

Влияние газов, поглощенных электродами, на электропроводность жидких диэлектриков.

Первоначальная задача исследователя электрических свойств жидкого диэлектрика заключается в том, чтобы устранить все привходящие внешние обстоятельства, которые искажают свойства испытуемого объекта и которые ничего общего с последними не имеют. Учесть или устранить все факторы, лежащие вне жидкости и мешающие ее изучению, весьма трудно. Этим отчасти объясняется то, что интересная и обширная область, обнимающая жидкие диэлектрики, сравнительно мало освещена.

Одним из внешних обстоятельств, затемняющих явление электрического тока через жидкие диэлектрики, являются газы, поглощенные электродами. Они оказывают глубокое влияние и, иногда, совершенно изменяют характер процесса. В том случае, когда в электродах содержатся окклюдированные газы, почти невозможно получить определенные и неизменные результаты.

Платиновые электроды особенно мало пригодны, хотя они чаще всего употребляются. Платина, как известно, в большом количестве поглощает газы, которые можно удалить из нее только сильным прокаливанием в пустоте путем пропускания электрического тока. Другие металлы, кроме палладия и железа, поглощают газы в значительно меньшей мере, чем платина, и поэтому ими можно пользоваться в качестве электродов. Особенно пригодно золото, которое, в крайнем случае, можно заменить серебром. Латунные или латунные никелированные электроды также позволяют получать вполне определенные результаты.

Влияние окклюдированных газов заключается в следующем. При приложении разности потенциалов к электродам, из них начинают выделяться газы, отчасти диссоциированные на ионы, вследствие чего число ионов в жидкости возрастает и ее электропроводность увеличивается. По мере прохождения тока происходит обеднение ионами, которые, выделяясь из одного электрода, поглощаются другим, и сила тока уменьшается. Чем выше напряжение электрического поля, тем интенсивнее происходит выделение ионов одним электродом и тем быстрее они поглощаются другим электродом. Если после долгого пропускания тока в одном направлении, изменить направление поля, то окклюдированные ионы начинают выделяться в большом количестве, являясь причиной аномально большого тока в первые моменты после перемены направления. При приложении переменного поля достаточной частоты окклюдированные ионы только выделяются из электродов, но не успевают вновь поглощаться, поэтому электропроводность диэлектрика, после прекращения действия переменного поля и приложения поля постоянного направления, принимает увеличенное значение.

Не касаясь пока влияния газов на зависимость силы тока от напряжения, мы рассмотрим здесь только влияние на электропроводность при постоянном напряжении.

Особенно рельефно выступает состояние платиновых электродов в опытах Schröder'a¹⁾, который исследовал электропроводность чистого эфира, помещая его в конденсаторы с непрокаленными, с сильно прокаленными и с нарочно насыщенными газами платиновыми электродами.

В его первых опытах электроды прогревались в безвоздушном пространстве путем пропускания через них переменного тока от источника высокого напряжения, но этот способ очистки оказался недостаточным, чтобы удалить с элек-

¹⁾ I. Schröder. Ann. d. Phys. 29, 125 (1909).

тродов все поглощенные газы. Для плохо прокаленных электродов получились следующие результаты. После замыкания тока, особенно при высоком напряжении, — около 1000 вольт при электродном расстоянии в 2 мм. — сила тока сначала быстро, затем медленно убывала и только через довольно продолжительное время становилась приблизительно постоянной. После пропуска переменного тока высокого напряжения — до 1500 вольт — сопротивление эфира постоянному току сильно уменьшалось — иногда до 300 раз —, затем быстро возрастало, стремясь приблизительно к постоянному значению, которое все же было значительно меньше сопротивления до пропуска переменного тока.

С хорошо прокаленными в безвоздушном пространстве платиновыми электродами получились более постоянные и опеределенные результаты, хотя полного удаления газов достичь было не возможно. После приложения разности потенциалов, ток быстро убывал и довольно скоро получал постоянное значение.

При перемене направления поля электропроводность в первые моменты была в несколько раз больше, чем в первом направлении, затем в течение нескольких минут убывала, далее быстро возрастала, достигала максимума и снова медленно убывала до постоянного значения. Все эти явления легко объяснить, если принять, как это нами сделано, что в электродах находятся диссоциированные газы.

Чтобы показать, что газы, поглощенные электродами, действительно оказывают влияние на характер явления, Schröder произвел опыты с платиновыми электродами, нарочно насыщенными водородом и кислородом. Для этого электроды погружались в раствор серной кислоты и к ним прилагалась разность потенциалов. В общем, результаты в последнем случае оказались подобными результатам с непрокаленными электродами. Существенная разница заключалась в том, что электропроводность имела явную униполярность. При пропускании тока в таком направлении, когда с отрицательным полюсом соединялся электрод, насыщенный водородом, сила тока была больше, чем в обратном направлении. Для объяснения наблюдаемой диссиметрии можно предположить, что на число ионов в эфире оказывает влияние контактная разность потенциалов между платиной и жидкостью, при чем для чистой платины эта разность больше, чем для платины насыщенной газом. Униполярность можно объяснить предположением, что вследствие контактной разности потенциалов у электродов образуются неодинаковые количества ионов того и другого знака. Допустим, например, что в жидкости непосредственно у электрода, насыщенного водородом, отрицательные ионы имеют перевес над положительными, сам же электрод имеет положительный заряд, а около электродов, насыщенного кислородом образуются главным образом положительные ионы, тогда при направлении тока от электрода с кислородом к электроду с водородом сила тока должна быть больше, чем при обратном направлении.

