измерений можно получить лишь в том случае, если взаимное расположение всех частей колебательных контуров все время будет оставаться неизменным. Поэтому, прежде всего, нужно взять себе за правило: производить отсчеты как при диэлектрических, так и при температурных измерениях только при опущенном до отказа станочке, поддерживающем жидкостной конденсатор в криостате, и при установлении теплового равновесия в приборе. Далее, в целях экономии времени целесообразно проводить опыты в следующем порядке:

1) Открыть дверцы верхнего ящика криостата, снять крышку, закрывающую отверстие в дне ящика, и поднять вращением маховичка станочек. Вставить в пружинные контакты станочка совершенно чистый и сухой жидкостный конденсатор в собранном виде головой вверх. Приключить накальные и анодные батареи, питающие лампы генераторов, и привести

генераторы колебаний в действие. Затем залить во внутренний сосуд Дьюара охлаждающую жидкость до нижнего уровня. Убедившись прослушиванием в телефон, что действие генераторной части прибора правильно, опустить станочек с конденсатором до отказа, закрыть дверцу верхнего ящика криостата и пустить в него струю сухого азота, продувая сначала содержимое медного бачка. Через 5 мин., одев резиновые перчатки и введя кисти рук через боковые отверстия внутрь верхнего ящика, вынуть из бачка резиновую трубку, подающую азот, закрыть крышкой отверстие бакелитовой трубы и вывести руки из ящика. Затем включить мотор мешалки. Продувание сухим азотом продолжать 10—15 мин., после чего включить нагреватель, погруженный в жидкий азот. В течение всего опыта необходимо время от времени включать ненадолго этот нагреватель для усиления ослабевающего тока паров азота.

2) Осушив воздух внутри верхнего ящика криостата, приступить к заливке жидкого азота в наружный сосуд Дьюара до нужного уровня. Окончив заливку, наполнить толченым льдом с водой сосуд Дьюара, обозначенный на схеме цифрой 5. Затем, установив потенциометр в рабочее положение, начать регулярное наблюдение за показаниями термопары конденсатора. Когда показания термопары приблизятся к заданной температуре, включить мотор вакуумной установки и откачать воздух из вакуумного пространства внутреннего сосуда Дьюара до давления в $3-7 \cdot 10^{-3}$ мм ртутного столба. Делать большее разрежение не рекомендуется, так как при этом баланс между притоком и оттоком тепла ухудшается в криостате, и хорошее термостатирование жидкостного конденсатора сильно затрудняется. Доведя давление до указанного разрежения, продолжить регулярное наблюдение за показаниями термопары конденсатора. Установление теплового равновесия требует около часа времени. По достижении этого равновесия произвести на измерительных конденсаторах отсчет положения нулевых биений; затем, не открывая двери верхнего шкафа, снять крышки с карболитовой трубы, поднять станок с жидкостным конденсатором, вынуть его из станка, опустить станок до отказа и закрыть крышки карболитовой трубы. Вновь дождавшись установления теплового равновесия, на что требуется 10—15 мин., произвести отсчеты нового (исходного для будущих расчетов) положения нулевых биений на измерительных конденсаторах. Разность между этими двумя отсчетами с поправкой на приведение шкал друг к другу дает емкость жидкостного конденсатора в делениях шкалы эталонного конденсатора (a). В прежней инструкции определение исходной точки отсчета предшествовало определению положения нулевых биений при включенном жидкостном конденсаторе. Здесь в целях экономии времени оказался удобнее обратный порядок. При вынимании жидкостного конденсатора из станочка следует обращать внимание на его поверхность, которая должна быть блестяща и не иметь даже следов налета кристаллов воды, отложившихся из влаги воздуха. Закончив указанные измерения, вынуть через дверку жидкостной конденсатор из криостата, но не открывать его до принятия им комнатной температуры. Для ускорения намерзающий слой льда удаляют с поверхности конденсатора полотенцем. Когда конденсатор примет комнатную температуру и совершенно снаружи обсохнет, можно отвинтить верхнюю накидную гайку и вынуть пришлифованную пробку. Убедившись в полной чистоте и сухости внутренних поверхностей конденсатора, нужно залить его до верхнего ранта калибровочной жидкостью (см. ниже). Затем отвернуть маленькую гайку с отрезком с вынутой пробки конденсатора, вынуть вкладную пластинку, закрывающую отверстие канала в теле пробки, и, держа конденсатор над кристаллизатором, быстро ввести пробку в ее

гнездо. При этом избыток жидкости выводится через канал в пробке. Плотнo укрепив пробку в шлифе и закрыв канал пробочкой, завернуть сначала маленькую, а затем и большую накидную гайки. Конденсатор вновь готов для измерений с новым диэлектриком. При открывании конденсатора после производства измерений с жидкостью или со смесью жидкости и кристаллов естественно до нового заполнения нужно удалить из конденсатора все его содержимое, хорошо промыть конденсатор толуолом или еще лучше гексаном, тщательно высушить и, убедившись в чистоте и сухости обкладок, заполнить новым веществом.

