

Депозитарий

53
Г 23

X

Пров. 1965

Э. ГАТЧЕК

6233
ПРОВЕРЕНО
1950 г.

ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Перевод с английского
М. П. ВОЛАРОВИЧА и Д. Н. ТОЛСТОГО

71392340



ПРОВЕРЕНО
1950 г.

МОСКВА—1932—ЛЕНИНГРАД

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

EMIL HATSCHEK. THE VISCOSITY OF LIQUIDS

СОВРЕМЕННАЯ ФИЗИКА

КНИГА ВТОРАЯ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ЧИТАТЕЛЬ!

Сообщите отзыв об этой книге (ваши замечания о ее недостатках и пожелания об изменениях в следующем издании) по адресу: Москва, Ильинка, пр. им. Владимира, д. 4, Государственное технико-теоретическое издательство (в секцию организационно-массовой работы).

Редакционная работа по изданию проведена П. Н. Успенским.

Оформление О. Н. Персияниновой.

Корректуру проводил М. К. Саталкин.

Издание сделано в набор 8/XII, подписано к печати 16/II
в количестве 4000 экземпляров.

Уполномоченный Главлита В-6375, НП-4, ГТТИ 424. Печатных листов в книге 14.
Типографских знаков в листе 40 600, Статформат 62 × 94/16. Заказ 836.
1-я типография Огиза РСФСР „Образцовая“. Москва, Вавоная, 28.

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКОВ

Вопросы вязкости жидкостей приобретают все большее значение в современной физике и физической химии, а также в самых разнообразных областях техники. Вязкость является физическим свойством, во многих случаях легко поддающимся количественному измерению, и в то же время тесно связанным со многими другими физическими и химическими свойствами. Это обстоятельство позволяет использовать вязкость как для методов физико-химического анализа, так и при разрешении ряда вопросов теоретической физики и физической химии, в частности коллоидной химии. [Однако непосредственное значение вискозиметрии заключается в ее прямом использовании в различных отраслях промышленности, например в нефтяной, торфяной, стекольной, лакокрасочной и др. Тем не менее, на русском языке до сих пор не издано ни одного руководства или сборника, посвященного вопросам вязкости. Предлагаемая монография Гатчека довольно полно освещает современное состояние вопроса. В ней достаточно подробно изложены различные методы измерения вязкости жидкостей, а также детально описаны вискозиметры различных типов и систем. Далее, автор подробно рассматривает вязкость в связи с различными физическими факторами (зависимость вязкости от давления и температуры, связь с электропроводностью и т. д.) и приводит обширный цифровой материал. Будучи специалистом по коллоидной химии, Гатчек посвящает большую главу о вязкости аномальных дисперсных систем. Рассматривая наряду с обычными жидкостями вязкость таких веществ, как смола, асфальт и пр., автор, к сожалению, оставляет в тени весьма важный вопрос о вязкости стекловидных веществ, в частности стекол, при высоких температурах. Но в общем предлагаемая монография является прекрасным пособием для лиц, сталкивающихся с вопросами вязкости, почему переводчики и предлагают эту книгу вниманию советских специалистов.

М. Воларович.

Д. Толстой.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

В процессе своих лекций по коллоидной химии и особенно в процессе лабораторных занятий автор пришел к заключению, что вопросы, связанные с вязкостью, повидимому, представляют серьезные трудности для понимания большинства студентов. Наиболее интересующиеся из них часто обращались к нему с просьбой „рекомендовать соответствующее пособие“, но за отсутствием такового автору приходилось отсылать их по отдельным вопросам либо к учебникам и справочникам по физике, либо к оригинальным статьям.

В предлагаемом труде автор попытался собрать в сжатом виде, не углубляясь в математические теории, как можно больше сведений по данному вопросу и таким образом дать читателю возможность охватить основы учения о вязкости. Сделать выборку из громадного количества имеющегося материала было не легкой задачей, однако автор получил возможность изложить некоторые весьма важные исследования, как например работы Бриджмена, до сего времени не включенные ни в один из справочников. Он также счел желательным посвятить довольно пространную главу вопросам вязкости коллоидных растворов, представляющим особые трудности и требующим дальнейшей тщательной разработки. Изложение современного состояния вопроса должно поднять интерес к новым исследованиям.

Автор приносит благодарность директору Shirley Institute при Британской исследовательской ассоциации хлопчатобумажной промышленности (British Cotton Industry Research Association) за предоставление клише к рис. 85 и 86; фирме W. G. Pye & Co., Cambridge за предоставление клише к рис. 24 и Совету Лондонского физического общества за разрешение воспроизвести рис. 23. Автор также выражает особую благодарность Р. Гемфри (R. H. Humphrey) за помощь при правке корректур и Ф. Клиффорду (F. W. Clifford) за ценное содействие.

Май 1928 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие переводчиков	V
Предисловие автора	VI
I. Основные понятия и исторический обзор	1
II. Математическая теория основных методов определения коэффициента внутреннего трения	15
Поток в капилляре	—
Турбулентный поток	18
Поправка на кинетическую энергию	19
Эффективный столб жидкости	23
Вискозиметр <u>Оствальда</u>	25
Система концентрических цилиндров	28
Колебания шара и диска	31
Формула <u>Стокса</u>	32
III. Конструкция и применение вискозиметров	37
Капиллярные вискозиметры	—
Прибор с концентрическими цилиндрами	47
Вискозиметры с падающими шариками	52
IV. Постоянство коэффициента внутреннего трения	55
V. Изменение вязкости в зависимости от температуры	59
Эмпирические формулы	—
Теория Мак-Леода	66
Эмпирические формулы текучести	70
Соотношение Портера между температурами равной вязкости	—
Формула Бачинского	72
Расхождение значений свободного пространства	73
VI. Изменение вязкости в зависимости от давления	75
Старые работы	—
Работы Бриджмена	77
Аномалия воды	84
Приложение формулы Мак-Леода и Бачинского к данным Бриджмена	85
Эффект давления и структура молекул	91

	<i>Стр.</i>
VII. Вязкость и структура	92
Работа Торпа и Роджера	94
Текущность и ассоциация	96
Теория Мак-Леода	98
Логарифмическая формула Дунстана и Толя	103
VIII. Вязкость растворов	106
Не-электролиты	—
„Идеальные“ растворы	111
Электролиты	113
„Отрицательная“ вязкость	119
Аномалия растворов электролитов	124
IX. Вязкость диких смесей	127
Эмпирические формулы	—
„Идеальные“ смеси	129
Типы кривых вязкости — состав	131
Кривые, имеющие максимумы	132
Особенности кривых вязкости и давления паров	136
Максимумы вязкости и образование соединений	137
Ацетон-хлороформ	138
Пиридин и уксусная кислота	—
Работы Курнакова	139
Теория смесей Мак-Леода	142
Смеси с составляющими весьма различной вязкости	148
X. Вязкость и электропроводность	151
Влияние не-электролитов	—
Температурные коэффициенты электропроводности и вязкости	156
Резюме Крауса	159
Электролиты в органических растворителях	164
Сильные электролиты	166
XI. Вязкость смолистых веществ	167
Упругие свойства	171
XII. Вязкость коллоидных растворов	174
Общая характеристика	176
Эффект концентрации у различных типов зольей	178
Функции концентрации	180
Гидратация	185
Аномалия коллоидных растворов	187
Вязкость как функция градиента скорости	192
Различные формулы	193
Теория вязкости Максвелла	203
Упругость сдвига коллоидных растворов	205
Аномальное турбулентное движение	207
XIII. Технические вискозиметры	210

I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

● Если привести в движение части жидкой среды одну относительно другой, то движение их постепенно замедлится и прекратится, не будучи поддержано внешними силами; наоборот, если поддерживать часть жидкой среды в состоянии постоянного движения, то последнее постепенно сообщится остальной массе жидкости. Эти явления, доступные непосредственному наблюдению, были приписаны Ньютоном „недостатку скольжения“ (*defectus lubricitatis*) между частицами жидкости, т. е. свойству, сходному с трением между твердыми поверхностями. Рассматривая эти явления, сам Ньютон несколько раз употребляет термин „*attritus*“, т. е. трение. Впоследствии для определения вышеупомянутого свойства жидкостей термины „внутреннее трение“ и „вязкость“ получили одинаковое распространение*.

Ньютон впервые формулировал гипотезу о величине силы, преодолевающей вязкое сопротивление, и рассмотрел случай движения в вязкой среде. Гипотеза Ньютона приводится в большинстве учебников физики, но характерность избранного им примера и оригинальность изложения представляют достаточный интерес для того, чтобы цитировать соответствующую главу полностью (*Principia*, Lib. II, Sect. IX).

„О КРУГОВОМ ДВИЖЕНИИ В ЖИДКОСТЯХ“

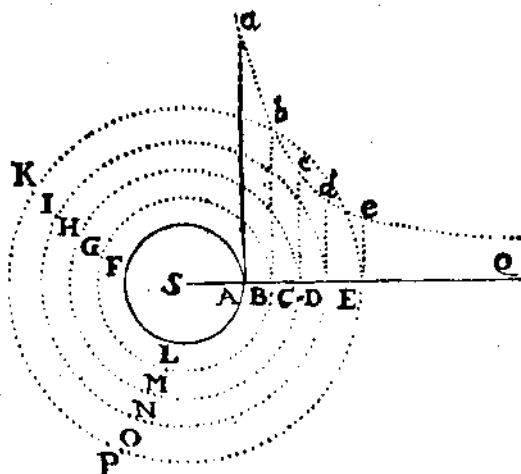
ГИПОТЕЗА:

Сопротивление, возникающее вследствие недостатка скольжения между частицами жидкости, при прочих равных условиях пропорционально скорости, с которой частицы отделяются одна от другой.

* Соответствующие английские термины: „*internal friction*“, „*viscosity*“, французские: „*frottement interieur*“, „*viscosité*“ и немецкие: „*innere Reibung*“, „*Viscosität*“, а также „*Zähigkeit*“.

Если твердый, бесконечно длинный цилиндр вращается около своей оси с постоянной угловой скоростью в бесконечной жидкой среде и если последняя приобретает вращательное движение исключительно за счет импульса, сообщаемого цилиндром, то я утверждаю, что периоды вращения частиц жидкостей пропорциональны их расстояниям от оси цилиндра.

„Пусть AFL (рис. 1) изображает цилиндр, равномерно вращающийся около оси S. Представим себе, что окружающая жидкая среда разделена концентрическими окружностями BGM, CHN, DIO, EKI



1. График Ньютона, изображающий $S dr^2$ (Principia, 2-е изд., 1713).

и т. д. на бесконечно большое число твердых цилиндрических слоев одинаковой толщины. Тогда, вследствие однородности жидкости, сила взаимодействия между смежными слоями будет (на основании гипотезы) пропорциональна их взаимному смещению и пропорциональна площади соприкасающихся поверхностей, испытывающих взаимодействие. Если силы, действующие на вогнутую

и выпуклую поверхности цилиндрического слоя, неравны, то их равнодействующая вызовет либо ускорение, либо замедление движения, в зависимости от того, совпадает ли ее направление с направлением вращения слоя. Поэтому, поскольку каждый слой сохраняет равномерное движение, следовательно, силы, действующие на его поверхности, должны быть равны и противоположно направ-

(последний термин был впервые применен Виедманом (Wiedemann) в чисто техническом смысле). Термины: „viscosity“, „viscosité“ и „Viscosität“ происходят от латинского „viscum“ (смола) и вероятно первоначально применялись лишь к весьма вязким жидкостям.

влены*. Отсюда следует, что так как силы взаимодействия смежных поверхностей пропорциональны площадям этих поверхностей и пропорциональны их взаимным смещениям, то смещения должны быть обратно пропорциональны площадям поверхностей, т. е. обратно пропорциональны расстояниям от оси цилиндра. Но разности угловых скоростей пропорциональны линейным смещениям и обратно пропорциональны расстояниям от оси, другими словами, комбинируя эти соотношения, — обратно пропорциональны квадратам расстояний от оси цилиндра. Поэтому, если в нескольких точках бесконечной прямой $SABCDEQ$ восстановить перпендикуляры Aa, Bb, Cc, Dd, Ee и т. д., обратно пропорциональные квадратам SA, SB и т. д., и через их концы провести гиперболу, то суммы разностей угловых скоростей, т. е. самые угловые скорости, будут пропорциональны соответствующим суммам Aa, Bb и т. д. Другими словами, в однородной жидкой среде, в которой число цилиндрических слоев стремится к бесконечности, а их толщина к нулю, угловые скорости будут пропорциональны площадям AaQ, BbQ, CcQ и т. д., ограниченным гиперболой. Тогда периоды, обратно пропорциональные этим угловым скоростям, будут обратно пропорциональны и этим площадям. Таким образом период вращения произвольно выбранного слоя D будет обратно пропорционален площади DdQ , т. е. (так как квадратуры кривых известны) прямо пропорционален расстоянию SD .

Следствие 1. Отсюда угловые скорости частиц жидкости обратно пропорциональны их расстояниям от оси цилиндра, а их линейные абсолютные скорости равны.

Следствие 2. Если жидкость содержится в бесконечно длинном цилиндрическом сосуде, внутри которого помещен другой цилиндр, если оба цилиндра вращаются около своей общей оси, причем периоды их вращения прямо пропорциональны их радиусам, и если каждая частица жидкости сохраняет свое состояние движения, то период вращения каждой частицы жидкости пропорционален ее расстоянию от оси цилиндра.

Следствие 3. Если увеличить или уменьшить угловую скорость цилиндра и жидкости на одну и ту же величину, то относительное движение частей системы не изменится, так как взаимное трение частиц жидкости также не изменится, ибо взаимное смещение частиц зависит от трения. Каждая часть системы сохранит свое

* Ошибочность этого предположения и, следовательно, неправильность вывода рассмотрены Стоксом (см. стр. 9).

движение, которое не будет ни ускоряться, ни замедляться трением, действующим с обеих сторон в противоположных направлениях.

Следствие 4. Поэтому, если угловую скорость всей системы уменьшить на угловую скорость внешнего цилиндра, то движение жидкости внутри неподвижного цилиндрического сосуда будет продолжаться.

Следствие 5. Отсюда следует, что если начать равномерно вращать внутренний цилиндр в неподвижной жидкости при неподвижном наружном цилиндре, то вращение сообщится и постепенно распространится на всю жидкость. Стационарный режим наступит тогда, когда вся жидкость будет вращаться в соответствии со следствием 4-м.

Следствие 6. Вследствие стремления жидкости распространить вращение и далее, внешнему цилиндру также сообщится вращательное движение при условии, если он не будет задержан внешней силой. Его вращение будет ускоряться до тех пор, пока периоды вращения обоих цилиндров не сравняются. Если задержать внешний цилиндр, то он будет замедлять вращение жидкости, которое в конце концов прекратится при условии, если это замедляющее влияние не будет уравновешено внешними силами, поддерживающими вращение внутреннего цилиндра.

Все это может быть проверено в глубокой стоячей воде⁶.

Предположение Ньютона в основе сводится к следующему: если два слоя, имеющие площадь соприкосновения A , движутся с постоянными скоростями V_1 и V_2 , то сила, необходимая для поддержания постоянной разности скоростей, выразится следующим образом:

$$F = \eta A \frac{(v_1 - v_2)}{(z_1 - z_2)},$$

где расстояния z_1 и z_2 измеряются в направлении, перпендикулярном к направлению движения слоев. Поскольку скорость в жидкости изменяется непрерывно, разности могут быть заменены дифференциалами; тогда получим:

$$F = \eta A \frac{dv}{dz}, \quad 1$$

где, как установлено опытом, η представляет константу, характерную для каждой данной жидкости, — константу, которая при обычном давлении уменьшается с температурой, но для всех простых жидкостей и истинных растворов не зависит от градиента

скорости $\frac{dv}{dz}$.

