

Электропроводность чистого толуола.

(к статье 1 стр. чертежей).

Проследить зависимость силы тока от разности потенциалов для очищенного жидкого диэлектрика определенного химического состава представляет большой интерес, так как из этой зависимости можно получить важные заключения.

Объектом исследования был выбран толуол исключительно потому, что эта жидкость имела в достаточном количестве и могла быть получена в чистом виде.

Способ очистки толуола заключался в следующем. Прежде всего толуол промывался в разделительной воронке с притертой пробкой дистиллированной водой, при чем вода многократно переменялась. После этого толуол в той же воронке долгое время взбалтывался с ртутью и снова промывался водой. После того, как прекратилось появление грязного осадка, который все время удалялся, жидкость была просушена прокаленным хлористым кальцием и была подвергнута двукратной перегонке.

Перегонный аппарат состоял из перегонной колбы, дефлегматора с тремя шарами, термометра, холодильника и форштосса с ответвлением, в которое был помещен между двумя тампонами из ваты хлористый кальций. Все стеклянные части были промыты азотной кислотой с двуххромокислым калием, дистиллированной водой, абсолютным алкоголем и эфиром. Кроме того все части были обработаны паром дистиллированной воды. Жидкость собиралась в банку с притертой пробкой и притертым колпаком. Перегонная колба и банка при каждой дистилляции промывались чистым толуолом. Первые порции при перегонке, а также часть жидкости, употреблявшейся для обмывания, отбрасывались. Аппарат был собран на корковых пробках и при том так, что пробки омывались только парами толуола, а не самой жидкостью. Перегонная колба была помещена в масляную ванну с электрическим нагреванием.

На черт. 1 изображен сконструированный мною измерительный конденсатор, употреблявшийся для исследований с толуолом. Этот конденсатор между прочим предназначался для изучения ионизации жидких диэлектриков лучами радиоактивных веществ. На дне стеклянного толстостенного кристаллизатора К были сделаны три углубления, в которые вставлялись винтовые ножки латунного диска ЛД ($D=90.5$ мм, толщина $=2.5$ мм). Этот диск был соединен латунной проволокой с зажимом З, и служил нижней обкладкой конденсатора. Латунная крышка ЛК конденсатора имела в центре круглый вырез, через который проходила с трением латунная трубка (внешний $D=44.0$ мм, толщина $=1.2$ мм), снабженная на нижнем конце навинчивающимся охранным кольцом ОК (внешний $D=90.5$ мм, толщина $=2.5$ мм). Внутри этой трубки помещалась другая латунная трубка (внешний $D=37.0$ мм, толщина $=0.7$ мм), изолированная от первой эбонитовой шайбой ЭШ. Внутренняя трубка имела на ниж-

нём конце кольцо с нарезкой и коническим зазором. В отверстие кольца был вставлен латунный диск со скошенным краем; он плотно входил в зазор и прижимался кольцеобразной гайкой. Нижние поверхности охранного кольца и дна внутренней трубки лежали в одной плоскости¹⁾. Охранное кольцо соединялось с землей, а внутренняя трубка—с электрометром. Между закраинами внешней трубки и крышкой помещалось или металлическое кольцо МК, разрезанное на две половины и имевшее ширину, равную расстоянию между электродами или три кусочка стекла одинаковой толщины. Установочные винты регулировались так, чтобы без кольца МК верхняя и нижняя обкладки точно соприкасались своими плоскостями. Все металлические части прибора были никелированы. Сверху прибор был покрыт металлическим колпаком со съемной крышкой.

Сила тока измерялась по методу Бронсона. В качестве большого сопротивления была взята графитовая черта на эбонитовой пластинке. Утолщая черту карандашом или стирая ее резинкой, можно было достигнуть того, что отклонение стрелки электрометра было по величине удобно для наблюдения. Расстояние между электродами равнялось 10 мм.

Опыты 8·3·19. Конденсатор был промыт чистым, два раза перегнанным, толуолом и затем наполнен этим диэлектриком.

