

Влияние температуры на электропроводность жидких диэлектриков.

(К статье 1 стр. чертёжной).

§ 1. Введение.

Исходя из представления об ионном характере прохождения электричества через жидкие диэлектрики, мы должны прийти к заключению, что температура жидкости оказывает влияние на ее электропроводность.

Трудно допустить, что температура сама по себе является сильным ионизирующим агентом, создающим новые ионы. Это возможно, повидимому, только для газов, которые могут быть нагреты настолько, что живая сила теплового движения газовых молекул может при столкновении расщеплять нейтральные молекулы на ионы. Влияние температуры на проводимость главным образом косвенное.

С повышением температуры уменьшается коэффициент внутреннего трения η жидкостей, вследствие чего сопротивление, встречаемое ионом при его движении через жидкость под действием электрических сил, уменьшается и подвижность иона возрастает. Все опыты с медленным, спокойным движением твердых или жидких тел внутри жидкостей приводят к заключению, что сопротивление прямо пропорционально вязкости. Следовательно можно ожидать, что подвижности ионов обратно пропорциональны η .

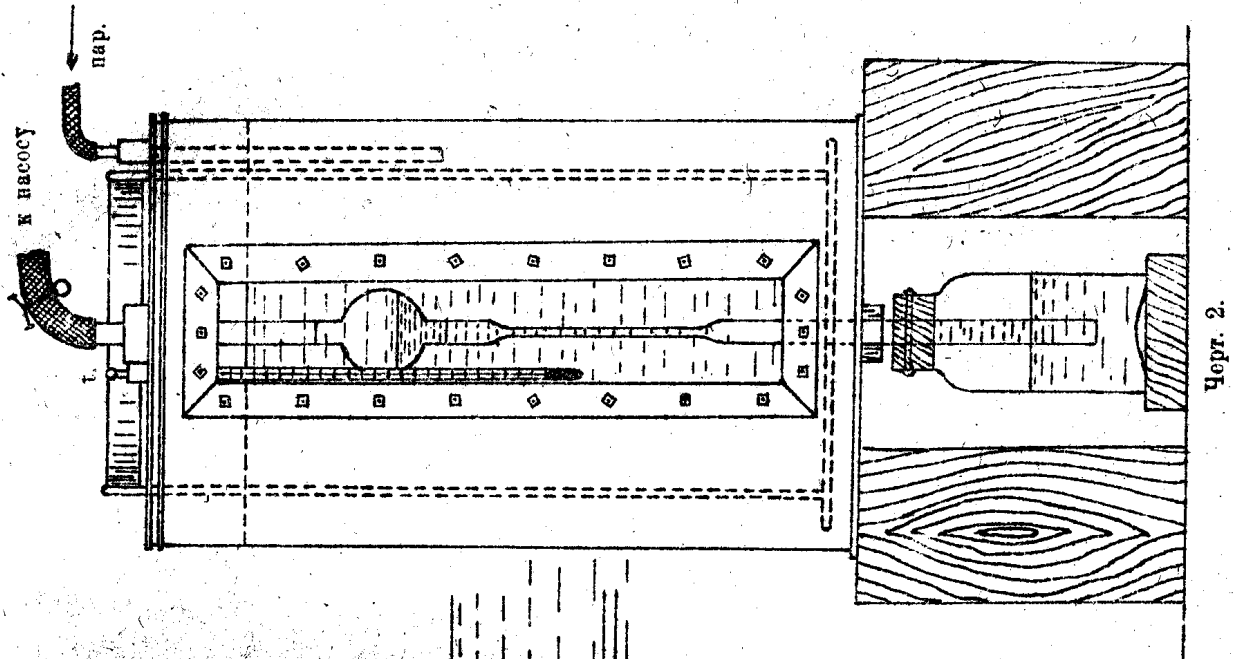
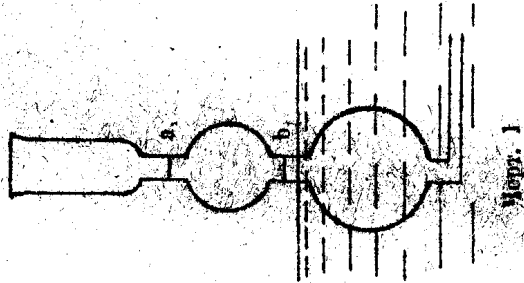
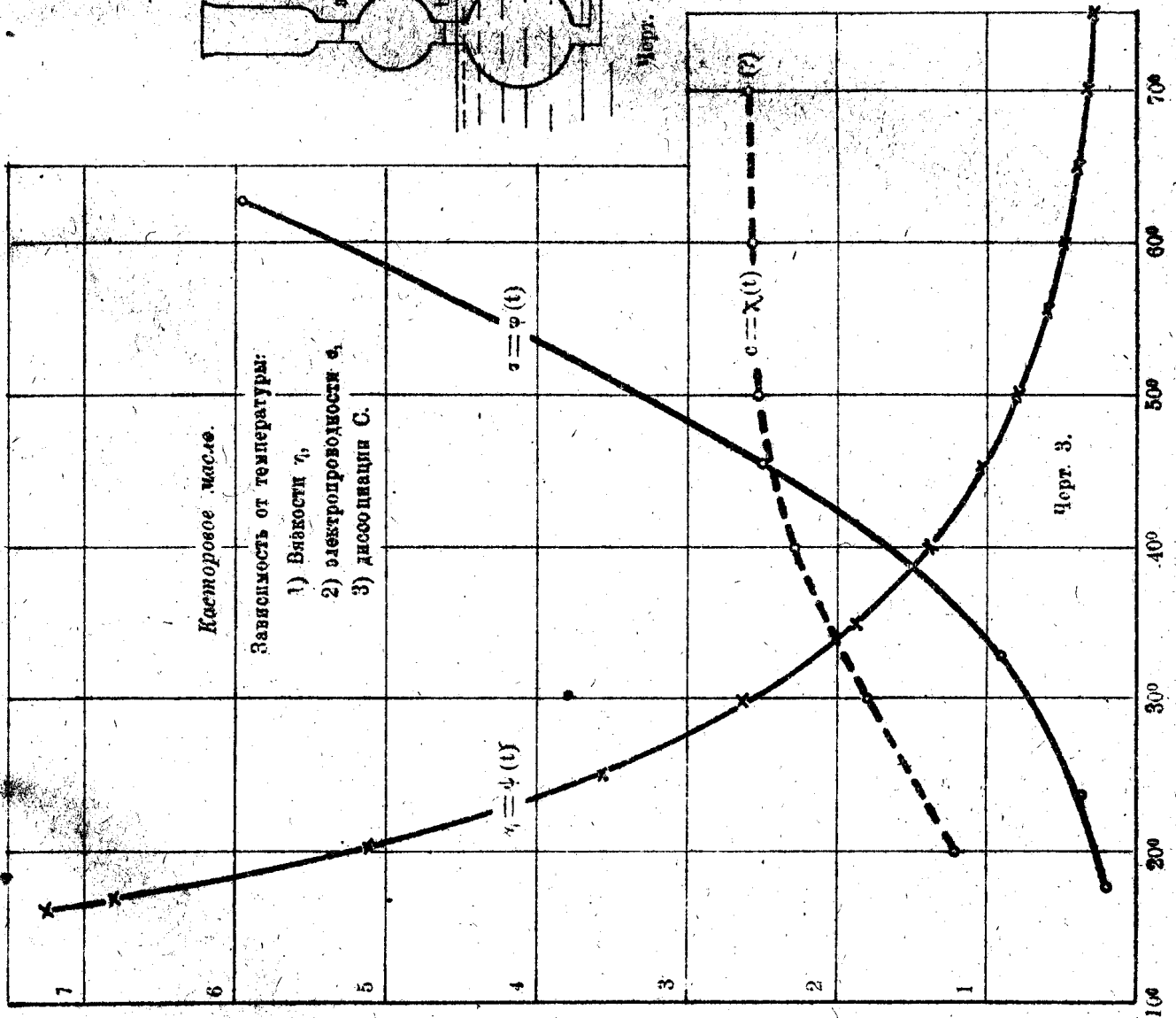
В выражение для силы тока насыщения не входят подвижности ионов, а потому ток насыщения, казалось бы, не должен зависеть от температуры.