Не предполагая, что электроды имеют большое значение при исследовании электрических свойств жидких диэлектриков, я сделал много наблюдений над изменением с течением времени силы тока через диэлектрики, пользуясь несколькими конденсаторами с различными платиновыми электродами. Получая весьма изменчивые и неопределенные результаты, я напрасно искал причину неопределенности в различных обстоятельствах. Только после сравнения результатов опытов с платиновыми и латунными электродами, я убедился в полной негодности непрокаленных платиновых электродов, особенно бывших в употреблении при электролизе растворов кислот.

Так, например, я в течение десяти суток без перерыва пропускал ток от 480 вольт через очищенную нефть, помещенную в стеклянный сосуд с платиновыми электродами, и не мог достичь не только постоянства тока, но даже отсутствия весьма сильных колебаний. Сила тока определялась по способу наблюдения скорости отклонения стрелки квадрантного электрометра. Причину неудачи следует приписать исключительно электродам, так как тот же метод

с той же нефтью, но с латунными или латунными никелированными электродами дал вполне определенные результаты.

Для иллюстрации высказанного положения о полной непригодности непроналненных платиновых электродов я приведу здесь описание одного весьма тщательно проведенного исследования над изменением с течением времени электропроводности толуола при постоянном напряжении.

Предварительные опыты показали, что изменение сопротивления толуола имеет весьма сложный и запутанный характер, в котором нельзя было усмотреть какую либо закономерность. Это заставило меня произвести весьма тщательную очистку толуола. Продажный толуол (toluolum purum) от Шюля и Шмита был четыре раза перегнан. Жидкость кипятилась в стеклянной колбе с длинной пароводной трубкой, входящей в форштосс, и собиралась в приемной колбе. Колба, форштосс и приемник сначала промывались дистиллированной водой, затем горячим водным раствором азотной кислоты, далее горячим раствором едкого натра, снова дистиллированной водой и, наконец, абсолютным алкоголем, после чего просушивались над пламенем горелки. При каждой перегонке первая порция отбрасывалась и все части ополаскивались чистой пробой. Сила тока определялась по компенсационному методу пьезо-кварца. Особенное внимание было обращено на электростатическую защиту. Параллельное соединение нескольких батарей малых аккумуляторов давало разность потенциалов в 110 вольт. Сила тока быстро убывала в течение первых 15 минут, затем до 80 минут она оставалась приблизительно постоянной, немного увеличиваясь, далее от 80 до 200 минут сила тока весьма неправильно, скачками, уменьшалась и к концу уменьшилась больше чем в 2 раза сравнительно с периодом 15—80 минут, от 200—250 минут возрастала и от 250 до 280 минут резко и быстро возрасла примерно в $1\frac{1}{2}$ раза и затем снова начала убывать и т. д.

Кривые зависимости силы тока от времени для одного и того же толуола при повторениях наблюдений имели настолько разнообразный вид, что пришлось прекратить дальнейшие исследования, как бесполезные. Даже при низкой разности потенциалов в 55 вольт получались неправильные кривые. Однако из сопоставления нескольких кривых для толуола все же оказалось возможным сделать следующие два вывода: 1) Увеличение сопротивления при платиновых электродах происходит не плавно, а скачками. Почти всегда, вслед за очень быстрым увеличением сопротивления непосредственно после приложения разности потенциалов, наблюдается медленное уменьшение его, затем оно снова быстро возрастает и т. д. 2) При переходе от более низкого к более высокому напряжению сперва наблюдается значительно пониженное сопротивление и только через несколько минут оно начинает возрастать.

Очищение толуола, путем пропускания электрического тока в течение нескольких часов при разности потенциалов от 70 до 600 вольт, не оказало заметного улучшения. Толуол наливался в стеклянный сосуд кубической формы (сторона 10 см) и в него погружались две платиновые пластины (9×9 см), соединенные с полюсами аккумуляторной батареи. Через несколько часов толуол снова наливался в измерительный конденсатор и производилось наблюдение над ходом кривой.

Результаты исследований с нефтью, с различными очищенными фракциями керосина и с бензином также оказались неопределенными, хотя принимались всевозможные меры предосторожности. Кроме того для одного и того же диэлектрика изменялись методы измерения силы тока, изменялись формы конденсаторов, формы и размеры платиновых электродов, но во всех случаях получались весьма разнообразные кривые, из которых можно было сделать только два приведенных выше заключения. В качестве электродов я пользовался 1) платиновыми проволоками, 2) проволокой и коаксиальным с нею цилиндром из платиновой жести и 3) платиновыми пластинками разных размеров.