Подставляя значения размерностей в уравнение (1)

$$[F] = [MLT^{-2}]; [A] = [L^2]; [dv] = [LT^{-1}]; [dz] = [L],$$

получаем размерность вязкости:

$$[\eta] = [ML^{-1}T^{-1}].$$

Величина η носит название коэффициента внутреннего трения или вязкости. Ее физический смысл становится ясен, если приравнять единице все множители правой части уравнения (1). Тогда коэффициент внутреннего трения равен силе на единицу площади, необходимой для поддержания градиента скорости, равного единице, или силе на единицу площади, необходимой для поддержания разности скоростей, равной единице, между двумя параллельными плоскостями, расстояние между которыми равно единице. Коэффициент внутреннего трения обычно выражается в абсолютных единицах, причем η , равное 1, в абсолютной системе называется пуазом в честь Пуазейля (Poiseuille)*; вязкость воды при 20° Ц равна приблизительно 0,01 пуаза (т. е. одному сантипуазу). Величина, обратная вязкости, — текучесть — (φ) обычно выражается как $\frac{1}{\eta}$.

Размерность градиента скорости (который приобретает особое значение в аномальных жидкостях, как например большинство коллоидных растворов) равна $[T^{-1}]$. Единственная удовлетворительная интерпретация его может быть сформулирована следующим образом: градиент скорости есть изменение скорости на единицу расстояния, измеряемого под прямым углом к направлению скорости $\pm n \text{ сек}^{-1}$. Некоторые авторы² выражают градиент скорости в „радианах в секунду“, причем за единицу градиента принимают один радиан в секунду. Такая интерпретация позволяет обойти несколько тяжеловесную формулировку, приведенную выше, и вполне приемлема с точки зрения размерности, но вряд ли передает физический смысл градиента.

Хотя гипотеза Ньютона и приводит к уравнению, которое, как будет показано в дальнейшем, может быть применено непосредственно к ряду важных случаев движения в вязкой жидкости, тем не менее развитие гидродинамики, подвинувшееся в течение последующего столетия благодаря трудам Даниэля Бернулли, Эйлера и др., протекало исключительно в области исследования свойств идеальных жидкостей, в которых тангенциальные силы между соприкасаю-

* См. ниже.

идущими частями жидкостей игнорировались. Даже простейшие опыты не могли не обнаружить весьма существенных расхождений между выводами теории и поведением реальных жидкостей. Отмечая это обстоятельство, Бернулли³ говорит в своей „Hydrodynamica“: „Я приписываю эти громадные расхождения главным образом прилипанию воды к стенкам трубки; такое прилипание несомненно может играть огромную роль в подобных случаях“.

Многочисленные разносторонние исследования потока жидкостей в трубках и открытых каналах, выполненные французскими инженерами и физиками в конце XVIII и в начале XIX столетия, доставили богатый экспериментальный материал, который не мог найти себе объяснения в гидродинамике идеальных жидкостей. Прони (Prony)⁴, посвятивший много трудов и экспериментальному и теоретическому исследованиям в данной области, отмечает недостаточный интерес, проявленный математическими физиками в этом вопросе. „Заслуживает сожаления и даже удивления то обстоятельство, что прославленный Эйлер, который на страницах своих обширных трудов отводит столько внимания разрешению физико-математических проблем и их применению к практическим вопросам, не попытался пересмотреть теорию жидкостей, принимая во внимание сцепление молекул и некоторого рода трение; даже если бы он включил в анализ эти факторы в чисто гипотетической форме, было бы интересно знать его мнение об их влиянии; я не знаю, однако, ни одной его статьи, где бы эти факторы упоминались“.

Вышеупомянутые исследования привели к общему заключению, что сопротивление потоку жидкости в цилиндрических трубках может быть выражено как сумма двух членов, один из которых содержит первую степень, а другой — квадрат скорости.

Оставалось выяснить, можно ли пренебречь этим последним членом при очень медленном движении. Эта задача была исследована Кулоном⁵ совершенно новым способом. Хотя он и цитирует выводы Ньютона (Princ., Lib. II, Prop. 40) о медленном падении шариков в воздухе и воде, но совершенно не упоминает о гипотезе, рассматривающей случай коаксиальных цилиндров (Prop. 51). Метод Кулона заключался в том, что горизонтальный диск подвешивался на проволоке в воздухе и в исследуемой жидкости и приводился в колебательное движение около своей оси. Сопротивление жидкости выводилось из логарифмического декремента амплитуды. Для медленных колебаний было найдено, что сопротивление пропорционально лишь первой степени скорости и при прочих рав-

ных условиях четвертой степени радиуса. На основании этих опытов Кулон вычислял „коэффициент сопротивления“, т. е. силу на единицу площади, необходимую для поддержания единицы скорости (что имеет смысл исключительно в применении к данному прибору). Кулон нашел, что для очищенного лампового масла существуют те же соотношения, что и для воды, причем здесь коэффициент сопротивления оказался в 17,5 раза больше, чем для воды. Кроме того в дальнейшем он выполнил две серии экспериментов, которые по его мнению могли содействовать теоретическому исследованию свойств жидкостей.

Первая серия опытов имела целью выяснить влияние характера поверхности, соприкасающейся с жидкостью. Диск был покрыт тонким слоем жира, что не оказало влияния на логарифмический декремент; затем смазанный жиром диск был покрыт тонким слоем растертого в порошок камня, что также не повлияло на результат. Вторая серия опытов была предпринята с целью выяснить влияние давления на сопротивление жидкости. Кулон указывает, что всякое изменение давления путем изменения толщины слоя жидкости под диском ничтожно по сравнению с атмосферным давлением; поэтому он произвел ряд измерений в вакууме, которые, однако, несколько не отразились на результате, из чего Кулон заключает, что сопротивление внутреннего трения не зависит от давления, и подчеркивает разницу между внутренним трением жидкостей и трением между твердыми телами.

Кулон справедливо доказывает преимущества своего метода, позволяющего точно измерить малые силы или моменты. Тем не менее Жирар (Girard)⁶, хотя и цитируя статью Кулона, вновь возвращается к задаче в ее прежней форме и вновь пытается определить закон потока через цилиндрические трубки. Путем рассуждений *à priori* он приходит к заключению, что при весьма медленном потоке в узких трубках сопротивление должно быть пропорционально первой степени скорости. Жирар проверил это предположение с помощью медных капилляров (вытянутых на стальной проволоке) диаметром 0,183 и 0,296 см: капилляры имели в длину 20 см каждый и могли соединяться путем навинчивания в трубки до 2200 см длиной. Результаты Жирара лучше всего выражаются уравнением:

$$Q = C \frac{d^3 p}{L},$$

где Q — объем жидкости, истекающей в единицу времени, C — константа; d — диаметр, L — длина трубки, а p — давление.

Жиар, кроме того, продолжил исследование Дюбуа (Dubuat)⁷ о влиянии температуры на скорость истечения жидкости. Им было установлено, что сопротивление уменьшалось с температурой, причем это уменьшение было резче при низких температурах.

Жиар ищет причину сопротивления исключительно в условиях у стенок трубки, а не в самой жидкости. Он предполагает, что тонкий слой жидкости прочно прилипает к стенке трубки и обуславливает два рода сопротивления: во-первых, „силу, с которой все молекулы периметра прилипают к жидкому слою, прилегающему к стенкам и смачивающему их“. Это сопротивление пропорционально скорости и было бы единственным, если бы стенки были абсолютно гладки; однако шероховатость стенок отражается на прилегающем жидком слое и вызывает завихрения, обуславливающие второй фактор сопротивления, учитываемый вторым членом, содержащим квадрат скорости. Упорство, с которым Жиар видит причину сопротивлений в условиях у стенок, совершенно не согласуется с данными, полученными Кулоном.

До этого времени (1813 г.) не было сделано ни одной попытки найти общее решение задачи движения в вязкой жидкости, соответствующее общим гидродинамическим уравнениям для идеальных жидкостей, выведенным в течение XIX столетия. Десять лет спустя соответствующие уравнения были впервые даны Навье (Navier)⁸. Здесь о них следует упомянуть лишь то, что кроме плотности, которая одна фигурирует в уравнениях идеальных жидкостей, они содержат вторую постоянную, смысл которой весьма ясно определен Навье: „Предположим, что скорости молекул жидкости, находящихся в одном и том же слое (параллельном плоскости, ограничивающей жидкость), равны между собой, и далее, что скорости всех слоев по мере их удаленности от ограничивающей плоскости равномерно возрастают таким образом, что два слоя, отстоящих друг от друга на единицу длины, обладают скоростями, разность которых также равна единице. Тогда константа ϵ (т. е. η) представляет в единицах веса сопротивление, возникающее в результате взаимного скольжения любых двух слоев со смещением на площадь, равную единице поверхности“.

Это определение совершенно идентично с определением коэффициента внутреннего трения, выведенного из гипотезы Ньютона.

Навье пытался интегрировать уравнения, полученные для потока через цилиндрическую трубку, но получил неправильный результат, что объем жидкости, истекающей в единицу времени, при прочих

равных условиях пропорционален кубу радиуса, — решение, которое, повидному, подтверждалось данными Жирапа.

Уравнения, найденные Навье, были вновь выведены Пуассоном (Poisson)⁹, исходящим из других предположений, и наконец Стоксом (Stokes)¹⁰ на основании метода, отличного от тех, которыми пользовались его предшественники.

Стокс интегрировал свои уравнения для двух случаев первостепенной важности: для стационарного потока через цилиндрическую трубку и для стационарного движения между двумя коаксиальными цилиндрами. Цилиндр, вращающийся в бесконечно жидкой среде, представляет частный случай второй задачи; Стокс по этому поводу отмечает следующее: „Эти случаи движения были рассмотрены Ньютоном (Princ., II, 51). В данном случае моя гипотеза согласуется с гипотезой Ньютона, но он приходит к выводу, что скорость постоянна, а не изменяется обратно пропорционально расстоянию. Это происходит оттого, что в качестве условия стационарного движения данного кольцеобразного слоя Ньютон выдвигает то обстоятельство, что две силы, стремящиеся вращать слой в противоположных направлениях, должны быть равны, тогда как в действительности условие заключается в том, что моменты сил должны быть равны. Конечно, вводя это изменение, легко согласовать полученный мною результат с рассуждением Ньютона“.

В то время как математическая теория выливалась в свою окончательную форму, экспериментальные исследования также существенно продвинулись вперед. В 1839 г. Гаген (Hagen)¹¹ исследовал поток воды при разных температурах через латунные трубки следующих размеров (в сантиметрах):

Длина	Радиус
47,20	0,127
108,70	0,207
104,40	0,294

Давление производилось водяным столбом, а количество истекающей воды определялось взвешиванием. Гаген нашел, что объем воды, истекающей в единицу времени, пропорционален давлению и некоторой степени радиуса и обратно пропорционален длине трубки. Показатель степени радиуса, определенный методом наименьших квадратов, оказался равен 4,12, причем Гаген высказал предположение, что в действительности он равен 4. Он наблюдал также отклонения от этого закона, приписываемые им возникновению

турбулентного движения, которое, как он заметил, легче возникает при низких значениях вязкости, т. е. при высоких температурах. Хотя работа Гагена превосходит результаты, полученные Пуазейлем¹², однако она осталась в тени благодаря исследованию последнего, появившемуся в „Comptes Rendus“ в 1842 г. и напечатанному полностью в 1846 г. Это обстоятельство можно объяснить необыкновенной законченностью и четкостью этого исследования, которое до сего времени продолжает заслуживать тщательного изучения, а также тем фактом, что Пуазейль подошел к разрешению вопроса не как инженер-гидравлик, а как врач, заинтересованный в выяснении процессов циркуляции крови в капиллярных сосудах; соответственно с этим он применял стеклянные капилляры значительно меньшего диаметра, чем его предшественники, и имел дело с потоком, вполне свободным от турбулентного движения. Он пользовался пятью капиллярами следующих диаметров: 0,14, 0,113, 0,085, 0,044 и 0,03 мм. Пуазейль проделал длинную серию измерений, причем в каждом измерении изменялся лишь один из существенных факторов. Через капилляры, соединенные с шарообразным резервуаром, пропускался под действием сжатого воздуха некоторый объем жидкости, определяемый отметками, сделанными сверху и снизу резервуара. В результате выяснилось следующее:

1. Количество жидкости, истекающей в единицу времени, пропорционально давлению при условии, если длина трубки превышает некоторый минимум, возрастающий с радиусом.
2. Количество, истекающее в единицу времени, обратно пропорционально длине трубки.
3. Количество, истекающее в единицу времени, пропорционально четвертой степени радиуса.

Таким образом количество жидкости, истекающее в единицу времени, выражается следующим уравнением:

$$Q = K \frac{PD^4}{L}$$

где K — постоянная, характерная для данной жидкости и возрастающая с повышением температуры. Пуазейль тщательно исследовал температурную зависимость K и предложил формулу, содержащую две постоянные, позволяющую вычислить K для любой температуры. Смысл постоянной K стал ясен после того, как Видеман (Wiedemann)¹³ и Гагенбах (Hagenbach)¹⁴ независимо друг от друга вывели математическое выражение для объема жидкости, истекающей

в единицу времени. Получилось уравнение:

$$Q = \frac{\pi P R^4}{8 \eta L}, \quad V = \frac{1}{\eta} \frac{\pi z^3}{8 e} P t$$

где η — характерная для данной жидкости постоянная, которую Видеман назвал „коэффициентом вязкости“ (*Zähigkeits — Koeffizient*).

Гагенбах определяет этот коэффициент следующим образом: „Мы понимаем под словом „вязкость“ (*Zähigkeit*) силу, необходимую для продвижения на расстоянии двух молекул слоя жидкости с площадью, равной единице, и толщиной в одну молекулу вдоль другого слоя в единицу времени“. В таком виде это определение неудобно, но если принять равными толщину слоя и расстояние (в две молекулы), на которое он смещается, то это определение и заключает в себе понятие единицы градиента скорости и таким образом согласуется с современным общепринятым определением вязкости. Гагенбах вычислил η из данных Пуазейля и, принимая за единицы 1 г и 1 м², нашел для воды при 10°

$$\eta = 0,13351.$$

Гагенбах отмечает интересное обстоятельство, что в области вязкости практика определила теорию, так как в технике возникла необходимость прибегнуть к эмпирическому охарактеризованию некоторых жидкостей. Существуют указания, что Доллфус (*Dollfus*)¹⁵ применял прибор, названный вискозиметром, для испытания растворов растительного клея, употребляемого при окраске бумажных тканей, тогда как Шюблер (*Schübler*)¹⁶ в своей статье „О жирных нефтяных продуктах Германии“ включает в число физических констант этих продуктов и „относительную текучесть“ (*Flussigkeits-Verhältnis*). Применявшийся им прибор не многим уступал некоторым соответствующим приборам, до сего времени употребляемым в технике; он состоял из стеклянного цилиндра около 10 см длиной и 1,8 см диаметром, с коническим выходным отверстием около 1,8 мм в диаметре. Прибор наполнялся постоянным объемом жидкости, после чего измерялось время полного истечения жидкости из прибора. „Отношение текучестей“ представляло величину, обратную отношению значений времени истечения, причем вода принималась за стандартную жидкость, и ее „текучесть“ принималась равной 1000. Измерения производились при 7,5 и 15°. Текучесть, например, касторового масла оказалась равной 2,6 при 7,5° и 4,9 при 15°.

Работы Видемана и Гагенбаха способствовали интерпретации результатов, полученных Пуазейлем, и позволили определить вязкость в абсолютных единицах, но теория все еще оставалась неполной в одном отношении. В выводах Видемана и Гагенбаха отсутствуют указания на то, что применение их предположений ограничивается некоторыми предельными значениями давления или размеров; однако и Гагенбах и Пуазейль нашли экспериментальным путем, что линейная зависимость между потоком и давлением нарушается при повышении давления или укорочении трубки дальше известных пределов. Окончательное разрешение этот вопрос получил благодаря работе Осборна Рейнольдса (Osborne Reynolds)¹⁷, который показал, что для данной трубки и жидкости существует критическая скорость, по достижении которой поток перестает быть линейным (т. е. таким, где каждая частица движется с постоянной скоростью параллельно оси трубки) и становится турбулентным, т. е. частицы начинают двигаться по неправильным путям. (Гаген уже ранее высказал предположение, что должно существовать некоторое аналогичное нарушение характера потока.) При прочих равных условиях критическая скорость пропорциональна не вязкости, а вязкости, деленной на плотность, т. е. постоянной, получившей название „кинематической вязкости“.