При небольших напряжениях, когда ток подчиняется закону Ома, сила тока при данном напряжении пропорциональна подвижностям ионов и должна быть обратно пропорциональна вязкости. При повышении температуры диэлектрической жидкости, сила тока должна возрастать и можно ожидать, что ток насыщения наступит при более низкой разности потенциалов.

Если ток насыщения увеличивается с повышением температуры, то это значит, что скорость образования числа q ионов возрастает. Это может быть в том случае, когда сама температура является ионизирующим агентом, или когда проникающая способность ионизирующих лучей изменяется с изменением температуры, или когда процесс ионизации облегчается с повышением температуры.

Все сказанное относится к чистым диэлектрикам. Если же диэлектрики не достаточно чисты, если в них присутствуют различные посторонние вещества, способные диссоциироваться, то зависимость электропроводности от температуры значительно усложняется. Чем больше примесей в диэлектрике, чем больше скрадывается его самостоятельная проводимость, тем разнообразнее влияние температуры.

Изучая влияние температуры на проводимость нефти, я обнаружил, что электропроводность предварительно нагретой и затем охлажденной нефти весьма медленно возвращается к своему нормальному, соответствующему низкой температуре, значению, тогда как при переходе от низкой температуры к более высокой стационарное состояние устанавливается без замедления. Это явление послужило основанием следующего взгляда на процесс влияния температуры на проводимость неочищенных диэлектриков.



Как известно, с повышением температуры увеличивается степень диссоциации и самый процесс диссоциации ускоряется. Кроме того вязкость жидкости с повышением температуры уменьшается и ионы при своем движении встречают меньшие сопротивления. Оба эти фактора увеличивают электропроводность. Если жидкость после нагревания охлаждается, то ее вязкость сразу же приобретает нормальное значение, но диссоциация оказывается повышенной. Чем быстрее охлаждается жидкость, тем более задерживается процесс рекомбинации и тем выше проводимость сравнительно с нормальной, соответствующей более низкой температуре. Если диссоциация каким либо образом искусственно повышена, то для ее уничтожения следует поднять температуру, которая облегчает молизацию. Кроме того повышенная температура способствует очищению диэлектрика, путем пропускания электрического тока, от растворенных примесей.

Таким образом влияние температуры может быть весьма многообразно. Если диэлектрик обладает нормальной проводимостью, то его нагревание сопровождается повышением проводимости. Если же диссоциация веществ, растворенных в диэлектрике, была каким либо образом искусственно повышена, то нагревание, способствуя току удалять ионы, уменьшает проводимость.

Из сказанного ясно, что для электрической очистки жидкости нужно возможно выше поднять ее температуру, пропускать ток от высокого напряжения и затем осторожно удалить электроды или отделить их перегородками и вместе с ними — растворенные и осевшие на них примеси.

Сопротивление жидкого диэлектрика зависит от силы протекающего через него тока. Если при изучении зависимости электропроводности от температуры через диэлектрик пропускать сильный эл. ток, то влияние температуры переплетается с влиянием тока и трудно учесть какая именно доля изменения проводимости падает на температуру. Поэтому опыты с одним и тем же диэлектриком при различных температурах выгодно производить, пропуская эл. ток от слабого напряжения. При такой постановке влияние температуры выступает на первый план, а влиянием тока можно пренебречь.

Влияние температуры на проводимость плохо очищенных жидких диэлектриков может сказываться 1) через изменение вязкости и 2) через изменение степени диссоциации. Повидимому, можно учесть влияние каждого фактора в отдельности, если исследование вести в следующем порядке,

Измерим проводимость σ_1 при температуре t_1 , затем повысим температуру до t_2 и измерим проводимость σ_2 . Далее, весьма быстро охладим жидкость до первоначальной температуры t_1 и снова определим проводимость σ'_1 , которая, вообще говоря, будет отлична от σ_1 и σ_2 . Вследствие понижения температуры, а, следовательно, вследствие увеличения сопротивления при движении ионов, процесс рекомбинации замедляется и избыток ионов над нормальным числом, соответствующим температуре t_1 , тем дольше не исчезает, чем ниже эта температура. Если переход от t_2 к t_1 произведен быстро, то можно пренебречь числом ионов, успевших рекомбинироваться, и можно считать, что различие значений σ_1 и σ'_1 обязано исключительно разности чисел ионов, т. е. разности диссоциации при температурах t_2 и t_1 , так как в обоих измерениях вязкость одна и та же. Таким образом отношение:

$$a = \frac{\sigma'_1 - \sigma_1}{\sigma_1}$$

характеризует относительное изменение степени диссоциации при изменении температуры от t_1 до t_2 , а отношение:

$$b = \frac{\sigma_2 - \sigma'_1}{\sigma_2}$$

характеризует влияние вязкости при переходе от t_2 к t_1 .