В предыдущих работах в качестве эталонной жидкости мы применяли бензол. В данном случае применение бензола невозможно, так как он кристаллизуется около $+6^\circ$. В качестве калибровочной жидкости мы использовали толуол. Применяемый нами образец толуола показал следующие константы: т. кип. = $110-111^\circ$; $N_D^{25} = 1,48937$, что хорошо согласуется с литературными данными. Г. Иснарди [4] изучил абсолютным методом изменение ДК ряда веществ в жидком и твердом состоянии в широком интервале температур, в том числе и толуола. Для последнего значения ДК при разных температурах приведены в таблице.

Таблица

ДК толуола при различных температурах

Состояние	$^\circ\text{C}$	ϵ	Состояние	$^\circ\text{C}$	ϵ
Жидкое	100	2,204	Жидкое	-70	2,590
»	90	2,230	»	-94	2,632
»	40	2,337	Твердое	-100	2,600
»	15	2,400	»	-114	2,530
»	0	2,430	»	-148	2,525
»	-15	2,470	»	-186	2,520
»	-44	2,525			

Мы произвели определение диэлектрической постоянной нашего образца толуола при 25° на своем приборе, используя в качестве эталонной жидкости бензол, и получили значение, довольно близкое к данным таблицы. Это дало нам возможность воспользоваться приведенной таблицей для определения значения ДК нашего эталона при разных температурах.

В предыдущих работах в качестве жидких сред с различными значениями ДК в широком интервале мы пользовались смесями толуола, хлорбензола и о-нитротолуола или нитробензола. Эти смеси оказались пригодными для измерений до -10° . При более низких температурах они оказались неудобными вследствие заметного снижения значения ДК нитросоединений и приближения к температуре их замерзания или частичной кристаллизации. Было перепробовано много разнообразных смесей, но все они в той или иной мере не удовлетворяли нашим требованиям, которые в основном сводятся к следующему:

- 1) Жидкие смеси должны дать возможность варьировать при низких температурах значение диэлектрической постоянной в интервале 2,5—15.
- 2) Они не должны растворять или реагировать с измеряемыми комплексными соединениями.
- 3) Они не должны выделять кристаллической фазы и расслаиваться при охлаждении, но крайней мере, до -80° .

4) И, наконец, не должны растворять воды и, следовательно, не извлекать цеолитной воды из кристаллов изучаемого соединения.

После долгих неудачных поисков мы остановились на смесях диэтилового эфира, хлорбензола и о-нитротолуола. ДК диэтилового эфира по измерениям Иснарди [4] при понижении температуры очень резко увеличивается: при $+18^\circ$ $\varepsilon_{18} = 4,389$, а при -108° $\varepsilon_{108} = 8,950$. Около этой температуры эфир переходит из первого жидкого состояния во второе, что сказывается в резко прогрессирующем уменьшении ДК при дальнейшем понижении температуры. Вольфке и Мазур [5] уточнили эти измерения, проведя их на абсолютном эфире и с более тщательным термостатированием в интервале $-90^\circ,21$ — $-120^\circ,00$. Их максимальное значение ДК оказалось равным $\varepsilon = 12,386$ при температуре перехода $-105^\circ,42$ из первого во второе жидкое состояние.

Мы, естественно, не могли по условиям нашей задачи пользоваться абсолютным эфиром и применяли его азеотропную смесь с содержанием 1,3% воды. Такой эфир показывает при -70° значение $\varepsilon = 6,7$, а при -80° — $\varepsilon = 7,0$. Прибавление к нему относительно небольших количеств о-нитротолуола давало легкую возможность поднять значение ДК и выше. Нужно было только проверить, не будет ли такой эфир извлекать цеолитную воду из кристаллов. Поставленные опыты показали, что кристаллы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выдержанные в эфире в течение суток, сохранили содержание воды и значение ДК, т. е. намеченные нами смеси удовлетворяли основным нашим требованиям. Введение в них хлорбензола было вызвано трудной воспроизводимостью состава смесей без него вследствие большой летучести эфира. Смеси же из хлорбензола, эфира и о-нитротолуола оказались во всех отношениях вполне удовлетворительными.

Поступило в редакцию
6 ноября 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Якшин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1945, вып. 18, 77.
2. J. A. van Lammeren. Technik der tiefen Temperaturen. Berlin, Verl. v. T. Springer. 1941, стр. 231—233.
3. М. М. Якшин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1946, вып. 20, 132.
4. G. Isnardi. Z. Phys., 1922, 9, 153.
5. M. Wolfke u. I. Mazur. Z. Phys., 1932, 74, 110.