В течение последующих тридцати лет после работы Гагенбаха было произведено значительное количество измерений вязкости с помощью различных капиллярных приборов; были также выработаны другие методы; однако их математическая теория сложна и приводит лишь к приближенным решениям. В 1890 г. Куэтт (Couette)¹⁸ занялся системой концентрических цилиндров*, для которой распределение скоростей было уже выяснено Стоксом, предположившим, что оно может быть экспериментально изучено путем наблюдения пылинок в жидкости. Куэтт вычислил момент, сообщаемый наружным цилиндром внутреннему, и построил прибор, в котором мог быть измерен этот момент, и из него вычислил коэффициент внутреннего трения; последний оказался в соответствии с данными Пуазейля. Куэтт также нашел, что по достижении известного значения скорости линейная зависимость между угловой скоростью и моментом внезапно нарушалась аналогично тому превращению линейного потока в турбулентный, которое имеет место в капиллярных вискозиметрах. Кроме того он рассмотрел вопрос о возможности

* Полную теорию колеблющихся и вращающихся коаксиальных цилиндров впервые развил М. Маргулис в 1881 г. (M. Margules.) Wien. Ber. 83 (2), S. 588, 1881. (Прим. перев.)

установления для системы концентрических цилиндров критерия аналогичного критерию Рейнольдса, выработанному для потока через капилляры; не разрешив вопроса в исчерпывающей форме, он однако показал, что для воды и воздуха скорости, при которых возникает турбулентное движение, приблизительно пропорциональны кинематической вязкости.

Капиллярный вискозиметр остался, однако, наиболее употребительным прибором и, особенно после изобретения вискозиметра Оствальда, получил применение в целом ряде исследований, выполненных с различной степенью точности. Многие из этих исследований имели целью найти зависимость между столь легко измеряемым физическим свойством, как вязкость, и химическим составом чистых жидкостей. Еще большее число исследований было посвящено попыткам количественно связать вязкость растворов электролитов с их проводимостью, а также вязкость смесей с процентным соотношением компонент. Все эти исследования, в особенности в области жидких смесей, значительно затруднялись тем обстоятельством, что до сих пор не выработана теория вязкости реальных жидкостей. В задачу этой книги не входит обсуждение сделанных до сего времени попыток создать такую теорию. Мы ограничимся упоминанием, что за одним исключением все они появились в печати задолго до чрезвычайно ценного труда Бриджмена (Bridgman) о зависимости вязкости от давления, с результатами которого все предшествующие работы совершенно не согласуются. Объяснение этого обстоятельства должно стать первоочередной задачей всякого нового исследования в этой области.

Изучение вязкости получило новый толчок в результате развития коллоидной химии. Здесь также проявилась тенденция найти зависимость между изменениями вязкости и других свойств, менее доступных измерению или даже определению. В данной области возникло совершенно новое, чрезвычайно существенное затруднение в связи с тем, что многие из коллоидных систем обнаруживают ту замечательную аномалию, что их коэффициент внутреннего трения не является константой, как указано на стр. 5, а изменяется с градиентом скорости. Это свойство будет детально рассмотрено в главе, посвященной коллоидным растворам.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wiedemann, *Pogg. Ann.*, 99, 221 (1856).
2. A. W. Duff, *Phil. Mag.* (6), 9, 685 (1905); L. E. Gurney, *Phys. Rev.*, 26, 98 (1908).

3. Daniel Bernoulli, *Hydrodynamica*, sen de viribus et motibus fluidorum commentarii, sect. 3, para. 27 (Argentor., 1738).
 4. Prony, *Recherchen phisico-mathematiques sur la théorie des eaux courantes* (Paris 1804).
 5. C. A. Coulomb, *Mém. de l'Inst. National*, 3, 261 (1798).
 6. Gírárd, *Mém. de la classe des sciences math. et phys. de l'Institut*, 14 (1813).
 7. Dubuat, *Principes d'hydraulique*, nouv. ed. (Paris 1786).
 8. Navier, *Mém. de l'Acad. des Sciences*, 6, 389 (1823).
 9. S. D. Poisson, *J. de l'Ec. Polyt.*, 13, 139 (1831).
 10. G. G. Stokes, *Trans. Camb. Phil. Soc.*, 8, 287 (1845); *Math. and Phys. Papers*, 1, 75 (Cambridge 1880).
 11. G. Hagen, *Ann. d. Phys.*, 46, 423 (1839); *Abh. d. Berliner Akad. d. Wiss. Math. Abt.*, p. 17 (1854).
 12. J. L. M. Poiseuille, *Mém. Savants Etrangers*, 9, 433 (1846).
 13. G. Wiedemann, loc. cit. (1).
 14. E. Hagenbach, *Pogg. Ann.*, 109, 385 (1860).
 15. Dollfus, *Bull. Soc. Ind. de Mulhouse*, No. 21, p. 14.
 16. G. Schübler, *Erdmann's J. f. prakt. Chem.*, 2, 349 (1828).
 17. Osborne Reynolds, *Phil. Trans.*, A, 174, 935 (1883); 177, 171 (1886).
 18. M. Couette, *Ann. d. chim. et phys.* (6), 21, 433 (1890); *J. de Phys.* (2), 9, 566 (1890).
-

II. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФИЦИЕНТА ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

● Наиболее употребительным методом определения коэффициента вязкости до сих пор является в своем основном принципе метод Пуазейля, хотя последующими исследователями было внесено много изменений в его экспериментальные детали. Метод заключается в том, что исследуемая жидкость пропускается через капилляр и η вычисляется из объема жидкости, истекающей в единицу времени, из давления и из размеров прибора.

Преимущества метода заключаются в сравнительной простоте и дешевизне прибора, незначительности количества жидкости, потребного для измерений, легкости поддержания постоянной температуры и наконец в том обстоятельстве, что математическая теория метода точно разработана и свободна от приближений.

Поток в капилляре

Как было указано в предыдущей главе, законы, регулирующие поток жидкости в трубке малого диаметра, были выведены разными авторами из уравнений гидродинамики. Элементарное решение задачи, которое мы здесь приводим, было, повидимому, впервые дано Гагенбахом (Hagenbach, loc. cit., стр. 10).

Рассмотрим отрезок AB цилиндрической трубки радиуса R (рис. 2). Обозначим расстояние AB через L , а разность давлений, поддерживаемую между A и B и заставляющую жидкость течь сквозь трубку, через P . Предположим, что поток обладает тем свойством, что каждая частица жидкости движется параллельно оси цилиндра с постоянной скоростью V . Вследствие симметрии скорость будет постоянна для всех точек, лежащих на одной окружности, так что мы можем считать, что жидкость состоит из цилиндрических слоев, скорость которых является функцией радиуса.

Сила, с которой давление P действует на цилиндр радиуса r равна

$$F_p = \pi r^2 P,$$

в то время как сопротивление вокруг поверхности цилиндра, обусловленное вязкостью жидкости, выразится, в соответствии с нашим основным предположением, через произведение площади, коэффициента вязкости и градиента скорости:

$$F_v = 2 \pi r L \eta \frac{dv}{dr}.$$

Если предположить, что движение цилиндра не ускоряется, т. е. v остается постоянным, то силы, действующие на цилиндр с внешней и с внутренней сторон, должны быть равны и противоположны:

$$F_p = -F_v.$$

Поэтому

$$rP = -2L\eta \frac{dv}{dr}, \quad 1$$

тогда градиент скорости будет равен:

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{rP}{2L\eta}. \quad 2$$

Интегрируя (2), находим:

$$v = -\frac{r^2 P}{4L\eta} + C. \quad 3$$

2. Скорость и градиент скорости в капиллярной трубке.

Остается определить константу интеграции C , для чего необходимо выяснить пограничное условие. Обычное предположение заключается в том, что слой, соприкасающийся со стенкой трубки, прилипает к ней; тогда $v = 0$ при

$$r = R;$$

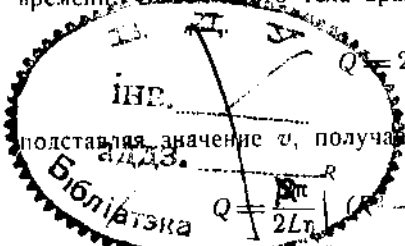
отсюда находим константу интеграции

$$C = \frac{R^2 P}{4L\eta};$$

получаем определенное выражение для скорости:

$$v = \frac{P}{4L\eta} (R^2 - r^2). \quad 4$$

Уравнение (4) представляет уравнение параболы (рис. 2), ось которой совпадает с осью v , тогда как ось r находится на расстоянии $R^2 P / 4L\eta$ от вершины кривой. Поскольку v есть расстояние, пройденное в единицу времени, частицы жидкости, находившиеся на площади AA в момент, соответствующий 0 времени, окажутся через единицу времени на поверхности параболоида, профиль которого определяется уравнением (4), другими словами, объем этого параболоида равен объему жидкости Q , протекающей в единицу времени. Объем этого тела вращения равен:



$$Q = 2\pi \int_0^R v r dr;$$

подставляя значение v , получаем:

$$Q = \frac{\pi P}{2L\eta} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr = \frac{\pi P R^4}{8L\eta}.$$

5

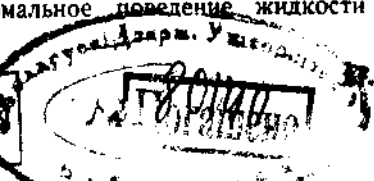
Это выражение идентично с тем, которое было найдено Пуазейлем эмпирически (стр. 11); константа в его формуле соответственно получает (при условии, если P выражено в тех же единицах) значение:

$$K = \frac{\pi}{128\eta}, \text{ или } \eta = \frac{\pi}{128K}.$$

откуда значения π могут быть вычислены из данных Пуазейля, что и было повидимому впервые сделано Гагенбахом (loc. cit., стр. 10). Поскольку мы рассматриваем случай стационарного потока, объем жидкости, истекающей за время T , равен:

$$Q_t = \frac{\pi P R^4}{8L\eta} T.$$

Все капиллярные вискозиметры конструируются таким образом, что через капилляр пропускается определенный объем жидкости, причем измеряется время T ее истечения. Q , R и L являются таким образом константами данного прибора, а η при данной температуре — константой, характерной для всякой нормальной жидкости. Отсюда следует, что если прибор обладает размерами, удовлетворяющими закону Пуазейля, то произведение PT должно быть постоянно для данной вязкости, на основании чего можно судить о правильном выборе размеров прибора. Наоборот, если прибор проверен, непостоянство PT указывает на ненормальное поведение жидкости (см. главу о коллоидных растворах).



Турбулентный поток

Формула Пуазейля выведена в предположении наличия ламинарного потока. Однако, каковы бы ни были значения давления и следовательно средней скорости ($v = \frac{Q}{\pi R^2}$), нельзя отрицать а priori возможность возникновения турбулентного движения. Уже Пуазейль отметил отклонения от своего закона для всех трубок, которыми он пользовался, в тех случаях, когда давление при прочих равных условиях превышало некоторые предельные значения. Осборн Рейнольдс (Osborne Reynolds)¹ в своем исчерпывающем экспериментальном и математическом исследовании показал, что эти отклонения, проявляющиеся в кажущемся повышении вязкости, обуславливаются переходом линейного потока в турбулентный; в этом случае частицы жидкости движутся уже не по прямым линиям, а по неправильным и непостоянным путям. Рейнольдс нашел, что чем больше вязкость жидкости, тем слабее проявляется ее тенденция образовывать вихри. Однако константой, определяющей характер потока, является не самый коэффициент вязкости, а коэффициент внутреннего трения, деленный на плотность $\frac{\eta}{\rho}$, — постоянная, имеющая большое значение и получившая в дальнейшем название кинематической вязкости². В данной трубке жидкость, обладающая меньшей кинематической вязкостью, образует вихри при меньших скоростях, чем жидкость с большей кинематической вязкостью.

Далее Рейнольдс показал, что условия потока для каждой данной трубки и жидкости характеризуются величиной, не имеющей размерности, т. е. некоторым отвлеченным числом. Переменные величины, обуславливающие характер потока в цилиндрической трубке, комбинируются так, что они образуют выражение, не имеющее размерности:

$$R = \frac{vD\rho}{\eta},$$

где v — средняя скорость и D — диаметр трубки. R носит название числа Рейнольдса. Условия для разных трубок и жидкостей будут одинаковы, если числа Рейнольдса совпадают. В частности переход линейного потока в турбулентный должен происходить, когда R достигает некоторого значения, именно от 1400 до 2000,

как определено экспериментальным путем для капилляров. Таким образом критическая скорость получает значение:

$$v_c = \frac{2000\eta}{D\rho}$$

Вышеприведенное значение R и является критерием Рейнольдса для капилляров. Возникновение турбулентного движения ускоряется наличием возмущений в жидкости до того, как оно поступает в трубку, так что точное значение критерия зависит также от свойств входного отверстия трубки. Тем не менее путем ограничения скорости значениями, безусловно не достигающими тех, которые соответствуют $R=1400$, достигается полная возможность избежать турбулентного движения.

Даже в том случае, если поток внутри трубки, на некотором расстоянии от ее концов, является линейным, все же в месте соединения резервуара с трубкой возникают возмущения, истинное происхождение которых нет надобности здесь устанавливать. Влияние этих возмущений сводится к тому, что, как было установлено Пуазейлем экспериментальным путем, они делают его формулу не вполне точной, за исключением тех случаев, когда трубки настолько длинны, что их отрезками, в которых происходят возмущения, можно пренебречь.

Вышеуказанное влияние может быть учтено соответствующей поправкой, которую мы рассмотрим ниже.

Поправка на кинетическую энергию

Выше было сделано предположение, что давление уравновешивается сопротивлением трения. Это предположение однако не вполне соответствует условиям обычно применяемых приборов, как было выяснено Гагенбахом и позднее в весьма подробном исследовании Кузеттом³. Оба они указывают, что формула (5) вполне справедлива в том случае, если рассматривается лишь та часть трубки, в которой жидкость достигла постоянного значения скорости; если же, как обычно практикуется при измерениях вязкости, L обозначает длину всей трубки между резервуарами, а P — разность давлений между ними, то не все давление P , а только часть его идет на преодоление вязкого сопротивления, тогда как остальная часть сообщает жидкости скорость, т. е. кинетическую энергию. Эта последняя часть может быть вычислена, причем таким образом

определяется соответствующая поправка для вязкости, вычисляемой из уравнения (5):

$$\eta = \frac{\pi PR^4}{8LQ}.$$

Значение вязкости с поправкой на кинетическую энергию определяется тогда уравнением:

$$\eta = \frac{\pi PR^4}{8LQ} - \frac{mQ\rho}{8\pi L}, \quad 6$$

где ρ — плотность жидкости, а m — численный коэффициент. Гагенбах нашел для m значение, равное $\frac{1}{3\sqrt{2}} = 0,793$; Куэтт, вычисление которого подтверждается Финкеном и Уильберфорсом (Finkeper and Wilberforce)⁴, находит $m = 1,00$; и наконец в целом ряде исследований было принято значение $m = 1,12$, предложенное Буссинеском⁵.

