

Ф. М. ГОЛЬЦМАН и Ш. Ш. РАСКИН

О ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМОРФНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 17 II 1953)

Диэлектрические свойства обыкновенных твердых тел, вообще говоря, характеризуются независимостью диэлектрической постоянной ϵ' от температуры и обычно малым значением величины диэлектрических потерь ϵ'' . Однако, как показали исследования на обычных радиочастотах, у многих веществ наблюдаются нарушения вышеупомянутой зависимости ϵ' и ϵ'' от температуры, связанные с аномалиями других физических свойств в том же температурном интервале (скачки теплоемкости, удельного объема и др.).

Несмотря на то, что эти явления были предметом многочисленных экспериментальных (¹, ²) и теоретических (³⁻⁵) исследований, вопрос об их природе до сих пор еще недостаточно выяснен, хотя и установлено, что они связаны с изменением динамики кристаллической решетки в интервале фазового превращения второго рода.

Нами было предпринято исследование диэлектрических свойств некоторых специально выбранных веществ в микроволновом диапазоне $\lambda = 3,2$ см (камфора, α -хлоркамфора, борнеол, борнилхлорид, циклогексанол и α -бромкамфора*). Одно из упомянутых веществ — α -бромкамфора — весьма сходно по строению молекул с α -хлоркамфорой, однако не обладает фазовым переходом второго рода и взято для сравнения.

Все исследованные объекты, за исключением α -бромкамфоры, обнаруживают сильную зависимость ϵ' и ϵ'' от температуры, напоминающую кривые аномальной дисперсии. При этом, по сравнению с результатами, полученными на более низких частотах (¹), интервалы температур, в которых происходит скачкообразное изменение диэлектрических свойств, значительно шире и смещены в область более высоких температур. Диэлектрические потери ϵ'' достигают при этом значительной величины, в то время как на низких частотах у некоторых из исследуемых объектов потери практически равны нулю.

В то же время диэлектрические свойства α -бромкамфоры, не обладающей фазовым переходом второго рода, не отличаются от таковых у обычных кристаллических веществ (величина ϵ' постоянна и равна оптическому значению, величина же ϵ'' близка к нулю).

Нами также изучалась зависимость ϵ' и ϵ'' от температуры смесей α -бромкамфоры и α -хлоркамфоры, которые, согласно литературным данным, образуют смешанные кристаллы (⁶). Полученные кривые показали, что увеличение концентрации молекул α -бромкамфоры смещает кривые ϵ' и ϵ'' смеси в область более высоких температур, при этом величина потерь остается приблизительно постоянной.

* Камфора и ее производные были взяты в рацемической форме.

Исследование диэлектрических свойств растворов вышеперечисленных веществ в недипольных растворителях C_6H_6 и CCl_4 привели к результатам, представленным в виде серии кривых, напоминающих обычные кривые аномальной дисперсии в растворах.

Анализ кривых в случае малых концентраций ($0,00043$ г-моль/ $см^3$) позволил определить при помощи теории Дебая дипольные моменты μ_0 веществ, которые оказались в хорошем согласии с литературными данными (7) и с вычисленными (по аддитивной схеме) значениями μ_0 (см. табл. 1).

Таблица 1

Вещество	Лит.	Выч.	Концентрация, % *				
			3	10	20	40	100
			$\mu_0 \cdot 10^{18}$				
α -бромкамфора в CCl_4 . . .	—	3,9	3,7	3,6	3,4	2,8	—
α -хлоркамфора в CCl_4 . . .	—	3,8	3,6	3,5	3,3	2,7	2,4
Камфора в CCl_4	2,9	2,7	3,0	3,0	2,9	2,6	2,2
Борнилхлорид в CCl_4	—	2,1	2,0	2,0	1,9	1,5	1,4
Борнеол в C_6H_6	1,6	—	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Циклогексанол в C_6H_6	1,9	—	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3

* Концентрация выражена в виде процентного содержания числа молекул растворенного вещества в растворе.

Различие данных в случае борнеола и циклогексанола может быть объяснено наличием водородной связи у части молекул этих веществ даже при взятых концентрациях растворов.

В той же таблице приводятся значения дипольных моментов, найденные путем применения теории Онзагера, для объяснения экспериментальных кривых при более высоких концентрациях, а также для чистых веществ. Как видно из таблицы, значения μ_0 для чистых веществ близки к значениям μ_0 при наивысших концентрациях растворов.