Опыт состоял в том, что нижней обкладке конденсатора сообщался потенциал от положительного полюса батареи малых аккумуляторов, другой полюс которой был отведен к земле. Через 2 минуты после создания поля производился отсчет по шкале—положение светового сигнала на целлулоидной шкале,—затем через минуту поле уничтожилось; новое поле создавалось через минуту после удаления предыдущего, через 2 минуты производился отсчет и т. д. В таблице I приведены результаты наблюдений:

Таблица I.

V вольт =	+53	105	211	318	425	529	634	738
Отклонение α от нуля = .	6·0	8·4	13·7	18·0	21·2	24·8	29·3	33·5
Отношение $\frac{\alpha}{V} \cdot 10 =$.	1·13	0·80	0·65	0·57	0·50	0·47	0·46	0·45

Как видно из таблицы, сила тока i , пропорциональная отклонения α , имеет стремление отставать от V , но тока насыщения не получается, напротив при больших V сила тока подчиняется закону Ома. На черт. 2 (кривая I) графически изображена зависимость между i и V .

Опыты 12·3·19. Конденсатор с толуолом оставался в покое после опытов 8·3·19 г. Поле создавалось на 5 минут, затем в течение следующих 5 минут поле уничтожалось, далее прилагалось новое поле и т. д. Таблица II и черт. 2 (кривые II и III) представляют результаты наблюдений. При первых двух потенциалах (22·5 и 54 вольта) нуль не оставался постоянным и потому первые два отсчета сомнительны, следующие отсчеты не имели этого недостатка.

¹⁾ При работе с ионизацией радиоактивными веществами латунное дно может быть заменено тонким алюминиевым листочком, который плотно прижимается кольцеобразной гайкой, капсюль же с радиоактивным веществом помещается внутри трубки в свинцовой коробке. Дно последней должно иметь отверстие; радиоактивное излучение может проникать в жидкость через алюминиевый листочек.

Таблица II.

12.3.19 г. $V > 0$

Эпоха.	V вольт.	Нуль.	Отсчет мм.	Раз- ность сред.	Эпоха.	V вольт.	Нуль.	Отсчет мм.	Раз- ность сред.
9 ч. 15 м.					11 ч. 25 м.				
17	22.5	1.5 (?)	{ 2.9 2.9 }	1.4(?)	27	679	,	{ 18.8—19.8 18.0—18.8 }	19.4
19					29				
20					30				
25					35				
27	54	1.3 (?)	{ 4.8 4.3 }	3.2(?)	37	721	,	{ 17.5 15.4(?) }	16.4(?)
29					39				
30					40				
35					45				
37	105	0.0	{ 6.4 5.8 }	6.2	47	775	,	{ 17.9 16.9—17.6 }	17.5
39					49				
40					50				
45					55				
47	160	,	{ 9.0 9.0 }	9.0	57	825	,	{ 18.0 17.1—17.9 }	17.5
49					59				
50					12 ч. 00 м.				
55					5				
57	210	,	{ 11.4 11.2 }	11.3	7	775	,	{ 17.0 16.5 }	16.7
59					9				
10 ч. 00 м.					10				
5					15				
7	264	,	{ 13.1 12.9 }	13.0	17	721	,	{ 16.4 16.0 }	16.2
9					19				
10					20				
15					25				
17	316	,	{ 13.7 13.0 }	13.3	27	679	,	{ 16.5 15.0 }	15.7
19					29				
20					30				
25					35				
27	370	,	{ 14.9 14.0 }	14.5	37	625	,	{ 16.1 15.5 }	15.7
29					39				
30					40				
35					45				
37	421	,	{ 14.9 14.0 }	14.5	47	574	,	{ 15.0 15.0—14.8 }	15.0
39					49				
40					50				
45					12 ч. 55 м.				
47	475	,	{ 15.2—15.9 15.2—15.9 }	15.5	57	520	0.0	{ 14.0 13.5—13.0 }	13.6
49					59				
50					1 ч. 0 м.				
55					5				
57	520	,	{ 16.9 16.8 }	16.8	7	475	,	{ 13.5—12.9 12.9 }	13.0
59					9				
11 ч. 00 м.					10				
11 ч. 5 м.					15				
7	574	0.0	{ 18.4 17.9—18.5 }	18.2	17	421	,	{ 12.3—12.0 12.1 }	12.1
9					19				
10					20				
15					25				
17	625	,	{ 18.8—19.6 17.8—19.8 }	19.0	27	370	,	{ 11.0 11.5—11.0 }	11.2
19					29				
20					30				

Продолжение таблицы II.