Куэтт предложил вторую поправку, учитывающую влияние турбулентного потока у концов капилляра, о котором уже было упомянуто. Эта поправка сводится к „фиктивному удлинению“ капилляра, так что уравнение (6) приобретает вид:

$$\eta = \frac{\pi PR^4}{8Q(L + \lambda)} - \frac{mQ\rho}{8\pi(L + \lambda)} \quad 7$$

Значение λ не может быть выведено теоретически и определяется экспериментальным путем как величина порядка нескольких диаметров. Куэтт испытал обе поправки методом, применимым во всех тех случаях, когда L может изменяться, и использовал данные, полученные Пуазейлем из серии измерений с короткими трубками A и B одинакового диаметра, но разной длины. Вычисленные Пуазейлем с помощью неисправленной формулы значения η для 10° изменяются с давлением. Произведя пересчет с помощью формулы (6), Куэтт нашел, что η становится постоянной, т. е. не зависит от давления, но имеет разные значения для трубок A и B , которые в свою очередь отличаются от истинных значений, полученных с длинными трубками. Если эти расхождения вызваны влиянием концов и следовательно могут быть устранены путем прибавления поправки λ к значению длины трубки, то эта поправка очевидно должна быть одинакова для трубок A и B , раз

их диаметры и формы концов одинаковы. Тогда на основании двух измерений из уравнения

$$\eta_A \frac{L_A}{L_A + \lambda} = \eta_B \frac{L_B}{L_B + \lambda}$$

определяется λ :

$$\lambda = \frac{L_A L_B (\eta_A - \eta_B)}{\eta_B L_B - \eta_A L_A}.$$

Существуют значительные разногласия относительно условий, при которых применима поправка Гагенбаха и Куэтта. Грюнейзен (Grüneisen)⁶ в весьма обширном исследовании по вопросу об области применимости формулы Пуазейля приходит к заключению, что эта поправка неприменима к приборам, в которых капилляры оканчиваются большими резервуарами и жидкость обладает значительной площадью свободной поверхности. При таких условиях изменения скорости и следовательно кинетической энергии ничтожно малы. Грюнейзен испытал поправку, применяя ее к данным, полученным Пуазейлем с одной из его длинных трубок ($R=0,00567$, $L=2,357$ см). По этим данным максимальное отклонение значений PT от среднего не превышает $0,1\%$. Казалось бы, поправка на кинетическую энергию должна быть применима к этой трубке так же, как и к более коротким трубкам, рассмотренным Куэттом, так как условия у концов совершенно одинаковы в обоих случаях (рис. 3). Однако, как показывает Грюнейзен, с введением этой поправки отклонения от среднего значения PT , наоборот, увеличиваются, достигая $1,8\%$; по его мнению результаты, полученные Куэттом, следует приписать случайности.

Гретц (Graetz) в главе о трении в жидкостях и газах в „Handbuch der Physik“ Винкельмана также высказывает взгляд, что поправка на кинетическую энергию не вполне законна в применении к прибору Торпа и Роджера (рис. 9). Эти авторы применяли ее во всех своих измерениях, отбрасывая однако поправку на длину λ . В соответствии с мнением Гретца данные Торпа и Роджера приведены в 4-м издании таблиц Ландольта и Бернштейна в пересчитанном виде, без поправки на кинетическую энергию. В 5-м издании однако редактор Ерк делает сноску (Ergänzungsband, стр. 76) с указанием, что дальнейшие исследования, в частности его работа, подтверждают применимость поправки, которую он и рекомендует прибавлять к значениям, приведенным в таблицах.

Бингам⁷ категорически высказывается в пользу поправки, приводя примеры ее удачного применения. Вычисление поправки (6) не представляет затруднений, когда трубка имеет форму прямого цилиндра, так что длина L точно известна, как например в усовершенствованном Бингамом вискозиметре Торпа и Роджера, где поправка λ определяется экспериментально путем изменения длины трубки одного и того же диаметра, укрепляемой в данных резервуарах. Вычисление однако усложняется в тех случаях, когда резервуары и капилляр выдуваются вместе из одной стеклянной трубки, диаметр которой, как рекомендуют некоторые авторы, постепенно изменяется, так что значение L неопределенно. В таких приборах проще всего исходить из постоянства PT ; способ определения поправки указан Дорсеем (Dorsey)⁸, который дает общий обзор задачи, оперируя с данными, полученными Бондом (Bond)⁹. Дорсей представляет уравнение (7) в виде:

$$PT = \frac{8\eta Q'}{\pi r^4} \cdot \left(L + \lambda + \frac{\pi r^2 v'}{8\eta} \right),$$

где Q' — объем жидкости, протекающей за время T , и v' — средняя скорость ($v' = Q'/T\pi r^2$). Третий член многочлена, заключенного в скобки, также имеет размерность длины, так что можно написать:

$$PT = \frac{8\eta Q'}{\pi r^4} (L + \lambda + \lambda_1).$$

Таким образом задача нахождения поправки сводится к определению суммы, заключенной в скобки, исходя из условий постоянства PT для данной жидкости, т. е. для данной кинематической вязкости. Из исследований Бонда видно, что значение $\lambda + \lambda_1$ зависит от средней скорости v' . Бонд определил давление, необходимое для пропускания одинаковых объемов жидкости через две трубки одинакового диаметра, но разной длины, L_1 и L_2 , причем в обоих случаях жидкость поступала в один и тот же резервуар, так что условия у концов были одинаковы. Тогда часть давления P_e , преодолевающая влияние концов, одинакова для обеих трубок, и мы можем написать:

$$P_1 = L_1 dp/dl + P_e; \quad P_2 = L_2 dp/dl + P_e,$$

откуда

$$P = (L_1 P_2 - L_2 P_1) / (L_1 - L_2),$$

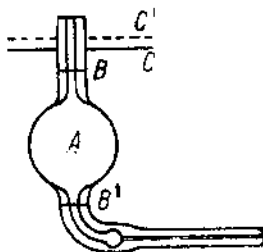
так что часть давления P_e или соответствующая ей дополнительная длина могут быть получены из двух измерений.

Из данных Бонда Дорсей заключает, что для некоторых пределов скоростей $(\lambda + \lambda_1)$ не зависит от v и равно 1,146 τ , если числа Рейнольдса $(= 2\rho v r / \eta) < 10$. Для чисел Рейнольдса в пределах от 10 до 700 (обычные пределы лежат между 300 и 800) этот двучлен пропорционален v и $d(\lambda + \lambda_1)/dv = 0,98 \rho r^2 / 8\eta$ с точностью до 2⁰/₀.

Вышеприведенные цифры дают представление о величине поправки. Когда точное значение L неизвестно, поправка определяется по способу, указанному выше.

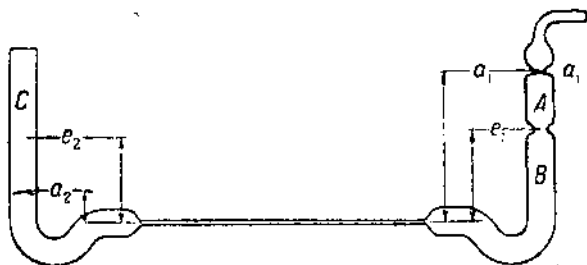
Эффективный столб жидкости

До сих пор предполагалось, что давление не изменяется за все время течения жидкости. Остается выяснить, насколько это постоянство может быть осуществлено в обычно применяемых экспериментальных установках. Давление производится либо только столбом жидкости, заключенной в приборе, либо сжатым воздухом. В последнем случае постоянство давления легко достигается применением воздушного резервуара значительно большего объема, нежели объем протекающей жидкости, и огражденного от температурных колебаний. Впрочем приходится все же учитывать влияние давления небольшого столба жидкости, изменяющегося за время потока; прибавлять или вычитать его из значения давления сжатого воздуха. В соответствии с этим Пуазейль пользовался схемой, изображенной на рис. 3, где резервуар A и капилляр целиком наполнены испытуемой жидкостью и погружены в нее же. Жидкость подвергалась давлению сжатым воздухом, и отмечалось время, за которое уровень жидкости падал от отметки B до отметки B' ; за это же время уровень во внешнем сосуде поднимался от C до C' (расстояние CC' сильно увеличено на рисунке). При этом устройстве с давлением сжатого воздуха порядка нескольких атмосфер можно принять, что средняя высота изменяющегося столба жидкости, противодействующего прилагаемому давлению, равна $(BC + B'C)/2$ и действует равномерно в течение всего периода потока. Таким образом действительное значение части давления, преодолевающей вязкое сопротивление, определяется вычитанием величины $(BC + B'C)/2$ из давления сжатого воздуха.



3. Вискозиметр Пуазейля.

Если же поток происходит лишь под действием столба жидкости явно меняющейся высоты, то весьма малый объем dQ , протекающий



4. Вискозиметр Коха.

в течение элемента времени dt , выражается следующим образом:

$$dQ = \frac{\pi R^4 h g \rho}{8 \eta L} dt, \quad 8$$

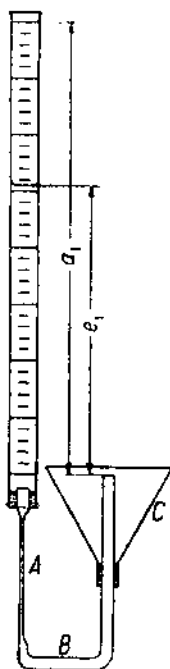
где h — высота переменного столба жидкости в рассматриваемый момент, ρ — плотность жидкости и g — ускорение силы тяжести.

Если оба резервуара прибора, примыкающие к концам капилляра, имеют цилиндрическую форму, то высота h , естественно, может быть представлена как функция Q , и соответствующее уравнение может быть легко интегрировано. Этот прием был применен Кохом (K. R. Koch)¹⁰ в его тщательно выполненных измерениях вязкости ртути в широких температурных пределах. Его прибор схематически изображен на рисунке 4; a_1 и a_2 обозначают уровни жидкости в начальный момент, а e_1 и e_2 — уровни по истечении времени T , причем трубки A, B и C имеют одинаковый диаметр. Q и h связаны следующим соотношением:

$$Q = \frac{a_1 - a_2 - h}{2} R_1^2 \pi,$$

где R_1 — радиус трубок A, B и C. Подставляя это выражение в (8) и интегрируя, получаем:

$$\eta = \frac{\pi R^4 T [(a_1 - a_2) - (e_1 - e_2)] g \rho}{8 Q L \lg_e \frac{a_1 - a_2}{e_1 - e_2}}. \quad 9$$



5. Вискозиметр Оствальда и Ауербаха.

То же самое вычисление применимо к прибору, сконструированному Оствальдом и Ауербахом (W. Ostwald und R. Auerbach)¹¹ для исследования коллоидных растворов. Из ка-

пипетра A (рис. 5) жидкость поступает в более широкую трубку B и выливается в воронку C . Следовательно в B уровень жидкости постояен. Высота уровней a_1 и e_1 измеряется от верхнего края трубки B , тогда как $a_2 = e_2 = 0$. Таким образом уравнение для этого случая принимает вид:

$$\eta = \frac{\pi R^4 T (a_1 - e_1) g \rho}{8 Q \lg_e (a_1/e_1)} \quad 10$$

Вискозиметр Оствальда

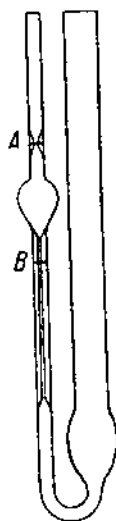
В тех случаях, когда требуется измерять лишь относительную вязкость, становится возможным исключить переменное давление, производимое уменьшающимся столбом жидкости. Наиболее употребительным прибором, применяемым для этой цели, является вискозиметр Оствальда, обычный вид которого изображен на рис. 6. Постоянный объем жидкости вводится пипеткой в правое колено и далее всасывается в левое до черты A . Затем давление прекращается и с помощью секундомера (обычно с точностью до $0,2 \text{ сек}$) отмечается время обратного падения уровня от A до B . Можно принять, что давление, вызывающее обратный поток, производится средним столбом жидкости h , который постояен для всех измерений, так как объем жидкостей, вводимых в прибор, всегда одинаков. Таким образом среднее давление равно $h g \rho$, и, соединяя все константы в одну, мы можем написать:

$$\eta = C \rho T.$$

Определив время T падения от A до B уровня жидкости, для которой ρ и η известны, можно определить вязкость другой жидкости, плотности ρ' , измерив время падения ее уровня между теми же отметками:

$$\eta' = \eta \frac{\rho' T'}{\rho T}; \quad 11$$

η' таким образом является относительной вязкостью, если считать $\eta = 1$, и абсолютной, если в (11) ввести численное значение η . С помощью различных приборов, в общих чертах сходных с изображенными на рис. 6, произведено много измерений, результаты которых вычислены по формуле (11). Эта формула считается



6. Вискозиметр Оствальда

достаточно точной для тех случаев, когда время течения жидкости при градуировке превысило некоторое произвольное значение, например 60 сек. Такой метод вычисления помимо молчаливого признания ненужности поправок на кинетическую энергию и на λ пренебрегает также некоторыми источниками ошибок, свойственными этому типу приборов. Эти источники требуют рассмотрения.

В основе уравнения (11) лежит предположение о постоянстве среднего столба жидкости (независимо от характера функции разности начального и конечного уровней, в виде которой этот столб можно представить). Предполагается, что это постоянство достигается введением пипеткой в прибор постоянного объема жидкости¹², что несомненно осуществимо с достаточной точностью при умелом употреблении хорошо сделанной пипетки. Если можно пренебречь расширением стекла как пипетки, так и вискозиметра в обычных температурных пределах, то объем можно считать постоянным и в том случае, если пипетка наполняется жидкостью при температуре термостата, в котором производится измерение.

Однако например при определении температурной зависимости вязкости довольно часто практиковалось наполнение вискозиметра раз навсегда с последующим нагреванием термостата. В таком случае средняя высота столба жидкости уже не является постоянной, а возрастает с повышением температуры; необходимость либо наполнения прибора при температуре измерения, либо регулировки объема при каждой температуре была признана несколькими исследователями, в том числе Бингамом¹³.

Даже если соблюдено условие постоянства объема введенной жидкости, средняя высота столба жидкости все же разнится для жидкостей с разным поверхностным натяжением. В приборе, изображенном на рис. 6, уровень жидкости в начальный момент совпадает с чертой, нанесенной на перешейке трубки; в конечный момент он совпадает с чертой, нанесенной уже на капилляре. Поэтому эффективный гидростатический столб, соответствующий каждому из двух рассмотренных положений, равен не разности уровней в обоих коленах, а этой разности за вычетом капиллярного поднятия, соответствующего диаметру трубки у данной черты. Пока уровень спадает в расширенном резервуаре (приблизительно того же диаметра, как и правое колено), причем оба диаметра достаточно велики, чтобы пренебречь капиллярностью, высота эффективного столба равна просто разности уровней в коленах, но когда жидкость опускается в нижнюю конусообразную часть резервуара, влияние по-

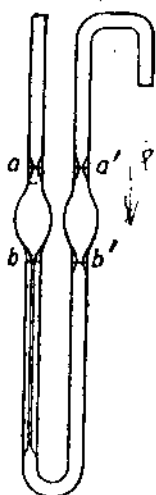
верхностного натяжения постепенно возрастает и достигает максимума в капилляре. Это влияние сводится к тому, что средняя высота эффективного столба жидкости равна средней разности уровней минус величина, пропорциональная поверхностному натяжению жидкости и следовательно различная для разных жидкостей.

Ошибки, обусловливаемые непостоянством объема и поверхностным натяжением, практически могут быть устранены усовершенствованиями в приборе, которые мы рассмотрим в следующей главе. Вопрос о том, необходимы ли для данного прибора поправки на кинетическую энергию и длину, или его размеры таковы, что формула Пуазейля справедлива для известных пределов кинематической вязкости, может быть выяснен только путем эксперимента, который можно поставить двояко. Первый способ заключается в определении относительной вязкости ряда жидкостей и сравнении полученных результатов с отношениями, вычисленными из известных абсолютных вязкостей этих жидкостей. Второй способ состоит в изменении давления и проверке постоянства PT ; изменяемое давление производится обычно сжатым воздухом, и к нему, естественно, прибавляется среднее давление жидкости, т. е. средний объем эффективного столба, умноженный на плотность. Средний объем давящего столба жидкости должен следовательно быть известен; он несколько отличается от среднего арифметического начального и конечного объемов. Если бы расширение левой трубки имело цилиндрическую форму и тот же диаметр, что и правое колено, то формула (10) была бы справедлива и средний столб жидкости был бы равен:

$$H_m = \frac{a_1 - e_1}{\lg_e(a_1/c_1)}.$$

Эта формула приводится иногда в литературе¹⁴, но ее нельзя считать справедливой, если оба колена не обладают цилиндрической формой и равными диаметрами, так как эти условия подразумеваются при выражении переменного столба жидкости, как функции Q . Грюнейзен (loc. cit.) определял средний столб жидкости экспериментально следующим образом: на расширении трубки наносился ряд делений между отметками, определяющими объем и давление столбов жидкости, соответствующих каждому из делений, измерялось манометром. Показания манометра с поправками на температуру, нуль и т. д. откладывались графически по времени, и средняя ордината вычислялась из площади кривой. Таким путем Грюнейзен

выяснил, что среднее давление с незначительной погрешностью можно считать равным давлению, соответствующему половине времени, истекшему между крайними положениями уровня. Этот результат был подтвержден Апплебеом (Applebey)¹⁵, а также Уошберном и Уильямсом (Washburn and Williams)¹⁶, которые испытывали вискозиметры Оствальда, специально рассчитанные на высокую точность постоянства PT . Метод, примененный ими при испытании, будет описан в следующей главе.