§ 2. Процесс развития иона.

Применим кинетическую теорию к ионам в жидких диэлектриках, как это сделал Van der Bijl ¹⁾. Будем считать, что кинетическая энергия теплового движения иона, находящегося среди молекул жидкого диэлектрика, равна живой силе молекулы газа при той же температуре. Движущиеся ионы, подобно молекулам растворенного вещества, производят осмотическое давление и к ним приложима формула Клапейрона. Живая сила газовой молекулы при нормальном атмосферном давлении и при температуре 20° С равна

$$E = \frac{mv^2}{2} = 5.87 \cdot 10^{-14} \text{ эргов,}$$

этой же величине равна живая сила иона.

При действии ионизатора молекула диэлектрика расщепляется на электрон и положительно-заряженный остаток или на две части, из которых одна имеет положительный, а другая отрицательный заряд. Эти осколки молекулы притягивают к себе нейтральные молекулы и вскоре оказываются ими окруженными.

Ион притягивает нейтральную молекулу с силой F , которая по Langevin ²⁾ может быть выражена через:

$$F = - \frac{K-1}{2\pi N} \cdot \frac{\epsilon^2}{r^5},$$

где N — число молекул в 1 см³, r — расстояние между молекулой и ионом, K — диэлектрическая постоянная среды и ϵ — элементарный заряд. Работа, которую совершают электрические силы, притягивая молекулу из бесконечности к поверхности иона, равна:

$$A = \int_{\rho}^{\infty} F dr = - \frac{\epsilon^2(K-1)}{2\pi N} \int_{\rho}^{\infty} \frac{dr}{r^5}$$

или:

$$A = \frac{K-1}{8\pi N} \cdot \frac{\epsilon^2}{\rho^4},$$

где ρ — радиус иона.

Для простоты рассуждения, хотя это не существенно, предположим, что ион находится в покое, а молекула приближается к нему, обладая в момент столкновения живой силой E . Будем считать удары между молекулами и молекулой и ионом абсолютно упругими. После удара с ионом молекула может соединиться с ним и увеличить его массу или отойти от него и оставаться по прежнему свободной. Если в момент удара кинетическая энергия молекулы $E > A$, то соединения не произойдет, так как молекула, отскочив от иона, преодолеет работу A сил притяжения. Напротив, если $E < A$, то молекула непременно соединится с ионом. При условии $E = A$ может быть и то и другое. Так как кинетическая энергия иона при равновесном состоянии всегда должна равняться среднему значению энергии молекул, то по мере присоединения к иону нейтральных молекул, т. е. по мере увеличения массы иона, его скорость уменьшается и он становится менее подвижным. По мере роста объема иона, вследствие присоединения к нему молекул, работа A , обратно пропорциональная четвертой степени расстояния r , быстро уменьшается, тогда как среднее значение E молекул остается неизменным. Предположим, например, что положительный остаток молекулы, после потери им электрона, окру-

¹⁾ H. J. Van der Bijl. Ann. d. Phys. 39, 204 (1912).

²⁾ P. Langevin. Ann. de chim. et. phys. 28, 327 (1903)

жен одним слоем нейтральных молекул, тогда радиус этого положительного иона в 3 раза больше радиуса первоначального положительного центра, а, следовательно, работа A в 81 раз меньше. Если в первое время после образования центров ионов существует условие $E > A$, при котором возможно присоединение только некоторых наиболее медленных молекул, то по мере роста иона отношение $E:A$, уменьшается, приближаясь к единице. При $E=A$ рост иона прекращается и устанавливается стационарное состояние, при котором число молекул, присоединяющихся к иону, становится равным числу молекул, отделяющихся от него. Из условия:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{K-1}{8\pi N} \cdot \frac{\epsilon^2}{\rho}$$

мы получаем значение верхнего предела радиуса иона:

$$\rho = \sqrt[4]{\frac{K-1}{4\pi N} \cdot \frac{\epsilon^2}{mv^2}}$$

С повышением температуры скорость v молекул увеличивается и, следовательно, ρ уменьшается.

3. Экспериментальные данные и их объяснения.

Первое довольно подробное исследование о влиянии температуры на электропроводность жидких диэлектриков произвел Koller¹⁾, который изучил петroleйный эфир, скинцлар, льняное, расторовое, оливковое, миндальное и вазелиновое масла, бензол, толуол, ксанол, сероуглерод и др. Измерительной конденсатор состоял из кристаллизатора и двух медных позолоченных дисков, площадью в 3420 мм², отделенных друг от друга кусочками стекла. Разность потенциалов изменялась от $1/8$ до 1 Даниэля. Большинство исследованных жидкостей были неопределенны по химическому составу и не подвергались тщательной очистке, поэтому вряд ли результатами можно воспользоваться для теоретических соображений. Исследуемые жидкости нагревались в песчаной бане до определенной температуры и затем при различных более низких температурах измерялось их сопротивление. Оказалось, что сопротивление жидких диэлектриков сильно уменьшается с повышением температуры.

В 1908 г. Г. Г. Гайе²⁾ показал, что ионизация петroleйного эфира под влиянием γ лучей значительно увеличивается с повышением температуры. Сила тока, начиная с достаточно больших напряжений поля (свыше 500 вольт), выражалась через:

$$i = a + cV,$$

где a и c постоянные, V — разность потенциалов. Опыты показали, что при повышении температуры от 0° до 40° С коэффициент a увеличился от 1.69 до 2.45, а коэффициент c уменьшился от $1.54 \cdot 10^{-4}$ до $1.11 \cdot 10^{-4}$.