Эпоха.	V вольт.	Нуль.	Отсчет мм.	Раз- ность средн.	Эпоха.	V вольт.	Нуль.	Отсчет мм.	Раз- ность средн.
35	316	"	{ 10.5 10.5	10.5	5	54	"	{ 4.7 4.7	4.7
37					7				
39					9				
40					10				
1 ч. 45 м.	210	0.0	{ 8.5 8.2	8.4	15	22.5	"	{ 2.0 2.0	2.0
47					17				
49					19				
50					20				
55	105	"	{ 5.7 5.5	5.6					
57									
59									
2 ч. 0 м.									

Для того, чтобы выразить силу тока в абсолютной мере, тотчас же после окончания опытов было произведено градуирование электрометра при помощи нормального элемента Вестона и аккумуляторов, электродвижущая сила которых измерялась вольтметром Вестона. Оказалось, что для отклонений до 20 мм можно считать зависимость отклонения от вольтажа линейной, причем 2.05 вольта вызывало отклонение 14.6 мм.

Таблица II и кривая II (черт. 2) показывают, что, при повышении разности потенциалов, около 400 вольт, получается ток насыщения, при дальнейшем возрастании напряжения, начиная с 475 вольт, снова получается возрастание и ток из спокойного переходит в беспокойный. Начиная с 700 вольт ток начинает убывать и затем делается постоянным. Это показывает, что ток в толуоле получает насыщение, но сохранению постоянства его при возрастании напряжения мешают, повидимому, осевшие на нижней обкладке посторонние частицы, которые при высоком напряжении срываются с электрода и искажают явление.

Нам важно вычислить порядок для суммы подвижностей ионов, дающих ток насыщения. Сделаем это.

Сила тока по методу Бронсона выражается формулой $i = \frac{V}{R}$, где V потенциал на конце большого сопротивления R. При токе насыщения получилось отклонение электрометра 14.5 мм, что соответствует потенциалу $V = 2.0$ вольта. Для определения сопротивления R графитовой черты я воспользовался известным сопротивлением $R_0 = 4.3 \cdot 10^9$ омов (стеклянная трубка № 2 с платиновыми электродами, внутри покрытая слоем копоти). На черт. 3 представлена схема для определения R. Ток от двух аккумуляторов А проходил последовательно через R_0 и R, при чем один полюс батареи был соединен с землей. Обозначая через V_A , V_B и $V_C = 0$ потенциалы в точках А, В и С, имеем

$$i = \frac{V_A - V_B}{R_0} = \frac{V_B}{R},$$

откуда

$$R = R_0 \frac{V_B}{V_A - V_B}.$$

Измерения дали: $V_A = 4.0$ вольт (26.6 мм) и $V_B = 2.1$ вольт (15.0 мм), следовательно $R = 4.8 \cdot 10^9$ омов. На основании этого ток насыщения

$$J = \frac{2.0}{4.8} \cdot 10^{-9} = 0.42 \cdot 10^{-9} \text{ амп.} = 0.42 \cdot 10^{-9} \cdot 3 \cdot 10^9 = 1.26 \text{ эл. ст. ед.}$$

Для определения суммы подвижностей ионов $K_1 + K_2$ я воспользовался формулой¹⁾:

$$K_1 + K_2 = \frac{4 \pi S d \lambda_0^2}{J K},$$

где S — площадь верхнего электрода, d — расстояние между электродами, λ_0 — удельная электропроводность при слабых напряжениях, т. е. когда сила тока подчиняется закону Ома, J — сила тока насыщения и K — диэлектрическая постоянная. Имеем $S = 10.8 \text{ см}^2$, так как диаметр внутреннего цилиндра конденсатора $D = 3.70 \text{ см.}$, $d = 1.0 \text{ см.}$ и $K = 2.3$. Пользуясь таблицей для градуирования электрометра, вычисляем значение плотности тока при трех напряжениях 22.5, 54.0 и 105 вольт и из этих значений получаем соответственно $\lambda_0 = 1.48, 1.41$ и 1.41 , среднее $\lambda_0 = 1.43$ эл. ст. единиц. На основании этих данных вычисляем:

$$K_1 + K_2 = 9.55 \text{ эл. ст. ед.} = \frac{9.55}{300} = 3.2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{см.}}{\text{сек.}} \bigg/ \frac{\text{вольт}}{\text{см.}}$$