7. Вискозиметр Убеллоде.

Определение плотности жидкости, необходимое для вискозиметра Оствальда, становится излишним при работе с вискозиметром Убеллоде (Ubbelode)¹⁷ (рис. 7) и Бингама (Bingham)¹⁸ (рис. 11, стр. 39). В обоих этих вискозиметрах поток обуславливается воздушным давлением; оба резервуара каждого вискозиметра обладают, насколько возможно, одинаковой емкостью и помещаются на одном уровне. Вискозиметр, изображенный на рис. 7, наполняется всасыванием так, чтобы жидкость ограничивалась чертами a и b' . Затем жидкость подвергается давлению в направлении $a'b'$, причем отмечается время, в течение которого уровень жидкости переходит из положения b' в положение a' . Если время и давление стандартной жидкости, обладающей вязкостью η , обозначить через P и T , то вязкость другой жидкости определяется из уравнения:

$$\eta' = \eta \frac{P'T'}{PT}$$

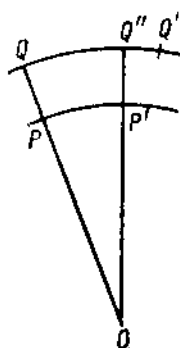
Бингам применял такой вискозиметр для абсолютных измерений по способу, указанному в следующей главе.

Система концентрических цилиндров

Другим устройством, обладающим точно разработанной математической теорией, является система двух вертикальных коаксиальных цилиндров, между которыми заключается исследуемая жидкость; если вращать например наружный цилиндр с постоянной скоростью, жидкость приходит в стационарное вращательное движение и стремится сообщить его внутреннему цилиндру (см. Ньютон, следствия 5 и 6, стр. 4). Поэтому для сохранения внутреннего цилиндра в состоянии покоя вращающему моменту, сообщаемому жидкостью, должен быть противопоставлен равный ему и противоположный момент.

например обусловленный упругостью закрученной проволоки, на которой внутренний цилиндр подвешен; в таком виде эта система была впервые применена Куэттом (loc. cit.) для определения коэффициентов внутреннего трения. Теория метода была еще ранее выведена Стоксом из уравнений гидродинамики*. Элементарная теория, приведенная ниже, была повидимому разработана Пойнтингом (Poynting) и Томсоном (Thomson)¹⁹.

Рассмотрим отрезок длины L внутреннего цилиндра радиуса R_1 , подвешенного коаксиально внутри внешнего цилиндра, имеющего радиус R_2 и вращающегося с постоянной угловой скоростью Ω . Жидкость между двумя цилиндрами придет в движение, и по достижении стационарного режима каждый цилиндрический слой жидкости радиуса r будет вращаться с постоянной угловой скоростью ω . Рассматривая любой из таких цилиндрических слоев, мы можем сказать, что условие для отсутствия ускорения, естественно, заключается в том, чтобы вращающий момент был равен моменту вязкого сопротивления, который представляет собой произведение площади на коэффициент внутреннего трения, на градиент скорости и на радиус. Выражение для градиента скорости находится следующим образом (рис. 8): точки P и Q лежат на двух concentрических окружностях на одном и том же радиусе; по истечении времени T точка P вращающейся жидкости передвигается в положение P' и точка Q в положение Q' ; радиус, проходящий через точку P' , пересекает внешнюю окружность в точке Q'' . Тогда градиент скорости в точке P будет равен $(QQ''/T)/PQ''$. Обозначим через ω угловую скорость на внутренней окружности и через $\omega + \Delta\omega$ угловую скорость на внешней окружности; тогда $QQ'' = OQ'\Delta\omega T$. Обозначая OP через r и OQ через $(r + \Delta r)$, получаем $PQ'' = \Delta r$ и для градиента скорости в точке P выражение $(r + \Delta r) \frac{\Delta\omega}{\Delta r}$.



8. Вычисление градиента скорости.

или, когда Δr весьма мало, $r \frac{d\omega}{dr}$.

Таким образом момент, обусловленный вязким сопротивлением, равен:

$$M = 2\pi r L \eta \cdot r \frac{d\omega}{dr} \cdot r = 2\pi L \eta r^3 \frac{d\omega}{dr}$$

* Полная теория колеблющихся и вращающихся коаксиальных цилиндров впервые развита Маргулисом в 1881 г. (M. Margules, Wien. Ber. 83 (2), S. 533, 1881). (Прим. пер.).

Поскольку радиус r может быть взят где угодно, это выражение постоянно для данного прибора и равно моменту, поддерживающему вращение. Интегрированием находим:

$$-\frac{M}{r^2} = 4\pi L\eta\omega + C.$$

Вследствие того, что внешний цилиндр вращается с постоянной угловой скоростью, а внутренний поддерживается в состоянии покоя, мы имеем следующие пограничные условия:

$$\begin{aligned} \text{для } r = R_2, \quad \omega &= \Omega; \\ \text{для } r = R_1, \quad \omega &= 0; \end{aligned}$$

откуда находится значение константы интеграции:

$$C = -\frac{M}{R_1^2}.$$

Таким образом момент будет равен:

$$M = 4\pi L \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \eta \Omega = K \eta \Omega, \quad 11$$

где K — константа данного прибора. M обыкновенно определяется подвешиванием внутреннего цилиндра на проволоке с известным моментом кручения, причем измеряется угол закручивания ϑ .

Тогда имеет место соотношение:

$$N\vartheta = M = K\eta\Omega,$$

или, поскольку N также постоянно для данной проволоки,

$$\vartheta = K'\eta\Omega,$$

т. е. для данной жидкости при постоянной температуре угол закручивания прямо пропорционален угловой скорости. Если измерить углы закручивания ϑ и ϑ' при угловых скоростях Ω и Ω' для двух разных жидкостей, то отношение их коэффициентов внутреннего трения определяется из уравнения:

$$\eta' = \eta \frac{\vartheta' \Omega}{\vartheta \Omega'}.$$

Линейная зависимость между углом закручивания и угловой скоростью наблюдается только до известных пределов, как было впервые замечено Кузттом. По достижении такого предела начинается турбулентное движение, и угол закручивания возрастает не только скорее, чем угловая скорость, но и довольно нерегулярно. Из опы-

тов Куэтта и в дальнейшем Маллока (Mallock)²⁰ можно вывести критерий Рейнольдса для системы коаксиальных цилиндров, а именно критическая угловая скорость определяется выражением:

$$\Omega_c = \frac{1900 \eta}{(R_2^2 - R_1 R_2) \rho},$$

где коэффициент 1900 опять-таки не имеет размерности.

Не лишено интереса ввиду некоторых теоретических применений определение для этой системы градиента скорости. Угловая скорость ω для любого радиуса r находится следующим образом: вследствие постоянства момента для любого радиуса мы можем написать:

$$M = 4\pi L \eta \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega = 4\pi L \eta \frac{R_1^2 r^2}{r^2 - R_1^2} \omega;$$

$$\omega = \Omega \frac{\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{r^2}}{\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}}, \quad 12$$

и наконец для градиента скорости получается выражение:

$$r \frac{d\omega}{dr} = 2\Omega \frac{\frac{1}{r^2}}{\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}}. \quad 13$$

При выводе уравнения (11) мы рассматривали длину L внутреннего цилиндра. Практически же не только внутренний, но и наружный цилиндр должен иметь дно, так что момент, стремящийся вращать внутренний цилиндр, обуславливается закручиванием жидкости не только между цилиндрическими поверхностями. Для справедливости формулы необходимо устранить влияние поверхностей оснований цилиндров; методы, применяемые для этой цели, будут изложены в следующей главе.

Колебания шара и диска

Другие многочисленные методы определения η заслуживают лишь краткого упоминания, поскольку они не получили широкого применения; их математическая теория чрезвычайно сложна и обыкновенно включает в себе упрощения, в результате которых данные измерений, полученные такими методами, значительно расходятся с самыми надежными данными, полученными методом капилляров.

Гельмгольц и Пиотровский (Helmholtz и Piotrowski) ²¹ заставляли совершать крутильные колебания подвешенный на проволоке полый металлический шар, наполненный исследуемой жидкостью. Определив период колебаний и логарифмический декремент, а также константу прибора, можно путем сложнейших вычислений получить значение вязкости. Для воды при 24,5° оно оказалось на 20% больше, чем значение, полученное для той же температуры Пуазейлем. Мейер (Meuer) ²² пользовался круглым горизонтальным диском, погруженным в исследуемую жидкость и подвешенным на проволоке, совпадающей с осью его колебаний; математическая теория неточна, так как рассматривает лишь жидкий цилиндр, поперечное сечение которого совпадает с диском, в то время как в действительности движение распространяется в жидкости за пределы этого воображаемого цилиндра. Значения вязкости, полученные Мейером, равно как и другими исследователями ²³, пользовавшимися этим методом, превышают соответствующие значения, полученные методом капилляров; поправка, предложенная Кенигом (König) ²⁴, понижает эти расхождения приблизительно до 1%.

Метод, примененный Мютцелем (Mützel) ²⁵, математическая теория которого также выведена Мейером ²⁶, отчасти напоминает метод Гельмгольца и Пиотровского. Полый цилиндр, наполненный жидкостью, колеблется около своей оси на бифилярном подвесе, и коэффициент внутреннего трения выводится из логарифмического декремента.

Цель вышеперечисленных исследований заключалась скорее в экспериментальной проверке сложных математических выводов, чем в разработке удобных методов определения вязкости. С другой стороны, разрешение такой же, если не еще более сложной, задачи, достигнутое Стоксом (Stokes) ²⁷, доставляет сравнительно простой метод измерения коэффициентов внутреннего трения, — метод, получающий все более широкое применение, в особенности в области весьма вязких жидкостей.

Формула Стокса

Стокс показал, что шар, движимый постоянной силой F в вязкой среде, в конце концов приобретает постоянную скорость V , причем имеет место следующее линейное соотношение:

$$F = 6\pi\eta rV,$$

где r — радиус шара.

Поскольку рассматривается вязкость, наиболее существенным является случай, когда шар падает (или поднимается) в вязкой среде под действием силы тяжести (или равнодействующей гидростатического давления). Тогда сила получает выражение:

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho'),$$

где g — ускорение силы тяжести ($= 980 \text{ см/сек}^2$), а ρ и ρ' — соответственно плотности шара и жидкости. Подставляя это выражение в (14), получаем уравнение, известное под названием формулы Стокса:

$$V = \frac{2r^2(\rho - \rho')g}{9\eta}. \quad 15$$

Это уравнение позволяет определять η из наблюдаемой скорости падения шара известной массы и радиуса в жидкости известной плотности, причем должны быть соблюдены следующие условия, наличие которых предполагает формула:

1. Скорость настолько мала, что ее квадратом и высшими степенями можно пренебречь.
2. Скольжение между жидкостью и поверхностью шара отсутствует.
3. Жидкая среда бесконечна.

Что касается первого условия, то Рейлеем (Rayleigh)²⁸ был выведен соответствующий критерий из сравнения быстроты уменьшения членов, оставленных и отброшенных в выводе Стокса; по Рейлею скорость достаточно мала, когда

$$R = \frac{r\rho V}{\eta} < 1. \quad 16$$

Для данной жидкости, задаваясь определенным значением одной из величин, r или V , можно вычислить значение другой величины, удовлетворяющее критерию (16). Практически удобнее задаваться значениями V — такими, которые подходили бы к условиям прибора, и для них вычислять требуемый радиус.

Арнольд (Arnold)²⁹ в процессе своего исчерпывающего экспериментального исследования ввел понятие „критического радиуса“, который он определяет выражением:

$$\frac{r_c \rho V}{\eta} = 1; \quad r_c = \frac{\eta}{\rho V}.$$

В результате многочисленных измерений с шарами разных диаметров из различного материала в жидкостях самых разнообразных значений вязкости он приходит к выводу, что при условии:

$$r < 0,6 r_c$$

не происходит отклонений от закона Стокса, выходящих за пределы экспериментальных ошибок (порядка 1%).

Что касается условия (2), то его можно считать соблюденным, так как на нем основаны также и методы вращающегося цилиндра и капиллярный; существует достаточное количество веских указаний на отсутствие такого рода скольжений, в частности это утверждение подтверждается работами Арнольда (loc. cit.) и др. с шариками, имеющими поверхности различной отделки и полировки.

С другой стороны, совершенно очевидно, что условие (3) не может быть соблюдено экспериментально, и уже первые попытки экспериментальной проверки формулы Стокса³⁰ не замедлили обнаружить весьма заметное влияние стенок сосуда. Единственной формой сосуда, при которой влияние стенок может быть точно учтено, является цилиндр. Этот случай был разобран Ладенбургом (R. Ladenburg)³¹. Для бесконечно длинного цилиндра и шара, падающего по его оси, формула принимает вид:

$$\tau = \frac{2r^2(\rho - \rho')g}{9V(1 + 2,4r/R)}$$

Поправочный член $(1 + 2,4r/R)$ не содержит коэффициента внутреннего трения, так что время падения для данного шарика и цилиндра, разумеется при условии, что радиус последнего согласуется с критерием (16), пропорционально вязкости, и следовательно такой сосуд был бы пригоден для определения относительных вязкостей. Так как в поправку входит лишь отношение радиусов цилиндра и шара, определение относительной вязкости могло бы производиться также с разными цилиндрами и шариками при условии одинакового отношения радиусов.

Хотя в опытах Ладенбурга расстояние, на котором производилось измерение времени падения, не превышало половины всей длины трубки, все же концы ее оказывали небольшое искажающее влияние на результат. Для его устранения Ладенбург ввел второй поправочный двучлен, который впрочем применим лишь к приборам, имеющим

приблизительно те же размеры. Тогда окончательная формула будет:

$$\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho')g}{9V(1 + 2,4 r/R)(1 + 3,1 r/L)}.$$

Ладенбург испытал эту формулу на весьма вязкой жидкости (смесь из 75% канифоли и 25% скипидара) и для данной температуры нашел вязкость постоянной в пределах точности наблюдений. Арнольд (loc. cit.) выяснил, что формула Ладенбурга также применима к жидкостям значительно меньшей вязкости при соблюдении условия $r/R < 0,1$.

Глезер (Glaser)³² исследовал в капиллярном вискозиметре ту же смесь канифоли со скипидаром, что и Ладенбург, причем полученные им результаты указывают на ненормальное поведение вязкости этой смеси при весьма малых градиентах скорости; предел градиента, ниже которого появляется аномалия, очевидно не был достигнут в опытах Ладенбурга.

Формула Стокса применима лишь к недеформирующимся шарикам, которые конечно и употребляются всегда при определении вязкости. Не лишено впрочем интереса вкратце рассмотреть поведение таких шариков, как пузырьки газа или жидкости, находящиеся во взвешенном состоянии в жидкой среде. В таких случаях течение происходит также и внутри шариков и влияет на весь поток. Математическая теория этого случая была отчасти затронута Стоксом и далее развита Бондом (Bond)³³. Формула для скорости имеет в этом случае вид:

$$V = \frac{1}{k} \frac{2(\rho' - \rho)gr^2}{9\eta},$$

причем k определяется из уравнения:

$$k = \frac{2/3 + \eta'_1/\eta_1}{1 + \eta'_1/\eta_1},$$

где η'_1 обозначает вязкость жидкости, образующей пузырьки, а η_1 — вязкость жидкой среды. При весьма больших значениях η_1/η k приближается к 1 (случай твердого шара); при очень малых значениях η'_1/η k приближается к 2/3 и $1/k$ — к 1,5.