Этот результат с принятой мною точки зрения можно объяснить следующим образом. В эфире существуют ионы нормальные-легкоподвижные и тяжелые-медленные; первые дают ток, достигающий насыщения при определенной разности потенциалов, а вторые — ток, подчиняющийся закону Ома. В § 2 мы видели, что развитие иона прекращается, когда средняя кинетическая энергия E молекул становится равной работе A . При $E < A$ нейтральные молекулы притягиваются к иону и увеличивают его размеры. Тяжелые ионы образуются из медленно движущихся молекул, а нормальные — из более быстрых. При данной температуре устанавливается определенное соотношение между числами нормальных и тяжелых ионов, а, следовательно, и между коэффициентами

¹⁾ Koller. Wien. Sitzungsber. 98, 894 (1889).

²⁾ G. Jaffé. Ann. der Phys. 25, 257 (1908).

a и *c*. При повышении температуры энергия *E* увеличивается, тогда как работа *A* не зависит от температуры. Некоторые медленные молекулы, которые при низкой температуре притянулись бы к иону и оказались бы с ним связанными, при более высокой температуре, после столкновения с ионом, будут отскакивать от него и оставаться свободными. Вероятность образования медленных ионов уменьшится, а — легкоподвижных ионов увеличится. В результате ток насыщения *a* увеличится, а ток *cV* уменьшится.

Далее Jaffé¹⁾ исследовал зависимость проводимости чистого гексана от температуры в пределах от 0° до 40°. Измерительный цилиндрический конденсатор был помещен в термостат, диаметром в 40 см и высотой 30 см, наполненный парафиновым маслом, которое отчасти поглощало внешнее радиоактивное излучение. Гексан был с предосторожностями перегнан 8 раз, следовательно, мог считаться весьма чистым препаратом. При приложении разности потенциалов в +400 вольт получался ток насыщения, который очень немного увеличивался с повышением температуры, при приложении же —400 или —800 вольт ток насыщения несколько уменьшался с повышением температуры. Впрочем наблюдаемые изменения тока не выходили из пределов погрешностей и, поэтому, можно считать, что в пределах от 0° до 40° никакого влияния температура не оказывает. На основании этого можно утверждать, что чистый гексан не обладает электролитической проводимостью и его электропроводность обязана исключительно присутствию нормальных легкоподвижных ионов.

Влияние температуры на электропроводность этилового эфира было исследовано Schröder²⁾. Оказалось, что при непрокаленных платиновых электродах, т. е. содержащих окклюдированные газы, сила тока уменьшалась с повышением температуры от 0° до 30° С. Когда же электроды были освобождены от газов путем сильного прокаливании при помощи электрического тока, то, напротив, в пределах от 10° до 34° температурный коэффициент проводимости оказался больше нуля. Далее, электроды были нарочно насыщены водородом и кислородом. Влияние температуры оказалось таким же, как и при непрокаленных электродах. Температурный коэффициент имел отрицательное значение и был несколько меньше по абсолютной величине, чем при непрокаленных электродах. В опытах Schröder'a, при непрокаленных и нарочно насыщенных газами электродах, сила тока возрастала быстрее, чем напряжение. Это могло быть, по видимому, в том случае, когда само поле выделяет из электродов окклюдированные вещества. По моему мнению результаты опытов Schröder'a можно объяснить следующим образом. Известно, что окклюзия газов уменьшается с повышением температуры. Электроды освобождаются от посторонних веществ и проводимость диэлектриков ими главным образом обуславливается. С повышением температуры количество окклюдированных веществ уменьшается, поле выделяет их в меньшем количестве и проводимость уменьшается. При хорошо прокаленных электродах в очищенном диэлектрике присутствуют главным образом нормальные ионы, число которых увеличивается при повышении температуры за счет медленных ионов и сила тока возрастает.

Электролитический ток насыщения в растворах олеиново-кислого свинца в гексане впервые наблюдал Jaffé³⁾. Он измерил температурный коэффициент, который является характеристикой зависимости скорости образования ионов от температуры. Измерительный конденсатор состоял из двух плоских вертикальных дисков диаметром в 40 мм, разделенных промежутком в 2 мм. Оказалось, что температурный коэффициент от 0° до комнатной температуры меньше нуля, затем он сильно возрастает при повышении температуры до 40°.

¹⁾ Jaffé. Ann. der Phys. 28, 326 (1909).

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

³⁾ G. Jaffé. Ann. der Phys. 36, 45 (1911).

Следовательно, при комнатной температуре ее изменение имеет минимум влияния на скорость образования ионов. Отрицательный температурный коэффициент настолько необычное явление, что сам автор рекомендует отнести к полученным результатам с большою осторожностью и не принимать их без дальнейшей проверки.

Ч. Т. Бялобржеский¹⁾ измерял самостоятельный и ионизационный токи через озокерит (горный воск) английского происхождения, с точкой плавления 75° , при изменении температуры от 20° до 100° С. Плоский конденсатор помещался в фарфоровой цилиндрической кюветке. На дне кюветки стоял на трех ножках латунный никкелированный диск, а верхняя обкладка состояла из полого латунного цилиндра с алюминиевым дном, толщиной в 0.01 мм, окруженным охранным кольцом. Ионизация производилась препаратом в 1 мгр. бромистого радия, заключенного в платиновую чашечку со слюдяным дном. На слой диэлектрика действовали главным образом β и γ лучи и только отчасти α лучи. Исследования производились при расстояниях между электродами в 1 и 10 мм. Сила тока определялась по способу наблюдения скорости отклонения стрелки квадрантного электрометра. Электрометр изолировался через полминуты после того, как конденсатор соединялся с батареей аккумуляторов. При такой постановке наблюдений не достигалось предельное значение проводимости, которая всегда сильно уменьшается в первые минуты после начала тока, и полученные автором результаты, по моему мнению, имеют несколько произвольный характер. Дело в том, что убывание тока зависит от его первоначального значения: чем сильнее ток, тем быстрее он убывает. Если бы все полученные результаты привести к предельным проводимостям, то пришлось бы производить уменьшение в большое число раз при сильных токах, чем при слабых и во всяком случае коэффициент приведения был бы неодинаков. В твердом состоянии диэлектрик обнаружил малую и вполне устойчивую проводимость, в расплавленном же состоянии его самостоятельная проводимость иногда была настолько значительна, что маскировала действие ионизирующих лучей.