Полученное значение для суммы подвижностей примерно в 100 раз больше, чем число $\left[3.8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{см.}}{\text{сек.}} \bigg/ \frac{\text{вольт}}{\text{см.}} \right]$, полученное С. Böhm-Wendt'ом и Е. v. Schweidler'ом для петролейного эфира. Оно значительно превышает и все другие значения $K_1 + K_2$, полученные некоторыми авторами для других жидкостей. Ошибки в моих вычислениях нет и следовательно необходимо сделать допущение, что в чистом толуоле в первое время после приложения разности потенциалов присутствуют весьма легкоподвижные ионы, которые могут давать ток насыщения. Эти ионы постепенно удаляются током и в толуоле остаются менее подвижные ионы. Исследования в этом направлении интересно продолжить, но это возможно будет только тогда, когда будет вырабатываться или получаться химически чистый толуол.

В особой работе мною установлено, что платиновые электроды при приложении разности потенциалов выделяют посторонние вещества, которые образуют тяжелые ионы, и получить ток насыщения при этих электродах невозможно. Можно было ожидать, что для чистого толуола при платиновых электродах зависимость силы тока i от разности потенциалов V выражается формулой,

$$i = f(V) + cV$$

где c — постоянный множитель. Это означает, что ток состоит из двух частей. Первая часть $f(V)$ с увеличением V асимптотически приближается к некоторому постоянному значению a , получая насыщение, как это имеет место в газах, а вторая часть cV выражает ток, подчиняющийся закону Ома.

Известно, что сила тока через жидкий диэлектрик уменьшается с течением времени. Весьма важно определить, какая именно часть тока: $f(V)$ или cV уменьшается.

¹⁾ С. Böhm-Wendt und E. v. Schweidler. Phys. ZS. 10, 379 (1909).

Для выяснения роли платиновых электродов и для решения только что поставленного вопроса был приведен ряд опытов с тем же самым толуолом. Мною был взят новый, ни разу не употреблявшийся измерительный сосуд Кольрауша (черт. 4) с платиновыми электродами. Сосуд был промыт крепкой серной кислотой, раствором двуххромокислого калия и дистиллированной водой. Кроме, того он был обработан водяным паром. После сушки над пламенем сосуд был многократно промыт чистым, два раза перегнанным, толуолом и был наполнен этой жидкостью.

Опыты 16.3.19 г. Метод Бронсона. Большое сопротивление—стеклянная трубка с копотью. Вес пустого сосуда 55.598 гр., вес сосуда с толуолом 78.270 гр.: Определение сопротивления R трубки с копотью производилось по методу Бронсона, при чем в качестве эталонного сопротивления была взята графитовая черта с сопротивлением в $4.8.10^9$ омов. Из четырех отдельных измерений при 106, 209, 315 и 418 вольт получилось среднее значение $R = 2.8.10^{11}$ омов. Предварительно было произведено градуирование электрометра. Результаты наблюдений представлены в таблице III. Ток замыкался на 5 минут, затем в течение 5 минут поле отсутствовало, после чего создавалось новое напряжение.

Таблица III.

16.3.19 г.

Эпоха.	V вольт.	Нуль.	Отсчет мм.	Разность отсчетов.	Эпоха.	V вольт.	Нуль.	Отсчет мм.	Разность отсчетов.
4 ч. 25 м.					5 ч. 5 м.				
27	+106	0.0	{ 58.2	4.3	7	+520	0.0	{ 148.5	18.4
29		“	{ 53.9		9		“	{ 130.1	
30					10				
35	+209	“	{ 110.0	24.0	15	+619	“	{ 157.5	16.5
37			{ 86.0		17			{ 141.0	
39					19				
40					20				
45	+315	“	{ 126.3	21.2	25	+717	“	{ 165.5	17.3
47			{ 105.1		27			{ 148.2	
49					29				
50					30				
55	+418	“	{ 140.5	21.0	35	+822	“	{ 172.5	17.0
57			{ 119.2		37			{ 153.5	
59					39				
5 ч. 0 м.					40				

Опыты 19.3.19 г. Толуол оставался после опытов 16.3.19 г. в сосуде Кольрауша. Вечером в 6 часов 16.3.19 после опытов через толуол был пущен ток, который протекал до 6 часов вечера 18.3.19 г, т. е. равно двое суток. Новое исследование началось утром 19.3.19 г.