Бонд испытывал эту формулу для пузырьков воздуха в растворах кремнекислого натрия различной концентрации и в патоке, а также для пузырьков патоки в касторовом масле.

Наблюдаемые им значения $1/k$ хорошо согласуются с вычисленными теоретически.

ЛИТЕРАТУРА

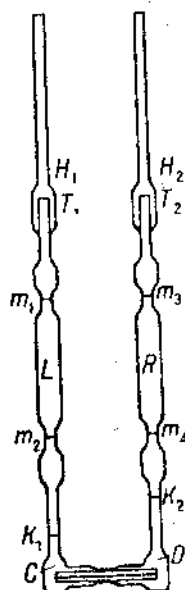
1. Osborne Reynolds, *Phil. Trans.*, A, 174, 935 (1883), 177, 171 (1886).
2. J. C. Maxwell, *Theory of Heat* (1872), p. 279.
3. M. Couette, *Ann. d. Chim. et Phys.* (6), 21, 433 (1890).
4. Finkener und R. Gartenmeister, *Zeit. physik. Chem.*, 6, 524 (1890);
5. L. R. Wilberforce, *Phil. Mag.* (5), 31, 407 (1891).
6. Boussinesq, C., R. 110, 1160, 1238 (1890); 113, 9, 49 (1891).
7. E. Grüneisen, *Wiss. Abh. Phys. Tech. Reichsanstalt*, 4, 151 (1905).
8. E. C. Bingham und G. F. White, *Zeit. physik. Chem.*, 80, 68 (1912).
9. N. E. Dorsey, *Phys. Rev.* (2), 23, 833 (1926).
10. W. N. Bond, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 33, 225 (1921); 34, 139 (1922).
11. K. R. Koch, *Wied. Ann.*, 14, 1 (1881).
12. W. Ostwald and R. Auerbach, *Koll.-Zeitsch.*, 41, 56 (1927); the formula given by T. Mukoyama (*ibid.*, 62) for this instrument is incorrect.
13. Cf. Ostwald-Luther, *Physiko-Chemische Messungen, Artikel „Pipetten“*.
14. E. C. Bingham, *Proc. Amer. Soc. Test. Materials*, 18, pt. 2, 373 (1918).
15. W. H. Herschel and R. Bulkley, *Ind. and Eng. Chem.*, 19, 134 (1927).
16. M. P. Applebey, *J. Chem. Soc.* 97, 2000 (1910).
17. E. W. Washburn and G. V. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 35, 737 (1913).
18. L. Ubellohde, *Handbuch d. Chemie und Technologie d. Oele*, 1, 340 (1908).
19. E. C. Bingham and R. F. Jackson, *Scient. Pap. Bur. Stand.*, No. 298 (1917).
20. Poynting and Thomson, *Properties of Matter* (1902), p. 213.
21. A. Mallock, *Phil. Trans.*, A, 187, 41 (1896).
22. H. v. Helmholtz and G. v. Piotrowski, *Wien. Ber.*, 50, 107 (1860).
23. O. E. Meyer, *Pogg. Ann.*, 113, 85 (1861).
24. O. Grotrian, *ibid.*, 157, 130 (1876).
25. W. König, *Wied. Ann.*, 32, 194 (1887).
26. K. Mützel, *ibid.*, 43, 15 (1891).
27. O. E. Meyer, *Wied. Ann.*, 43, 1 (1891).
28. G. G. Stokes, *Trans. Camb. Phil. Soc.*, 9, 8 (1851); *Coll. Papers*, vol. III (Cambridge 1901).
29. Rayleigh, *Phil. Mag.* (5), 36, 354 (1893).
30. H. D. Arnold, *ibid.* (6), 22, 755 (1911).
31. P. G. Jones, *ibid.* (5), 37, 451 (1894). E. T. Allen, *ibid.* (5), 50, 323 (1900).
32. R. Ladenburg, *Ann. d. Phys.*, 22, 287 (1907).
33. H. Olaser, *ibid.*, 22, 634 (1907).
34. W. N. Bond, *Phil. Mag.* (7), 4, 889 (1927).

III. КОНСТРУКЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ВИСКОЗИМЕТРОВ

Капиллярные вискозиметры

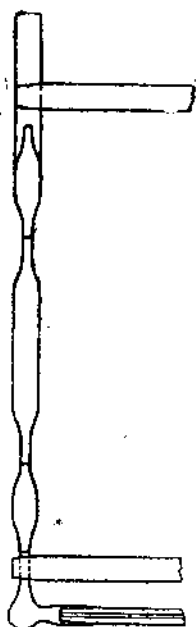
● Вискозиметры этого типа разделяются на две категории: 1) приборы для определения абсолютной вязкости непосредственно из размеров прибора и данных наблюдения и 2) приборы для определения относительной вязкости путем сравнения со стандартной жидкостью.

1. Приборы этой категории, к которой принадлежит и первый по времени изобретения прибор Пуазейля, представляют главным образом исторический интерес, так как в настоящее время имеется столько точных данных о вязкости многих жидкостей, что во многих случаях дальнейшие определения проще производить относительным путем. Первый удобный прибор, существенно отличающийся от устройства Пуазейля, был изобретен Торпом и Роджером (Thorpe and Roger)¹, которые применяли его в обширном исследовании органических жидкостей; прибор этот изображен на рис. 9. Горизонтальный капилляр CD впаян в тонкие стеклянные трубки, соединяющие резервуары L и R ; размеры прибора: $R = 0,00820$ см и $L = 4,9326$ см. Каждое вертикальное колено имеет один большой и два малых резервуара и кроме того соединительный резервуар (T_1 , T_2); на левом колене нанесены отметки m_1 , m_2 и K_1 , и на правом — m_3 , m_4 и K_2 . Жидкость вводится в прибор из небольшой колбы через тонкую длинную трубку, проходящую внутри трубки H_2 в резервуар R ; объем введенной жидкости регулируется воздушным давлением, производимым со стороны левого колена так, чтобы жид-



9. Вискозиметр Торпа и Роджера.

кость заполнила прибор до черты K_1 — излишек переливается в резервуар T_2 . Затем жидкость прогоняется через капилляр воздушным давлением, измеряемым манометром, причем секундомером с точностью до 0,2 сек отмечается время падения уровня от m_3 до m_4 . Параллельно отмечается время поднятия уровня в левом колене от m_2 до m_1 и берется среднее значение. Соединения T_1 и T_2 представляют удобное средство для поддержания постоянного объема



10. Вискозиметр Бингама и Уайта.

жидкости; средняя высота столба жидкости, умноженная на плотность при данной температуре, прибавляется к показанию манометра. Торп и Роджер наблюдали прохождение мениска через отметки с помощью катетометра, удобно передвигаемого в вертикальном направлении — метод, в дальнейшем никем не применявшийся. Вискозиметр погружался в баню с кожухом, наполняемую водой или глицерином, в зависимости от желаемых температурных пределов. Терморегулятор в установке отсутствовал, и указаний на пределы температурных колебаний не имеется. Значения плотностей жидкостей при разных температурах вычислялись из их коэффициентов расширения, имющихся в литературе или определенных Торпом и его сотрудниками¹. Поправка на кинетическую энергию со значением $m=1$ была применена ко всем измерениям, но поправка на λ была найдена излишней. Максимальная средняя скорость была 66 см/сек, так что число Рейнольдса было значительно ниже критического значения даже для низшей кинематической вязкости.

Диаметр капилляра у обоих концов определялся микроскопически до впайвания; затем это определение подвергалось проверке взвешиванием со ртутью, причем равномерность диаметра проверялась измерением длины столбика ртути в разных положениях. Впайвание капилляра в трубку устраняет возможность изменения диаметра, облегчает чистку и уменьшает риск поломки, особенно при несколько видоизмененной конструкции, введенной Бингамом и Уайтом (Bingham and White)² (рис. 10). В их приборе капилляр впрочем не впаян, а притерт в две трубки; вертикальные колена имеют тот же вид, как и в приборе Торпа и Роджера, и в частности сохраняют два концевых приспособления для контроля объема. Все три

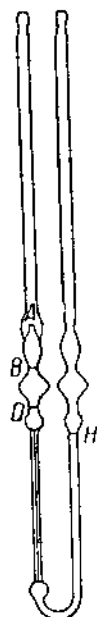
части прибора вделаны в металлическую раму, укрепляющую соединения между капилляром и трубками.

Прибор более простого устройства, изображенный на рис. 11, применялся Бингамом и Джексонсом (Jackson)³. Он наполняется пипеткой, вытянутой в длинную трубку, причем жидкость втягивается в левое колено до тех пор, пока она не заполнит пространства от *H* до *A*; излишек переливается в резервуар *A*. Затем левое колено присоединяется к колоколу воздушного насоса, снабженному водяным манометром, после чего отсчитывается время падения мениска от *B* до *D*; затем давление переносится на правое колено и отмечается время поднятия мениска от *D* до *B*. Поправка (6) на кинетическую энергию применяется полностью ($m = 1, 12$), что же касается поправки на λ , то для данных размеров она ничтожна. Легко видеть, что уравнение (6) можно представить в виде:

$$\eta = Cpt - \frac{C'}{t}.$$

$C' = mQ/8\pi L$ может быть вычислено с достаточной точностью из известного объема, заключенного между отметками, и из длины капилляра; затем определяется C путем отсчета времени прохождения между отметками уровня жидкости известной вязкости и плотности при данном давлении:

$$C = \frac{\eta + \frac{C'}{t}}{pt}.$$



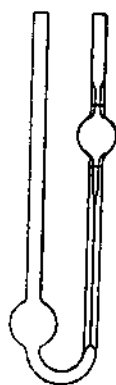
11. Вискозиметр Бингама и Джексона.

Давление требует дальнейшего утончения. Показание манометра нуждается в небольших поправках, указанных в оригинальной работе. Если бы оба резервуара были абсолютно равны и находились на одном уровне, влияние гидростатического столба, обусловливаемого разностью уровней в начале и в конце, в конечном итоге сводилось бы к нулю; поскольку это условие не может быть осуществлено, должен существовать небольшой гидростатический столб, направление действия которого совпадает с направлением давления в одном колене и противоположно ему в другом. Величина этой поправки может поэтому быть определена из сопоставления времени потока в правом и левом коленах при постоянном воздушном давлении с жидкостью известной вязкости и плотности. Найденная таким образом сумма воздушного давления плюс давление гидростатического столба

не является однако средним эффективным давлением, которое для случая цилиндрических резервуаров одинакового диаметра может быть выражено формулой, содержащей логарифмы, подобно формуле (9), стр. 24.

Впрочем Бингам и Джексон находят, что разницей между действительным и средним давлениями и давлением, определенным выше, можно пренебречь, если воздушное давление превышает давление гидростатического столба, обусловленного разностью уровней более чем в 30 раз. Поскольку в правильно рассчитанном приборе этот столб не должен превышать нескольких миллиметров, это условие легко соблюсти. Описанный прибор применялся Бингамом и Джексонем для определения вязкости особых стандартных жидкостей, предназначенных для градуировки относительных вискозиметров. Употребление таких жидкостей неизбежно в тех случаях, когда требуется измерить вязкость в пределах, превышающих вязкость воды или наиболее употребительных негигроскопичных органических жидкостей; в трубках, в которых вязкие жидкости протекают с умеренной скоростью, вода образовала бы турбулентный поток. Бингам и Джексон приходят к справедливому заключению, что наиболее удобными для таких целей жидкостями являются растворы тростникового сахара, полная таблица вязкости которых для разных температур и концентраций дана в главе VIII, стр. 107.

2. Вискозиметры для определения относительной вязкости. Приборы с переменным давлением. — Совершенно очевидно,



12. Вискозиметр Джонса и Визея.

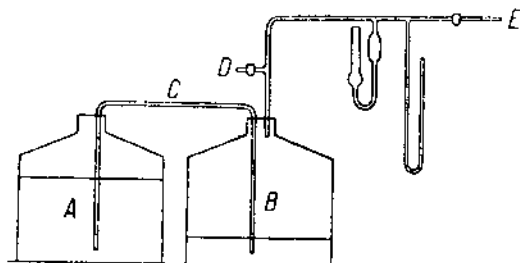
что с помощью прибора Бингама и Джексона можно определять относительную вязкость способом, указанным на стр. 28 при описании прибора Убеллоде; необходимо только, чтобы поправка на кинетическую энергию была незначительна, что можно выяснить проверкой постоянства PT . Автор не располагает данными о пределах точности, достигнутых с прибором Убеллоде; прибор этот применялся Кирхгофом (Kirchhof)⁴ для исследования коллоидных растворов. Вискозиметр Оствальда. Недостатки этого прибора в его первоначальном виде были уже рассмотрены (рис. 6, стр. 25). Различные исследователи внесли в него ряд изменений с целью устранения источников ошибок, описанных выше. Джонс и Визей (Jones and Veazey)⁵ пользовались прибором, изображенным на рис. 12, в котором трубка с отмет-

ками выше и ниже расширения представляет собой широкий ка-

пилляр равномерного диаметра, так что влияние поверхностного натяжения одинаково для начального и конечного положений мениска. Апплебей (Applebey) ⁶ и Уошберн и Уильямс (Washburn and Williams) ⁷ построили вискозиметры, специально рассчитанные на устранение всех поправок, и испытали их проверкой постоянства PT для всех пределов скоростей. Апплебей достиг этой цели: 1) уменьшением радиуса капилляра ($R=0,2$) до крайних пределов, при которых случайные пылинки не могут еще причинить серьезных затруднений, 2) удлинением капилляра (до 11—22 см) и 3) уменьшением гидростатического столба, т. е. сокращением расстояния между утолщениями: минимальное расстояние определяется условием, что разность уровней между нижней отметкой на капилляре и поверхностью жидкости в левом утолщении должна превышать высоту капиллярного поднятия (рис. 13).



13. Вискозиметр Апплебея.

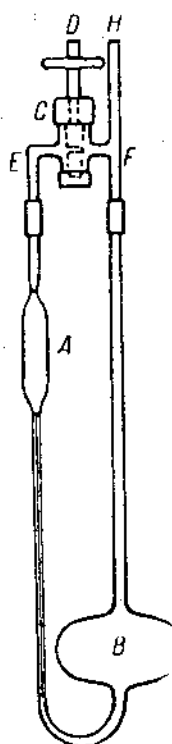


13А. Прибор Апплебея для проверки постоянства PT .

Для определения среднего гидростатического столба Апплебей применял метод Грюнейзена (Grüneisen) (см. стр. 27) и так же, как и последний, нашел его почти равным столбу, соответствующему среднему времени. Далее он определял постоянство PT с помощью прибора, поддерживающего постоянное воздушное давление, изображенного на рис. 13 А. В резервуаре В давление регулировалось нагнетанием воздуха велосипедным насосом через E или выпуском его через кран D ; резервуары А и В имели такие размеры, что манометр падал не более как на 0,1 мм при опорожнении резервуара вискозиметра.

Апплебей установил постоянство PT в обычно применяемых пределах средней скорости, но обнаружил, что этот метод испытания прибора дает ошибки, превышающие ошибки при измерениях вязкости; поправку на кинетическую энергию он признал излишней — мнение, не разделяемое Бингамом ⁸.

Прибор Уошберна и Уильямса изображен на рис. 14. При постройке этого прибора преследовалась цель не только устранить необходимость в каких бы то ни было поправках, но и избавиться от некоторых менее значительных неудобств, свойственных стеклянным приборам, как например изменение внутреннего диаметра вследствие растворяющего действия воды и жидкостей, употребляемых при



14. Вискозиметр Уошберна и Уильямса.