Оказалось, что с повышением температуры самостоятельный и ионизационный токи увеличивались сначала медленно, но примерно около 75° , т. е. около точки плавления, увеличение происходило настолько быстро, что в промежутке равном 10° токи возрастали в 8 раз. При дальнейшем повышении температуры возрастание токов снова становилось более медленным, но не в такой мере, как для твердого состояния. В указанных пределах температур самостоятельный ток увеличился в 27.5 раз, а ток ионизационный — в 16.2 раза. Отношение ионизационного тока к самостоятельному колебалось от 11 до 18 .

На основании полученных результатов автор находит возможным сделать следующие выводы. Изменение обоих токов обязано исключительно тому, что подвижности ионов возрастают, когда тело переходит из одного состояния в другое, или когда изменяется его температура. Объяснить увеличение токов тем, что с повышением температуры в диэлектрике увеличивается число свободных ионов не представляется возможным, так как все исследования над ионизацией вещества говорят за то, что последняя есть явление молекулярное и число свободных ионов не может испытывать крупные изменения при переходе тела из одного состояния в другое, если этот переход не сопровождается значительным изменением плотности. Если принять, что число ионов, возникающих под действием лучей радия, не зависит от температуры и от состояния вещества и что при плавлении озокерита происходит увеличение числа ионов, обуславливающих самостоятельный ток, то нужно ожидать, что

¹⁾ Ч. Т. Бялобржеский. Le Radium 7, 76 (1910).

отношение ионизационного тока к самостоятельному должно убывать с возрастанием температуры, но этого не обнаруживают опыты. Далее, можно предположить, что электричество в обоих токах переносится одними и теми же ионами. К этому заключению приводит то обстоятельство, что между токами ионизационным и самостоятельным существует приблизительно параллелизм. Возможно, что самостоятельный ток отчасти обязан присутствию тяжелых, медленных ионов, но подвижности тех и других ионов могут одинаково изменяться с температурой.

§ 4. Связь между электропроводностью и вязкостью.

Опытных данных о зависимости между электропроводностью и вязкостью диэлектрических жидкостей очень мало. Только одна работа Koller¹⁾ непосредственно относится к рассматриваемому вопросу.

Koller измерял при различных температурах сопротивления электрическому току и вязкости нескольких плохо очищенных жидких диэлектриков. Для определения вязкости автор пользовался способом протекания через капиллярные трубки. Прибор (черт. 1) состоял из стеклянной трубки с двумя шарообразными вздутиями, оканчивающейся горизонтальным капилляром. Нижний шарик и капилляр погружались в испытуемую жидкость. Этот шарик имел большие размеры, чем верхний, поэтому через капилляр протекала только жидкость, находившаяся в нижней части прибора и имевшая температуру одинаковую с температурой остальной массы жидкости. Для определения относительного значения вязкости наблюдался промежуток времени, необходимый для опускания жидкости от метки *a* до метки *b*. Относительная вязкость приблизительно пропорциональна этому промежутку. Сопротивление определялось по особому методу, аналогичному методу Bronson'a

Опыты показали, что при повышении температуры сопротивление всех исследованных жидкостей уменьшается и при том быстрее, чем вязкость. Кривые зависимости сопротивления *R* и вязкости η от температуры можно разбить на две группы. Для одних жидкостей (льняное, рециновое, миндальное оливковое и вазелиновое масла) уменьшение *R* происходит немного быстрее уменьшения η и в первом приближении можно считать, что *R* пропорционально η . Для других жидкостей (петролейный эфир, бензол, толуол и ксилол) падение кривой $R = \varphi(t)$ значительно больше падения кривой $\eta = \psi(t)$.

К рассматриваемому вопросу можно отнести и работу Ч. Т. Бялобжеского²⁾, который определил подвижности ионов в жидких углеводородах. Исходными материалами для получения исследуемых объектов служили петролейный эфир, лигроин, керосин и жидкий парафин. Из этих веществ были выделены фракции с точками кипения между 47°—52°, 52°—58°, 58°—70°, 75°—82°, 82°—90°, 90°—105°, 150°—200° и 200°—250°. Жидкий парафин совершенно не подвергался фракционированной перегонке. Для четырех жидкостей были вычислены суммы подвижностей ($k_1 + k_2$) ионов:

фракция:	52°—58°	82°—90	200°—250°	ж. парафин
$(k_1 + k_2) \frac{\text{см.}}{\text{сек.}} / \frac{\text{вольт.}}{\text{см.}}$	$11 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$

Из таблиц Landolt—Börnstein'a можно воспользоваться тремя числами, дающими значения вязкостей приблизительно тех же фракций:

0·00288, 0·00382 и 0·01257.

Произведения из суммы подвижностей на вязкость жидкостей:

$$11 \cdot 7 \cdot 2 \cdot 88 \cdot 10^{-7} = 33 \cdot 7 \cdot 10^{-7}, \quad 3 \cdot 7 \cdot 3 \cdot 82 \cdot 10^{-7} = 14 \cdot 1 \cdot 10^{-7} \text{ и} \\ 1 \cdot 5 \cdot 12 \cdot 6 \cdot 10^{-7} = 18 \cdot 1 \cdot 10^{-7}$$

¹⁾ Koller. Wiener. Sitzungsber. 98, 894 (1889)

²⁾ T. Bialobjeski. Le Radium 8, 293 (1911)

показывают, что для низкокипящих фракций подвижности ионов уменьшаются быстрее, чем обратно пропорционально вязкости, а при переходе к высококипящим фракциям начинают изменяться приблизительно обратно пропорционально вязкостям.

Вот, повидимому, и все, что мы имеем в настоящее время по поставленному в заголовке вопросу.

Попытаемся найти теоретическую зависимость между электрическим сопротивлением R и вязкостью η .

Ион представляется нам в виде элементарного заряда, окруженного группой нейтральных молекул. Следовательно, движение иона в жидком диэлектрике мы можем рассматривать, как движение некоторого тела (жидкого или твердого).