Метод и установка те же самые. Ток не прерывался, но напряжение изменялось через каждые 30 минут. Результаты наблюдений содержатся в таблице IV и графически представлены вместе с результатами предыдущих опытов на чертеже 5.

Таблица IV.

19.3.19 г.

Эпоха.	V вольт.	Отсчет мм.	Нуль.	Эпоха.	V вольт.	Отсчет мм.	Нуль.
10 ч. 0 м.	+ 54.7	¹⁾	0.0	12 ч. 30 м.	+ 507		+ 0.1
2		35.3		32		138.0	
4		34.1		34		134.1	
8		33.0		38		133.1	
12		32.0		42		132.0—132.5	
16		31.7		46		132.1	
20		31.0		50		132.0	
24		30.9		54		131.2	
28		30.4		58		130.3	³⁾
30	+ 99.5			1 ч. 0 м.	+ 595		+ 0.05
32		54.5		2		143.0	
34		52.9		4		141.0	
38		50.2		8		140.4	
42		49.0		12		140.0	
46		48.6		16		139.5	
50		48.0		20		139.2	
54		48.0		24		138.8	³⁾
58		47.9		28		139.2—139.0	
59			+ 0.9	30	690		+ 0.5
11 ч. 0 м.	+ 203.5		0.0 ²⁾	32		149.0	
2		92.2		34		148.0	
4		86.9		38		146.6	
8		82.1		42		146.0	
12		80.0		46		145.9	
16		79.5		50		145.0—146.0	
20		79.0		54		145.1—146.0	
24		78.9		58		144.4—145.0	
28		78.4—78.8		2 ч. 0 м.	780		+ 0.8
30	+ 299.5		+ 0.3	2		154.0	
32		112.0		4		152.2	
34		106.9		8		152.0	
38		103.5		12		151.0—153.0	
42		102.5		16		151.0	
46		102.0		20		151.0	³⁾
50		102.0		24		151.0	
54		102.0		28		150.9	⁴⁾
58		101.0		30			
12 ч. 0 м.	+ 404		+ 0.1				
2		125.2					
4		122.2					
8		120.0					
12		120.0					
16		119.2—119.9					
20		120.0					
24		119.1					
28		119.0					

Обсуждение результатов.

1. Таблицы и диаграммы показывают, что тока насыщения при платиновых электродах не получается, тогда как тот же самый толуол с латунными никелированными электродами давал ток насыщения. Это заставляет причину неполучения тока насыщения отнести на счет платиновых электродов.

¹⁾ Ток замкнут.²⁾ Нуль переставлен.³⁾ Колебания.⁴⁾ Ток разомкнут.

Jaffé¹⁾ очень легко, уже при напряжении 200 вольт/см, получал ток насыщения для чистого гексана, заключенного в цилиндрический латунный конденсатор, между тем как Schröder²⁾ не мог получить тока насыщения для этилового эфира даже при тщательно прокаленных электродах (при непрокаленных платиновых электродах сила тока возрастала быстрее, чем разность потенциалов).

Весь неуспех опытов Schröder'a следует, как мне кажется, приписать исключительно тому, что им была употреблена платина, так как очистку эфира он производил весьма тщательно.

2. При платиновых электродах сила тока во всех случаях может быть выражена формулой, предложенной Jaffé:

$$i = f(V) + cV,$$

где член $f(V)$ становится постоянным, начиная с некоторого V .