промыывании, порча воды растворенным стеклом, температурный гистерезис и т. п. Поэтому прибор был сделан из кварца; размеры капилляра были: $R = 0,25 \text{ мм}$ и $L = 19,5 \text{ см}$, емкость резервуара $\sim 9 \text{ см}^3$. Большой резервуар наполнялся с помощью пипетки постоянным объемом жидкости (60 см^3). Перешеек над резервуаром имел тот же диаметр, что и капилляр, так что влияние поверхностного натяжения было одинаково при обоих отсчетах. Постоянство PT проверялось методом Анплебея и оказывалось удовлетворительным без поправок на кинетическую энергию; значения вязкости, например воды при различных температурах, полученные с этим прибором, оказались в полном соответствии с принятыми данными.

Верхняя часть прибора, не имеющая существенного значения, предназначена для предотвращения испарения жидкости во время истекания. Концы E и F присоединяются к вискозиметру по его наполнении пипеткой, и прибор погружается в термостат так, чтобы горизонтальная трубка EF была покрыта; затем трехходовый кран C повертывается для соединения A с D , и жидкость втягивается в A отсасыванием через D . Когда жидкость поднимается над перешейком, кран повертывается для соединения E с F к моменту отсчета. Метод, заключающийся в соединении обоих колен для предотвращения испарения, был применен в несколь-

ких типах вискозиметров для летучих жидкостей (см. ниже); этот метод может внести ошибку, обусловленную вязкостью воздуха, смещенного из одного колена в другое, если только скорость потока не достаточно мала и поперечное сечение соединения не достаточно велико. Вышеописанные приборы имеют несколько сложную конструкцию специального характера, причем второй из них требует оперирования с большим объемом жидкости. Для достаточно точных относительных измерений вязкости обычно можно пользоваться более про-

стыми типами вискозиметров при условии, если они градуированы тщательным измерением времени потока для одной или нескольких точно воспроизводимых стандартных жидкостей и растворов известных вязкости и плотности, и при условии, если они используются для измерений в пределах кинематической вязкости, не слишком отдаленных от пределов кинематической вязкости жидкости, служившей для градуировки.

В 1923 г. Британская ассоциация технических стандартов (British Engineering Standards Association) опубликовала чертежи и описания четырех вискозиметров Оствальда, пригодных для пределов кинематической вязкости (вязкость/плотность) от 0,009 до 15. В настоящее время готовится новое издание этих стандартов.

Работа с капиллярными вискозиметрами требует тщательного промывания этих приборов перед измерениями, что обычно осуществляется с помощью смеси из разных количеств концентрированной серной кислоты и холодного насыщенного раствора двухромовокислого калия. Смесь желательно оставлять в приборе до следующего дня. После очистки хромовой смесью с последующим тщательнейшим промыванием дистиллированной водой вискозиметр следует сполоснуть профильтрованным этиловым спиртом и высушить продуванием воздуха, фильтруемого через вату перед поступлением в прибор. Если прибор не наполняется жидкостью немедленно после просушки, его надлежит вешать в опрокинутом виде.

При измерениях может быть использован всякий термостат, позволяющий наблюдать отметки на капиллярах, но для точных измерений желательна емкость от 30 до 50 л. Обычный толуюловый регулятор Оствальда поддерживает постоянную температуру на несколько градусов выше комнатной, с точностью до $0,1^{\circ}$ или даже $0,05^{\circ}$ при условии пользования достаточно чистой ртутью и при энергичном помешивании. Автор предпочитает толуюлу раствор хлористого кальция (10—20%, как рекомендуют Оствальд и Лютер). Последний проявляет меньшую тенденцию проникать между стеклом и ртутью. Вопрос о том, достаточно ли постоянство температуры, поддерживаемой с точностью до $0,1^{\circ}$, разрешается в зависимости от требуемой точности измерений и конечно зависит от температурного коэффициента вязкости исследуемой жидкости. Вязкость воды уменьшается приблизительно на 2% на 1° в пределах от 20° до 25° , тогда как в том же температурном интервале вязкость раствора 60 г тростникового сахара на 100 см³ воды уменьшается на $4,4^{\circ}$ на 1° .

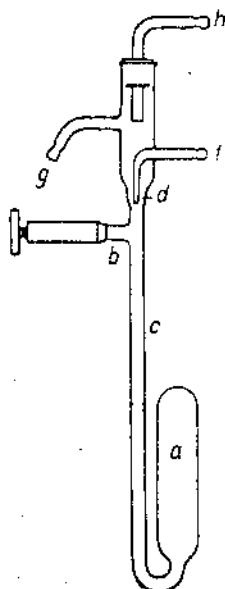
Температурные колебания могут быть понижены до $0,02^{\circ}$ и даже до $0,01^{\circ}$ употреблением желобообразного (спирального) регулятора



15. Газовый регулятор Лаури.

Лаури (Lowry) ⁹. Этот тип регулятора представлен на рис. 15. Газ входит через трубку *A* и поступает к горелке через *B*; небольшое отверстие *C* служит боковым проходом, препятствующим потуханию горелки, когда ртуть прекращает доступ газа. В литературе ¹⁰ имеются указания на различные регуляторы и электрические нагреватели других типов, понижающие пределы температурных колебаний до $0,01^{\circ}$.

Температуры ниже комнатных поддерживаются водяным охлаждением, причем поток воды регулируется толуоловым регулятором, изображенным на рис. 16. Столб ртути в *C* устанавливается с таким расчетом, чтобы мениск закрывал сливную трубку *df*, как только температура поднимается выше требуемой. Пока трубка *df* закрыта, охлаждающая вода, подаваемая через *h*, поступает в термостат через *g*. Когда температура таким образом достаточно понижена, ртуть открывает отверстие *d* и вода выливается через *df*.



16. Регулятор водяного охлаждения.

Капиллярные вискозиметры для специальных целей.

1. Вискозиметры для летучих жидкостей. Всякий обыкновенный вискозиметр Оствальда может быть приспособлен для целей, требующих изоляции от окружающей атмосферной среды.

Для этого достаточно снабдить его соединительным приспособлением с двух- или трехходовым краном, подобным тому, которым пользовался Уошберн и Уильямс (стр. 42).

Выше уже было упомянуто, что проходы для воздуха должны обладать достаточно большим диаметром для устранения ошибок, обусловливаемых вязкостью воздуха. Такие же ошибки могут возникнуть в результате применяемого иногда способа ¹¹, состоящего в том, что части прибора соединяются шариками, наполненными

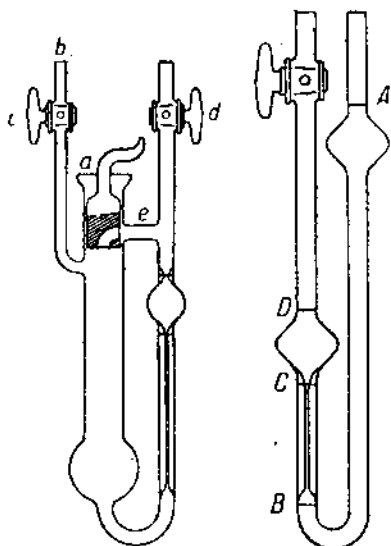
хлопчатобумажной или стеклянной ватой, пропитанной исследуемой жидкостью. В литературе ¹² имеются описания многих специальных

конструкций вискозиметров, применение которых целесообразно при постоянном специальном исследовании летучих жидкостей; тип такого вискозиметра, выработанный Оствальдом и Лютером, изображен на рис. 17. Большой резервуар наполняется через отверстие *a*, из которого вынута пробка; затем пробка вставляется так, чтобы закрыть проход *e*, краны *c* и *d* открываются, и жидкость переходит в шарик правого колена под действием воздуха, нагнетаемого через *b*. После этого краны *c* и *d* закрываются, и пробка *a* поворачивается для того, чтобы открыть сообщение с *e*, когда шарик начинает опоражниваться.

2. Вискозиметры для непрозрачных жидкостей. В тех случаях, когда жидкость настолько непрозрачна, что прохождение мениска через отметку не поддается наблюдению, удобно пользоваться вискозиметром Оствальда особого типа¹³, изображенным на рис. 18. Прибор наполняется при закрытом кране так, чтобы жидкость почти заполнила пространство от *A* до *B*; точная регулировка объема производится по достижении жидкостью желаемой температуры. Затем кран открывается и отсчитывается время, за которое уровень жидкости подымается от *C* до *D*. Ввиду того,

что повторный отсчет невозможен до очистки прибора, перед отсчетом необходимо удостовериться в том, что жидкость действительно приобрела температуру термостата. Прибор градуируется с подходящей жидкостью, и результаты вычисляются таким же образом, как и для вискозиметра Оствальда обычного типа.

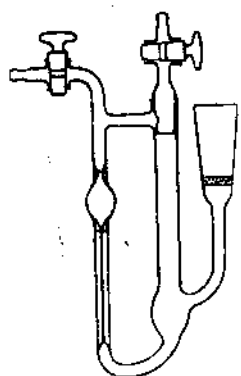
3. Вискозиметр с фильтром. Совсем недавно Вальденом, Улихом и Бирром (Walden, Ulich, Birr)¹⁴ было дано описание прибора, предназначенного для исследования вязкости расплавленных солей с низкой температурой плавления (до 220°) и способного служить также и для других целей. Эти авторы нашли, что, несмотря на все предосторожности, невозможно наполнить прибор



17. Вискозиметр Оствальда для летучих жидкостей.

18. Вискозиметр Оствальда для непрозрачных жидкостей.

расплавленным веществом без посторонних примесей (как-то: волокон фильтра и др.). Для задержания таких примесей они снабдили



19. Вискозиметр Оствальда со стеклянным фильтром.

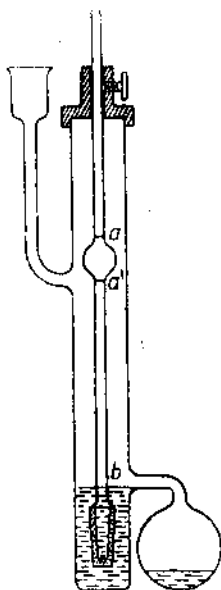
резервуар вискозиметра небольшим всасывающим фильтром с пластинкой из шоттовского пористого стекла (рис. 19). Постоянство объема исследуемого вещества достигалось отweighиванием соли в количестве, равном $\left(\frac{2}{\rho_t} + a\right)$,

где ρ_t — плотность вещества при температуре t , при которой производится измерение, а a — постоянный объем вещества, задерживающийся в порах пластинки фильтра. Далее прибор нагревался до t° в масляной бане, и расплавленная соль всасывалась в левый резервуар посредством вакуума. Устройство и употребление кранов не требуют пояснения.

Вискозиметр с пористой перегородкой вместо капилляра. Как указывают Дюкло (Duclaux) и Эррера (Errera)¹⁵, вискозиметры, градуируемые водой или водными растворами или рассчитанные на измерение вязкости порядка вязкости воды, обычно непригодны для жидкостей малой вязкости, как например эфир или углеводороды, так как в этих вискозиметрах такие жидкости образовали бы турбулентный поток. Для того чтобы обеспечить приемлемые скорости потока как для жидкости (с вязкостью порядка воды), употребляемой при градуировке, так и для весьма текучих органических жидкостей, вышеупомянутые авторы рекомендуют пользоваться пучком параллельных капилляров; если вместо одного капилляра взять 10 000 трубок с радиусом в 10 раз и длиной в 100 раз меньшими соответствующих размеров единственной трубки, то время потока для данного объема жидкости уменьшится в 100 раз, и вместе с тем поток останется линейным при значительно меньших кинематических вязкостях. Дюкло и Эррера заменяли капилляр фильтром типа, употребляемого при стерилизации жидкостей (с порами около 2 μ в диаметре); фильтр вмазывался в трубку с грушевидным расширением; отметки a и a' определяли постоянный объем (рис. 20). Жидкость всасывается до уровня выше a , в то время как ее поверхность во внешнем сосуде поддерживается на уровне b благодаря сливу в примыкающий резервуар. Прибор градуируется жидкостью известной вязкости и плотности, и результаты измерений вычисляются по формуле, применяемой к вискозиметру Оствальда. По-

скольким порам в керамическом материале не являются ни круглыми в поперечном сечении, ни прямыми, нельзя утверждать а priori, что поток сквозь такую перегородку будет следовать закону Пуазейля; однако авторы считают, что применимость закона Пуазейля к данному случаю доказана Дюкло (E. Duclaux)¹⁶ и Брюнесом (Brunhes)¹⁷, и приводят результаты своих собственных опытов с целью доказать: 1) постоянство времени потока для данных жидкости и давления, 2) постоянство произведения PT и 3) линейную зависимость между относительной вязкостью (при вязкости эфира = 1) и временем потока.

Постоянство PT для эфира и амилowego спирта установлено ими с точностью до 0,5%. Что же касается утверждения (3), то его нельзя считать доказанным данными авторов. Время потока измерялось при постоянном давлении 165,2 мм воды; переменный столб жидкости, т. е. расстояние между отметками, не указан, так же как и температура. Поскольку произведение PT постоянно для жидкостей столь различных вязкостей, как эфир и амилый спирт, представляется возможным получение верных значений относительных вязкостей.



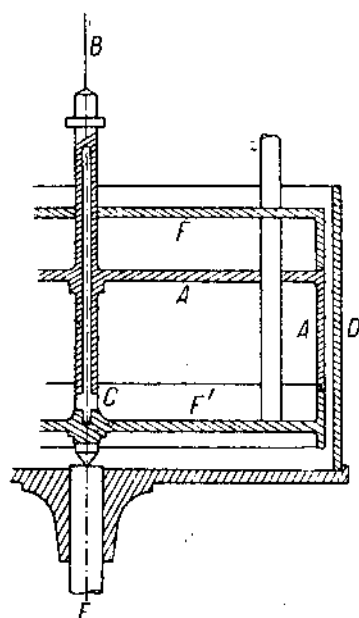
20. Вискозиметр с пористой перегородкой.

Прибор с concentрическими цилиндрами

Уравнения, выведенные в предыдущей главе, применимы к отрезку бесконечно длинного цилиндра, и задача устройства прибора рассматриваемого типа практически сводится к исключению влияния концов обоих цилиндров. Физически это влияние может быть устранено путем снабжения концов внутреннего цилиндра охранными приспособлениями той или иной формы, препятствующими передаче ему вращающего момента от дна внешнего цилиндра.

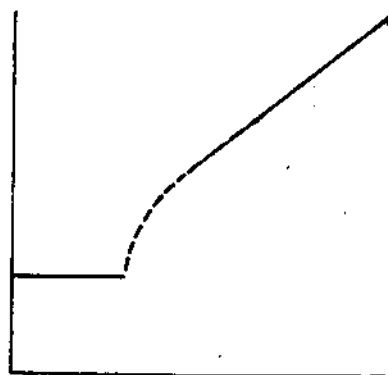
Равным образом это влияние может быть исключено математически путем двух измерений при разной длине внутреннего цилиндра при прочих равных условиях, причем расстояние между нижним концом внутреннего и дном внешнего цилиндра остается постоянным. Таким образом определяется дополнительная длина внутреннего цилиндра, увеличивающая вращающий момент на величину, равную моменту,

сообщаемому дном. Первый из этих методов был применен Куэттом (loc. cit., стр. 13), который впервые экспериментально исследовал



21. Прибор Куэтта с концентрическими цилиндрами.

и поверхности жидкости устраняется двумя охранными цилиндрами F и F' ; когда это влияние устранено полностью, прибор



22. Кривая Куэтта: ордината θ/ω , абсцисса ω .