С этими результатами следует сопоставить зависимость времени релаксации τ растворов от концентрации и температуры.

Время релаксации молекул в растворе характеризуется температурой, при которой наступает максимум диэлектрических потерь.

Полученные нами экспериментальные кривые для разных растворов позволили построить зависимости температуры, соответствующей максимуму потерь (t_{max}) от концентрации растворов (см. рис. 1).

Как видно из рисунка, повышение концентрации растворов камфоры и борнилхлорида очень мало сказывается на времени

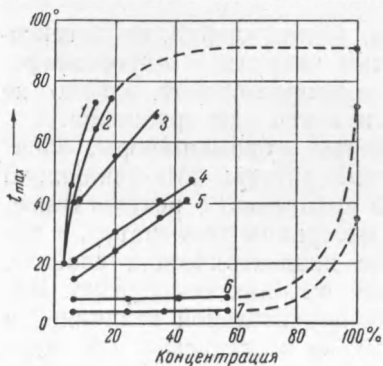


Рис. 1. 1 — α -бромкамфора в CCl_4 ; 2 — α -хлоркамфора в CCl_4 ; 3 — циклогексанол в CCl_4 ; 4 — борнеол в CCl_4 ; 5 — борнеол в C_6H_6 ; 6 — борнилхлорид в CCl_4 ; 7 — камфора в CCl_4

релаксации. В случае борнеола и циклогексанола эта зависимость выражена несколько сильнее. Наиболее сильную зависимость τ от концентрации мы находим у α -бромкамфоры. Вместе с тем из рис. 1 следует, что время релаксации в твердом состоянии у всех веществ, кроме α -бромкамфоры, сравнительно мало отличается от времени релаксации в случае растворов.

Приведенные данные, а также близость значений дипольных моментов, определенных у веществ в твердом состоянии, к значениям μ_0 , определенным из растворов (см. выше), указывает на малую величину энергии поворота молекул в кристаллической решетке исследуемых веществ. В случае α -бромкамфоры энергия поворота, повидимому, значительно больше. Эти предположения подтверждаются также результатами, которые следуют из сравнительной оценки энергии поворота молекулы в кристаллической решетке различных веществ.

Эту энергию можно в том или ином приближении оценить путем анализа кривых $\log \tau = f(1/T)$, которые можно построить, исходя из экспериментальных зависимостей ϵ' и ϵ'' от температуры для веществ в твердом состоянии. Как оказалось, энергия поворота молекул камфоры и борнилхлорида близка по величине к энергии поворота молекул обычных полярных жидкостей бромбензола и *n*-бутилбромида. Энергия поворота у молекул α -хлоркамфоры значительно больше. Наибольшее значение энергии поворота оказалось у молекул борнеола и циклогексанола, что, быть может, также говорит в пользу предположения о наличии водородной связи у этих веществ выше интервала полиморфного перехода.

Интересно отметить, что молекулы изученных нами веществ обладают почти шаровой симметрией эллипсоида инерции. Молекула α -бромкамфоры такой симметрией не обладает.

Таким образом, наши исследования показали, что молекулы в кристаллических решетках вышеперечисленных объектов способны следить за полем даже при частотах сантиметрового диапазона. Более того, энергии поворота молекул у веществ в чистом виде и в растворах сравнительно мало отличаются друг от друга*.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
7 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. A. Yager, S. O. Morgan, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2071 (1935).
² C. P. Smyth, C. S. Hitchcock, *ibid.*, **55**, № 5, 1830 (1933). ³ Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **6**, 902 (1936). ⁴ Я. И. Френкель, С. Измаилов, О. Годес, Acta Physicochim. URSS, **1**, 97 (1934). ⁵ Л. Ландау, ЖЭТФ, **7**, 627 (1937). ⁶ Radoa, Z. f. Kristallographie, **42**, 54 (1904). ⁷ Ч. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, 1937. ⁸ J. G. Powles, J. Chem Phys., **20**, № 10, 1648 (1952).

* Когда настоящая работа была уже написана, появилась заметка (⁸), в которой приводятся результаты исследования диэлектрических свойств α -камфоры, согласующиеся с нашими результатами по рацемической камфоре.