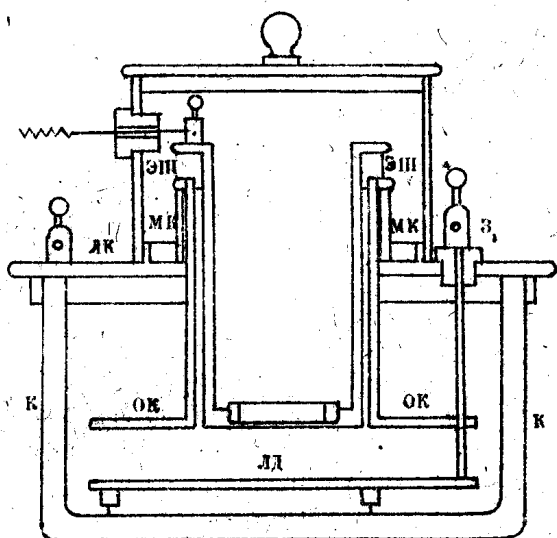
3. Проводя через последние точки кривых прямые линии до пересечения с осью ординат, мы получаем точки пересечения, характеризующие токи насыщения в различные моменты от начала прохождения тока. Для кривой I, помеченной точками и выражающей ток через две минуты после замыкания, отклонение, соответствующее току насыщения, равняется 110 мм, а для кривой II, отмеченной крестиками (через 4 минуты)—отклонение около 90 мм. Обе прямые параллельны друг другу, что может быть лишь в том случае, когда убывание тока с течением времени принадлежит части $f(V)$, т. е. току насыщения, так как, если бы убывание принадлежало части cV , то наклон прямых был бы различен, при чем прямая, соответствующая большому промежутку времени от начала тока, имела бы меньший угловой коэффициент. Все сказанное имеет место в том случае, когда повышение напряжения сопровождается перерывами.

4. Переходя к кривой III, видим, что прямая, проходящая через ее последние точки, пересекает ось ординат в точке 110 мм, несмотря на то, что она лежит ниже кривой I. Следовательно, ток насыщения, получающийся из отсчетов через две минуты после повышения напряжения, один и тот же, тогда как ток, подчиняющийся закону Ома, в толуоле, очищенном продолжительным действием электрического поля, оказывается слабее тока в толуоле, не подвергшемся предварительному действию поля.

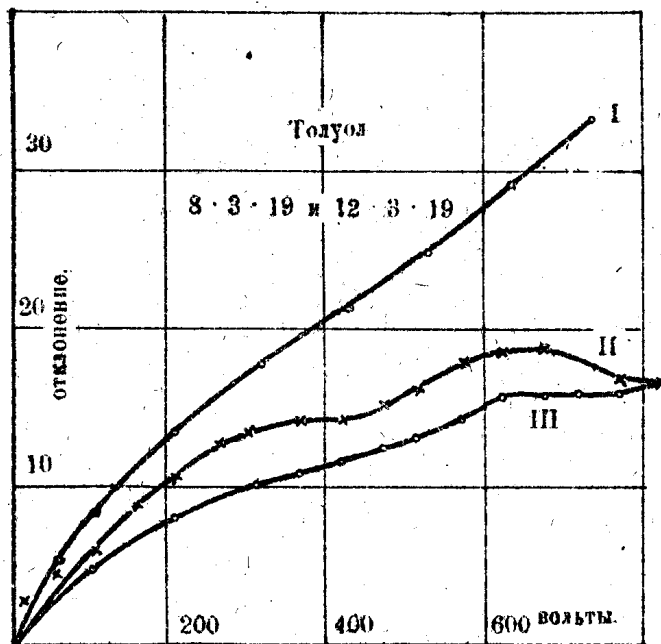
5. Кривая IV, отмеченная кружочками, совпадает с кривой II; обе они дают для тока насыщения отклонения в 90 мм. Наклон прямой IV больше, чем прямой III. Это показывает, что ток насыщения приблизительно через 4 минуты достигает своего постоянного значения и не уменьшается далее с течением времени. Ток же, подчиняющийся закону Ома, может иметь различные значения в зависимости от электрической истории толуола.

¹⁾ G. Jaffé. Ann. d. Phys. 28, 326 (1909)

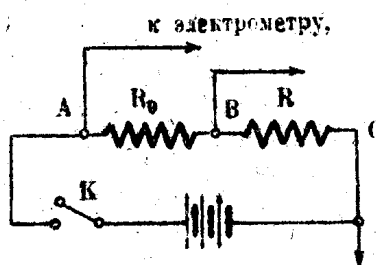
²⁾ Schröder. Ann. d. Phys. 29, 125 (1909)



Черт. 1.