Stokes теоретически рассмотрел случай движения шарика в вязкой среде при следующих условиях: 1) жидкость безгранична и при движении шарика неподвижна на бесконечности, 2) скорость движения v настолько мала, что можно пренебрегать ее высшими, начиная со второй, степенями, 3) шарик твердый и 4) среда непрерывна. Сопротивление W встречаемое шариком со стороны жидкости, выражается через:

$$W = 6 \pi r v \eta, \quad (1)$$

где r — радиус шарика.

Можно утверждать на основании опытов, что формула Stokes'a применима и к жидким шарикам, движущимся в жидкой среде. Теория не устанавливает нижнего предела для радиуса шарика, но опыты Perrin'a над микроскопическими частицами, участвующими в Броуновском движении, показали, что закон Stokes'a к ним применим.

Ионы участвуют вместе с молекулами в тепловом неупорядочном движении и их скорость почти непрерывно изменяется по величине и по направлению, но, вместе с тем, все они имеют постоянную поступательную скорость по направлению электрического поля.

Трудно сказать, поскольку применимы законы движения твердого или жидкого тела в вязкой среде к движущемуся иону. Мы допустим, что они применимы.

На ион, находящийся в электрическом поле с напряжением X действует сила

$$F = e X, \quad (2)$$

где e — элементарный заряд. Под влиянием этой силы ион приходит в движение, встречая на своем пути сопротивление W среды. Через некоторое время после начала действия силы F движение иона становится равномерным, а это значит, что в каждый данный момент

$$F = W \quad (3)$$

Предположим, что ион движется в диэлектрической жидкости, обладающей значительным коэффициентом внутреннего трения (резиновое масло, глицерин и т. д.). В этом случае мы можем ожидать, что движение спокойное и что сопротивление W выражается через:

$$W = \alpha \eta u, \quad (4)$$

где α — некоторая постоянная, а u — скорость иона. Вводя подвижность k иона можно написать

$$W = \alpha \eta k X \quad (5)$$

Из (2), (3) и (5) имеем:

$$e X = \alpha \eta k X,$$

или

$$\eta k = C = \text{Const.} \quad (6)$$

Плотность тока выражается через:

$$j = \varepsilon (n_1 k_1 + n_2 k_2) X, \quad (7)$$

где n_1 и n_2 — числа $+$ и $-$ ионов, k_1 и k_2 — их подвижности. На основании (6):

$$j = \frac{\varepsilon (n_1 C_1 + n_2 C_2) X}{\eta}, \quad (8)$$

где C_1 относится к $+$ иону, а C_2 — к $-$ иону.

Формула (8) показывает, что, в случае спокойного движения иона, плотность тока через диэлектрик, а, следовательно, и электропроводность его, обратно пропорциональна коэффициенту внутреннего трения.

Переходя к случаю неспокойного движения иона, мы можем принять, что:

$$W = \beta \eta u^2 = \beta \eta k^2 X^2,$$

и при установившемся движении:

$$F = \varepsilon X = \beta \eta k^2 X^2, \quad (9)$$

откуда:

$$\eta k^2 = \frac{B^2}{X}, \quad (10)$$

где B^2 — постоянная.

Подставляя k из (10) в (7), находим:

$$j = \frac{\varepsilon (n_1 B_1 + n_2 B_2)}{\sqrt{\eta}} \cdot \sqrt{X}, \quad (11)$$

где B_1 и B_2 относятся к $+$ и $-$ ионам.

Последняя формула показывает, что, при быстром движении ионов, плотность тока возрастает пропорционально $\sqrt{X}$ и обратно пропорционально $\sqrt{\eta}$.

Как мы видели, опытный материал, относящийся к зависимости проводимости жидких диэлектриков от их вязкости, очень беден и не позволяет сделать каких либо заключений о справедливости выше приведенных теоретических соображений. В этой области нужно сделать целый ряд новых изысканий, которые могли бы пролить свет.

Принимая во внимание, что при электролизе мы имеем дело также с ионами, но только несколько иного типа, чем в диэлектрических жидкостях, я полагаю, что будет интересно привести результаты некоторых работ, относящихся к электролитам.

Можно ожидать, что для вязких электролитов, напр., для расплавленных солей имеет место зависимость

$$R = a \eta, \quad (12)$$

где R — электрическое сопротивление и a — постоянная, и для мало вязких электролитов — зависимость

$$R = b \sqrt{\eta}. \quad (13)$$

Foussereau¹⁾ нашел, что для расплавленных солей NaNO_3 , KNO_3 и NH_4NO_3 приблизительно имеет место формула (12) в пределах между 162° и 360° . То же самое нашел L. Poincaré²⁾. Для растворов CuSO_4 , $\text{Cu(NO}_3)_2$, AgNO_3 и KOH различных концентраций G. Wiedemann³⁾ нашел зависимость (12).

¹⁾ Foussereau. Ann. de chim. et de phys. 5, 359 (1885)

²⁾ L. Poincaré. Ann. de chim. et de phys. 21, 315 (1890)

³⁾ G. Wiedemann. P. A. 99, 177, 228 (1856)

Grottrian¹⁾ и Kohlrausch²⁾ исследовали изменение сопротивления и вязкости растворов различных кислот в зависимости от температуры. Оказалось, что ход кривых $R = \varphi(t)$ и $\eta = \psi(t)$ почти совпадает для растворов HCl , H_2SO_4 и HNO_3 , при чем для растворов серной кислоты температурные коэффициенты вязкости и сопротивления имеют максимумы при одной и той же концентрации. Вальден³⁾ показал, что для очень слабых растворов иодистого тетраэтиламмония $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ в различных органических растворителях произведение из молекулярной электропроводности при полной диссоциации σ_∞ и вязкости растворителя η_∞ есть величина постоянная, не зависящая от температуры. Далее Вальден⁴⁾, исследуя растворы высокомолекулярных солей, нашел 1) для иодистого тетраэтиламмония $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ $\sigma_\infty \eta_\infty = 0.745$, 2) для иодистого тетраамиламмония $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{J}$ $\sigma_\infty \eta_\infty = 0.557$, 3) для пикриновоекислого триамина $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{OH}$ $\sigma_\infty \eta_\infty = 0.509$ и 4) для пикриновоекислого пиперидина $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{OH}$ $\sigma_\infty \eta_\infty = 0.632$. Эти произведения оставались для одного и того же вещества постоянными в различных растворителях (ацетонитриле, метиловом спирте, пропионитриле, ацетилацетоне, эпихлоргидрине, винном спирте и т. д.). Из закона Вальдена вытекает, что подвижность каждого иона обратно пропорциональна вязкости растворителя, т. е.

$$k_1 = \frac{B_1}{\eta_\infty}, \quad k_2 = \frac{B_2}{\eta_\infty},$$

где B_1 и B_2 — постоянные для данных ионов.

Grottrian⁵⁾ для водных растворов KCl , NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , MgSO_4 и ZnSO_4 нашел зависимость:

$$R = b\eta^n,$$

где R — эл. сопротивление и n — постоянный показатель, колеблющийся для различных растворов в пределах $0.75 - 0.46$.

Johnson⁶⁾ изучал зависимость между σ и η для весьма широких промежутков температуры и показал, что обратная пропорциональность между этими величинами только приближительная. Вообще же

$$\sigma \eta^n = \text{Const.}$$

где n для водных растворов колеблется для различных ионов от 0.85 до 1.05 . Для неводных растворов показатель n , вообще говоря, близок к единице.

Из всех работ я считаю работы Вальдена наиболее важными, так как ими установлена непосредственная связь между σ и η , тогда как в других исследованиях входит еще диссоциация, которая увеличивает число ионов и тем самым увеличивает проводимость. В исследованиях Вальдена число ионов оставалось постоянным при всех температурах, так как все молекулы растворенного вещества были диссоциированы.

Между электропроводностью σ , вязкостью η и диссоциацией S можно теоретически, исходя из ионной теории проводимости, установить следующую зависимость

$$\sigma \cdot \eta = aS, \quad (14)$$

где a — постоянная величина, различная для различных веществ. Следовательно, по изменению произведения $\sigma \eta$ с изменением температуры t можно установить зависимость между S и t . Если закон Стокса приложим к движущимся ионам, то формула (14) дает наиболее надежный способ определения

¹⁾ Grottrian. P. A. 157, 130 (1876); 160, 238 (1877); W. A. 8, 529 (1879)

²⁾ Kohlrausch. P. A. 159, 260 (1876)

³⁾ Walden. Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 129 (1906); 55, 207, 381 (1906)

⁴⁾ Вальден. Изв. Акад. Наук 559 (1913)

⁵⁾ Grottrian. P. A. 157, 130 (1876)

⁶⁾ Johnson. Amer. Chem. Soc. 31, 1010 (1909)

диссоциации как жидких диэлектриков, так и растворов. Это особенно важно тем, что существующие методы определения диссоциации (метод измерения только электропроводности, криоскопический и растворимости) вообще говоря мало надежны. Исследования Вальдена при полной диссоциации говорят, по видимому, за приложимость закона Стокса к ионам и, следовательно, за правильность формулы (14).

Для таких диэлектриков, как бензол, толуол, ксилол и т. п. вязкость мало изменяется с температурой, тогда как для различных масел вязкость сильно уменьшается с повышением температуры. Следовательно, если первые диэлектрики хорошо очищены, т. е. если в них существуют главным образом нормальные легкоподвижные ионы, число которых мало зависит от температуры, то их электропроводность почти не зависит от t . Это имело место в опытах Jaffé. Если же эти диэлектрики плохо очищены, то их электропроводность может значительно увеличиваться с повышением t , вследствие увеличения диссоциации растворенных примесей. Сюда можно отнести результаты опытов Koller'a. В маслах, которые невозможно очистить, удалив из них все примеси, электропроводность должна сильно возрастать с повышением t вследствие уменьшения вязкости и отчасти от увеличения диссоциации.

§ 5. Исследование с рециновым маслом.

Рециновое (касторовое) масло мне казалось наиболее удобным объектом для изучения связи между электропроводностью и вязкостью потому, что его коэффициент внутреннего трения сильно изменяется с температурой и его электропроводность не изменяется с течением времени.

Для очистки масла его нельзя было подвергать перегонке, пришлось ограничиться горячим фильтрованием в присутствии металлического натрия, несколько кусочков которого было положено в фильтровальную воронку.

Для измерения электропроводности был использован плоский конденсатор с охранным кольцом¹⁾. Он был помещен в медный сушильный шкаф с электрическим подогреванием.

Для изучения зависимости вязкости от температуры был построен специальный прибор, изображенный в $1/4$ натуральной величины на черт. 2. Ящик из луженой жести в виде прямоугольного параллелепипеда, с квадратным основанием 22×22 см, высотой 32 см, сверху закрывался крышкой, а в дне имел отверстие, снабженное сальником. В двух противоположных гранях ящика были сделаны окна, закрытые стеклами. Стекла были прижаты металлическими рамками с резиновыми прокладками. Через крышку и через сальник в дне проходила стеклянная трубка диаметром в 9 мм, снабженная шариком и «капилляром», представлявшем собою довольно широкую трубку ($D = 4.5$ мм) длиной $L = 93$ мм. По обе стороны от шарика на трубке было нанесено по черте. Верхний конец трубки был соединен с разрежающим воздушным насосом, а нижний конец был опущен в банку с касторовым маслом. Через крышку проходили два, соединенных друг с другом стержня, нижние концы которых были прикреплены к мешалке. В ящик наливалась вода, температура которой определялась термометром t . Особая трубка, опущенная в воду служила для пропускания водяного пара, нагревавшего воду.

Путем разрежения воздуха жидкость поднималась выше верхней черты и удерживалась в таком положении некоторое время, достаточное для принятия температуры ванны. После этого открывался кран, жидкость начинала вытекать и по секундомеру определялся промежуток времени T между прохождением мениска через верхнюю и нижнюю черты. Как известно отношение вязкостей η_1 и η_2 при двух температурах t_1 и t_2 равняется:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{T_1 d_1}{T_2 d_2},$$

¹⁾ В. Д. Кузнецов. Изв. Том. Техн. Ин. Настоящий том стр. 37.