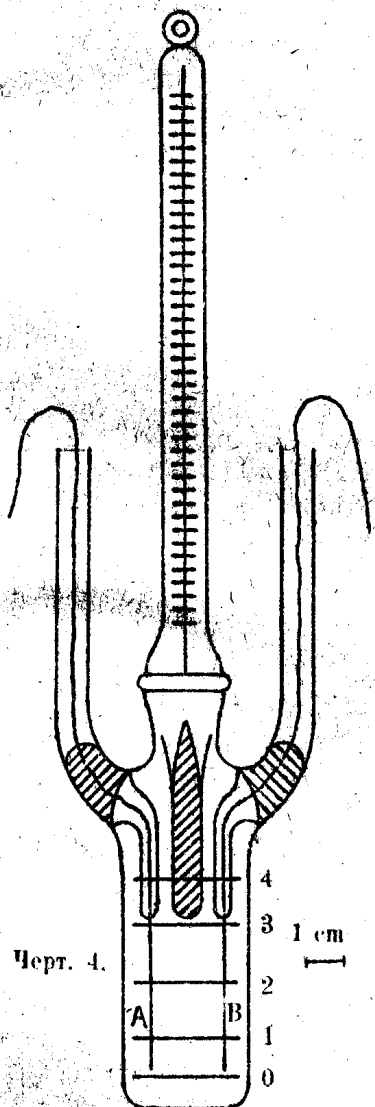


Черт. 2.

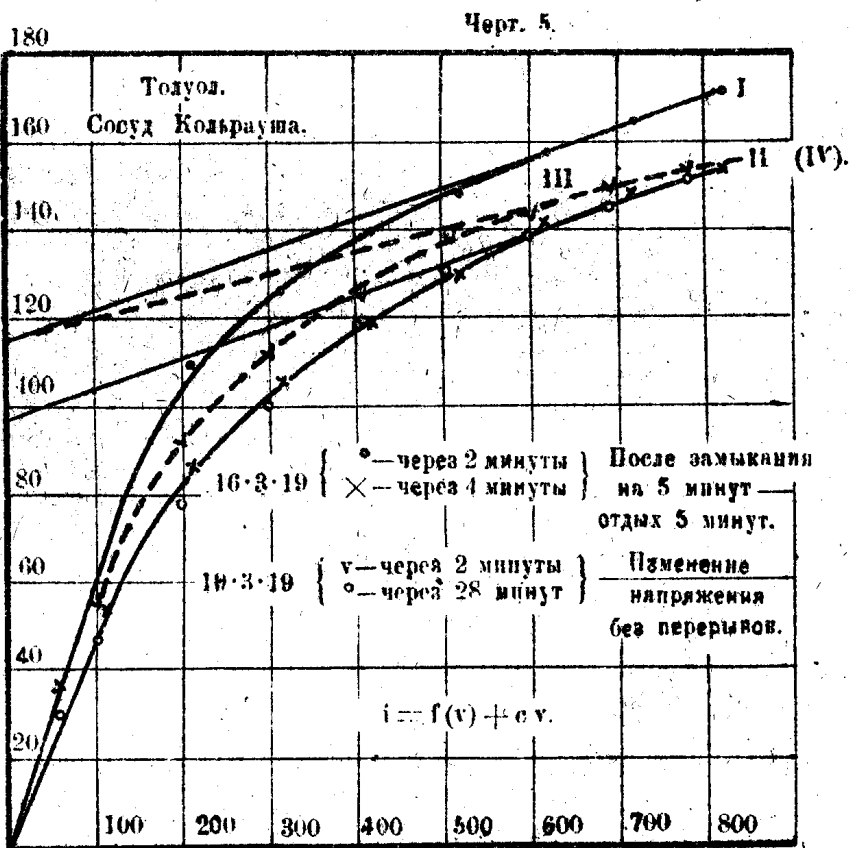


Черт. 3.

К статье В. Д. Кузнецова:
«Электропроводность
чистого толуола»



Черт. 4.



Черт. 5.