где T_1 и T_2 соответствующие промежутки времени, а d_1 и d_2 — плотности. Ввиду того, что плотность касторового масла сравнительно мало изменяется с температурой (плотность изменяется приблизительно на 0.1% при нагревании на 1° C) можно считать, что вязкость пропорциональна промежутку времени T .

При одной и той же температуре опыт повторялся несколько раз. В таблице I приведены результаты наблюдений.

Таблица I.

7.9.18

t°	T сек.	t°	T сек.	t°	T сек.	t°	T	t°	T
16.1	147.0	16.6	137.4	20.2	103.4	25.0	71.7	30.0	53.0
»	147.2	16.7	135.2	20.3	102.8	»	71.3	»	52.0
»	145.0	»	137.0	»	104.0	»	71.0	»	51.5
»	145.0	»	135.0	»	102.6	»	70.8	29.9	52.2
16.2	144.4			»	103.2			»	53.0
»	144.2			»	102.6				
»	145.2								
16.14	145.1	16.7	136.2	20.3	103.1	25.0	71.2	30.0	52.5
35.0	38.5	40.0	27.3	45.3	20.5	50.0	15.5	55.5	11.7
»	37.5	»	27.8	45.2	20.8	»	16.2	»	12.0
»	»	»	27.6	45.2	21.2	49.9	16.2	55.4	12.2
»	37.3	39.9	27.8	45.1	21.2	»	16.0	55.5	11.6
»	37.5								
35.0	37.8	40.0	27.6	45.2	20.9	49.95	16.0	55.5	11.8
60.0	9.3	65.0	8.0	70.0	6.2	75.0	4.8		
59.9	»	»	7.5	69.9	6.2	»	5.2		
»	10.1	»	8.0	69.8	7.0	»	5.4		
59.8	9.8	64.5	8.4	69.7	6.8	»	»		
		65.0	8.2			»	»		
59.9	9.7	64.9	8.0	69.8	6.5	75.0	5.2		

Для изучения зависимости электропроводности от температуры, температура внутри сушильного шкафа поддерживалась постоянной в течение 1—2 часов и только после этого через реинновое масло в течение нескольких минут пропускался электрический ток от разности потенциалов в 487 вольт (батарея малых аккумуляторов), которая поддерживалась за все время наблюдений неизменной при помощи добавочной вспомогательной батареи. Сила тока измерялась гальванометром «Granta» от W. G. Pye & Co, Cambridge. Отклонения гальванометра наблюдались в обе стороны. В таблице II представлены результаты наблюдений.

V = + 487 вольт

Таблица II.

8.9.18

Время от начала тока.	t°	Отсчеты.		Разность отсч.	Время от начала тока.	t°	Отсчеты.		Разность отсч.
		влево	вправо				влево	вправо	
	62.60				0 м	46.4			
2 м	»		17.55	5.96	8	46.2		19.38	2.57
4	»	23.51		5.94	10	46.1	21.95		2.56
6	»		17.57	5.95	12	40.05		19.39	2.51
8	»	23.53		5.92	14	46.05	21.90		2.51
10	»		17.60	5.92	16	46.0		19.39	2.53
12	62.68	23.52		5.92	18	»	21.92		2.52
14	62.60		17.55	5.97	20	»		19.40	2.51
16	62.60	23.52		5.97	22	»	21.91		2.51
18	62.50		17.55	5.97				19.4	
Ср.	62.6			5.95	Ср.	46.1			2.51

Время от начала тока.	t°	Отсчеты.		Разность отсч.	Время от начала тока.	t°	Отсчеты.		Разность отсч.
		влево	вправо				влево	вправо	
0	37.0				0	32.9			
2	36.9		19.91	1.39	2	"	19.55		0.88
4	"	21.30		1.39	4	"	20.43		0.88
6	36.8		19.91	1.39	6	"	19.55		0.88
8	"	21.30		1.39	8	"	20.43		0.88
10	36.9		19.91	1.37	10	33.0		19.55	0.87
12	37.0	21.28		1.37	12	"	20.42		0.87
14	"		19.91	1.37	14	"		19.55	0.87
16	"	21.28		1.36	16	"	20.42		0.87
			19.92		18	"		19.55	0.88
					20	"	20.43		
Ср.	36.9			1.38	Ср.	32.95			0.88
0					2	23.5	20.20		0.35
5	17.65	20.00		0.20	4	23.6		19.85	0.35
7	17.70		19.80	0.20	6	"	20.20		0.35
9	"	20.00		0.20	8	"		19.85	0.35
11	17.75		19.80	0.20	10	23.7	20.20		0.37
15	17.80	20.00		0.20	14	23.8		19.83	0.37
17	"		19.80	0.20	16	"	20.20		0.37
20	"	20.00			18	"		19.83	
Ср.	17.70			0.20	Ср.	23.70			0.36

На чер. 3 графически изображены зависимости $\eta = \varphi(t)$ и $\sigma = \varphi(t)$, при чем за меру электропроводности σ взяты разности отсчетов по гальванометру. Пунктирная кривая $C = \chi(t)$ дает зависимость произведения $\eta\sigma$ от температуры, т. е. показывает ход диссоциации C . Эта последняя кривая показывает, что C с возрастанием температуры постепенно увеличивается, асимптотически приближаясь к некоторому значению. Такой результат вполне правдоподобен и не вызывает каких либо возражений.

Зная зависимость C от t для касторового масла интересно теперь изучить зависимость электропроводности от температуры для какого либо раствора соли в касторовом масле и определить зависимость диссоциации этой соли от t . Опыты в этом направлении я предполагаю осуществить.

§ 6 Результаты.

1. Рассмотрены возможные случаи влияния температуры на электропроводность очищенных и неочищенных жидких диэлектриков.
2. Рассмотрен вопрос об образовании иона.
3. Рассмотрены экспериментальные данные, полученные различными исследователями, и приведены объяснения их с принятой точки зрения.
4. Теоретически рассмотрен вопрос о зависимости электропроводности от внутреннего трения,
5. Приведены данные, подтверждающие теорию.
6. Указан способ установления зависимости диссоциации от температуры при помощи измерения электропроводности и вязкости.
7. Приведены исследования с репиновым маслом над влиянием температуры на электропроводность и вязкость.

[Поступило 24.11.23].