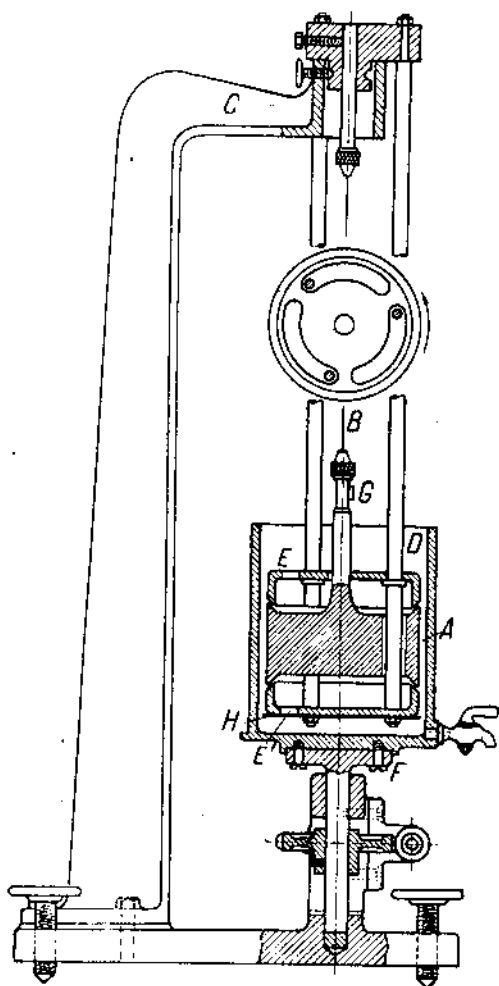
систему концентрических цилиндров, а также автором этой книги¹⁸. Вторым методом воспользовался Гарней (Gurney)¹⁹ при исследовании постоянства коэффициента внутреннего трения при малых градиентах скорости. Тот же метод лежит в основе прибора Серля (Searle), о котором, так же как и об исследовании Гарнея, будет более подробно упомянуто ниже. Прибор Куэтта, недавно использованный Леру (Leroux)²⁰ без особых изменений, изображен схематически в поперечном разрезе на рис. 21. Внутренний цилиндр A подвешен на проволоке B и центрирован на штифте C . Наружный цилиндр D , укрепленный на оси E , вращается с постоянной скоростью.

Влияние дна внешнего цилиндра и поверхности жидкости устраняется двумя охранными цилиндрами F и F' ; когда это влияние устранено полностью, прибор дает простые соотношения, выведенные на стр. 30, т. е. углы закручивания, отложенные по угловой скорости, ложатся на прямую, проходящую через начало координат, или значения θ/ω , отложенные по ω , дают прямую, параллельную оси абсцисс. Эти соотношения изображены графически на рис 22, где видно, что возникновение вихревого движения происходит совершенно внезапно. Хотя Куэтт и пользовался штифтом для сохранения устойчивости подвешенного

цилиндра, однако, как указывают последующие исследователи, как-то:

Маллок (Mallock)²¹, Гарней и автор этой книги, такое устройство не вызывается необходимостью и несомненно является источником ошибок. Куэтт обнаружил, что значения вязкости воды, полученные после продолжительного пребывания прибора в состоянии покоя, существенно отличались от полученных ранее. Также не подлежит сомнению, что трение штифта значительно изменяется в зависимости от смазочных свойств исследуемых жидкостей и следовательно не может рассматриваться как константа данного прибора и постоянно лишь для данной жидкости.

Видоизмененный прибор Куэтта, сконструированный и широко примененный автором этой книги²², а также Фрейндлихом (Freundlich) и его сотрудниками²³ при исследовании коллоидных растворов, показан в своем окончательном виде на рис. 23. Охранные приспособления *E* и *E'* не перекрывают подвешенного цилиндра *A*, а имеют края, скошенные под углом 45°; их отделяет зазор в 2 мм от параллельных им скошенных краев цилиндра *A*. Кроме того вращающийся цилиндр снабжен внизу пластинкой *H*, имеющей диаметр, на 2 мм меньший диаметра внешнего цилиндра *D*; эта пластинка также образует защиту от влияния дна. Отклонения отсчитываются посредством зеркала *G*, шкалы и зрительной трубы.



23. Прибор Гатчека с concentрическими цилиндрами.

Вся система подвешенного цилиндра и охранных приспособлений центрирована с помощью головки, помещенной сверху прибора. Охранные цилиндры поддерживаются тремя вертикальными стержнями, укрепленными в головке и проходящими через три прореза, сделанные вдоль периферии внутреннего цилиндра (см. план); такое устройство допускает более чем достаточное отклонение — до 100° . Гарней доказал, что небольшой эксцентриситет, 1 мм при цилиндрах диаметра 10—11 см, дает ошибку, которой можно пренебречь. При таких размерах линейная зависимость между угловой скоростью и углом закручивания сохраняется приблизительно до $\omega = 100^\circ$ в 1 сек для жидкостей, обладающих кинематической вязкостью, равной или большей кинематической вязкости воды.

При измерениях с таким прибором и вообще с приборами системы концентрических цилиндров регулирование температуры, или вернее ее варьирование в широких пределах, затруднительно; однако стационарную температуру, близкую к комнатной, легко поддерживать в течение продолжительного времени, если внешний цилиндр снабжен тепловой изоляцией. В последнее время автор остановился на способе заключения всего прибора в деревянную камеру с электрическим нагревателем, терморегулятором и небольшим электрическим вентилятором для поддержания равномерной температуры воздуха внутри камеры.

В приборе Серля²⁴ стационарным является наружный цилиндр, в то время как внутренний приводится во вращение. Вывод, приведенный на стр. 30, одинаково применим к этому устройству; если G — момент, выраженный в *дин-см*, поддерживающий постоянную угловую скорость, соответствующую 1 обороту в T сек., то коэффициент внутреннего трения определяется из уравнения:

$$\eta = \frac{GT(R_2^2 - R_1^2)}{8\pi^2 \cdot \omega_1^2 R_2^4 L} = K \frac{GT}{L}.$$

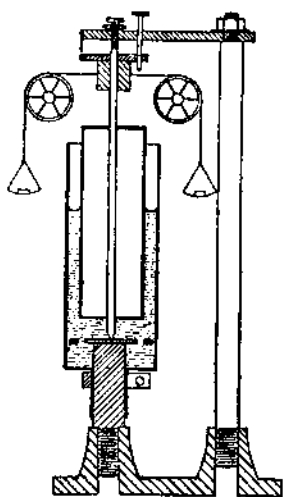
Внутренний цилиндр вращается на оси (рис. 24) на центрах, из которых нижний укреплен на вершине стержня, поддерживающего наружный цилиндр. Момент G образуется двумя грузами, каждый в M г, подвешенными на нитях, намотанных на барабан и перекинутых через блоки, вращающиеся на шарикоподшипниках. Над барабаном имеется круглая горизонтальная пластинка с отметкой, прохождение которой под неподвижным указателем служит средством отсчета оборотов. Внутренний цилиндр снабжен стопорным болтом для арретирования.

Если эффективный диаметр барабана (диаметр металла + диаметр нитки) равен D см, тогда $G = gMD$ (g — ускорение силы тяжести) и

$$\tau = KgD \frac{MT}{L}$$

Как уже было указано, эта формула применима к отрезку L бесконечного цилиндра, и для ее практического применения влияние концов должно быть исключено, что осуществляется тем, что вязкому вращающему моменту подвергаются отрезки внутреннего цилиндра различной длины. Для этой цели внешний цилиндр может передвигаться в вертикальном направлении и закрепляться зажимом, действующим на трубку, выступающую под цилиндром. На внутреннем цилиндре наносится миллиметровая шкала, позволяющая отсчитывать длину погруженной части цилиндра через узкий прорез в наружном цилиндре с зацементированным в нем стеклом. Длина L может изменяться поднятием или опусканием внешнего цилиндра. Пластина с несколькими отверстиями, свободно входящая в наружный цилиндр и укрепленная на вершине стержня, обеспечивает неизменность гидродинамических условий при поднятии и опускании внешнего цилиндра. Таким образом, если L — длина погруженной части внутреннего цилиндра, то момент, необходимый для поддержания данной угловой скорости, пропорционален (если L не слишком мало) $L + l$, где l — поправка на влияние концов, которая может быть вычислена из двух серий измерений. Тогда формула принимает вид:

$$\tau = KgD \frac{MT}{L + l}$$



24. Прибор Серля с концентрическими цилиндрами.

Для данных τ и L произведение MT должно следовательно быть постоянным. Это условие служит средством проверки правильности работы прибора: значения M , отложенные по $1/T$, должны давать прямую, проходящую через начало координат. Рассматривая некоторые аномальные данные, полученные Молином (Molin)²⁵ для патоки,

Льюис (Lewis)²⁶ заметил, что для всех значений L график $1/T-M$ дает прямые, которые однако не проходят через начало координат, а пересекают ось ординат выше оси $1/T$. Это означает, что, прежде чем цилиндр начнет вращаться, должен быть приложен некоторый момент, обусловливаемый грузом, величина которого и равна расстоянию от начала координат по оси M . Трение, уравновешиваемое этим грузом, непостоянно для разных жидкостей, поскольку и эффективный вес внутреннего цилиндра и трение подшипников изменяются.

Вискозиметры с падающими шариками

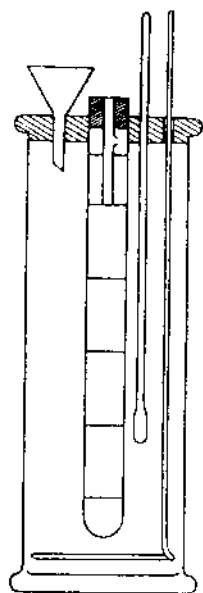
Два соображения практического характера ограничивают область применения этого метода жидкостями большой вязкости: точно выполненные шары малого диаметра проще всего получить в виде готовых стальных шариков, употребляемых в шарикоподшипниках; плотность их равна приблизительно 7,6, тогда как максимальная скорость падения, при которой можно с достаточной точностью отсчитать время прохождения между двумя отметками, равна приблизительно 1 см/сек. Шарик наиболее ходового размера имеет 0,15 см в диаметре, с точностью до 0,0025 см, т. е. до 0,16%. Вязкость жидкости с плотностью, равной 1, в которой такой шарик падает со скоростью 1 см/сек в бесконечной жидкой среде, составляет приблизительно 8,24 пуаза. В действительности же шарик падает в трубке, удовлетворяющей критериям Ладенбурга (стр. 34), и вязкость вычисляется по формуле Ладенбурга; иначе она определяется путем градуировки прибора жидкостью известной вязкости η_1 и плотности ρ_1 , для которой измеряется время t_1 падения шарика между отметками. Если затем для исследуемой жидкости плотности ρ_2 время падения шарика оказывается равным t_2 , то вязкость ее находится из формулы:

$$\eta_2 = \eta_1 \frac{(\rho - \rho_2) t_2}{(\rho - \rho_1) t_1},$$

где ρ — плотность падающего шарика.

Градуировка вискозиметров с падающим шариком усложняется тем обстоятельством, что не существует точно воспроизводимой жидкости, обладающей достаточно высокой вязкостью; вязкость как глицерина, так и касторового масла лежит в подходящих для этой цели пределах, но вязкость глицерина слишком сильно зависит от малейших колебаний в процентном содержании воды,

а касторовое масло вообще представляет собой недостаточно определенное вещество. Поэтому вязкость жидкости, употребляемой при градуировке, необходимо измерять в абсолютном вискозиметре. Прибор рассматриваемого типа весьма несложной конструкции применялся Гибсоном и Джекобсом (Gibson and Jacobs)²⁷ при исследовании растворов азотнокислой целлюлозы (рис. 25). Трубка, в которой падает шарик, имеет внутренний диаметр $2 \pm 0,05$ см и длину — 29 см; на ней нанесено 5 отметок с интервалами в 5 см. Стальной шарик 0,15 см в диаметре опускается через трубку 3 мм внутреннего диаметра, центрированную в пробке и имеющую небольшое боковое отверстие выше уровня жидкости. Нижний конец этой трубки находится на уровне верхней отметки, над которой жидкость поднимается на 3 см. Время падения от второй до пятой отметки (15 см) измеряется секундомером. Авторы не дают описания метода зрительного отсчета, но если отметки нанесены по всей окружности трубки и жидкость достаточно прозрачна, отсчет может быть сделан без параллакса, даже без зрительной трубы. Трубка помещается в большой цилиндр, снабженный мешалкой и термометром. Авторы испытывали прибор с касторовым маслом и получили значение вязкости, хорошо совпадающее с данными литературы, а именно 9,88 пуаза при 20°.



25. Вискозиметр для метода падающего шарика (Гибсон и Джекобс).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. E. Thorpe and J. W. Rodger, *Phil. Trans.*, A, 185, 397 (1894).
2. E. C. Bingham and G. F. White, *Zeit. physik. Chem.*, 50, 670 (1912).
3. E. C. Bingham and R. F. Jackson, *Scient. Pap. Bur. Stand.*, No. 298 (1917).
4. F. Kirchhof, *Koll. Zeltsch.*, 15, 30 (1914).
5. H. C. Jones and W. R. Veazey, *Zeit. physik. Chem.*, 61, 641 (1905).
6. M. P. Applebey, *J. Chem. Soc.*, 97, 2000 (1910).
7. E. W. Washburn and G. Y. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 35 737 (1913).
8. E. C. Bingham, *J. Chem. Soc.*, 103, 959 (1913).
9. T. M. Lowry, *ibid.*, 87, 1020 (1905).
10. J. Friedländer, *Zeit. physik. Chem.*, 38, 338 (1901); S. Judd Lewis and F. M. Word, *Trans. Faraday Soc.*, 17, 696 (1921).

11. P. B. Davis and H. C. Jones, *Zeit. physik. Chem.*, 81, 68 (1913).
 12. J. Friedländer, loc. cit. (10); A. Heydwiller, *Wied. Ann.*, 55, 56 (1895).
 13. *Brit. Eng. Stand. Assoc.*, No. 188 (1923).
 14. P. Walden, H. Ulich and E. J. Birr, *Zeit. physik. Chem.*, 131, 22 (1927).
 15. J. Duclaux and J. Errera, *J. d. Phys. et le Radium* (6), 6, 202 (1925).
 16. E. Duclaux, *Ann. d. Chim. et Phys.* (4), 23, 442 (1872).
 17. J. Brunhes, *Thèse* (Toulouse 1881).
 18. E. Humphrey and E. Hatschek, *Proc. Phys. Soc. London*, 28, 274 (1916).
 19. L. E. Gurney, *Phys. Rev.*, 26, 98 (1908).
 20. P. Leroux, *Ann. d. Phys.* (10), 4, 160 (1925).
 21. A. Mallock, *Phil. Trans.*, A, 187, 41 (1896).
 22. E. Hatschek, loc. cit. (18); *Koll. Zeitsch.*, 13, 88 (1913); R. S. Jane, *ibid.*, 40, 53 (1926); 33, 33 (1926).
 23. H. Freundlich und E. Schalek, *Zeit. physik. Chem.*, 103, 153 (1923); H. J. Jores, *Koll.-Zeitsch.*, 33, 211 (1925); and W. Rawltzer, *ibid.*, 41, 102 (1927).
 24. G. F. C. Searle, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 16, pt. 7 (1912).
 25. K. Molin, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 20, 23 (1920).
 26. J. W. Lewis, *Phil. Mag.*, 3, 429 (1927).
 27. W. H. Gibson and L. M. Jacobs, *Trans. Chem. Soc.*, 117, 973 (1920).
-

IV. ПОСТОЯНСТВО КОЭФИЦИЕНТА ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

● Выше коэффициент внутреннего трения был определен как сила на единицу площади, необходимая для поддержания градиента скорости, равного единице (стр. 5). Это определение включает в себе предположение, что коэффициент внутреннего трения не зависит от градиента скорости и в соответствии с этим в дифференциальных уравнениях, выведенных в главе II, вязкость рассматривалась как константа.

Необходимо отметить, что это чисто дедуктивное предположение нуждается в доказательстве, которое конечно в значительной мере черпается из того факта, что уравнения, выведенные для потока в капилляре или для момента в системе коаксиальных цилиндров, согласуются с данными опыта. Произведение PR например не могло бы быть постоянным для данного капилляра, если бы вязкость изменялась с градиентом скорости и следовательно с давлением. Постоянство этого произведения было многократно проверено (правда, главным образом только для воды) для всех пределов градиента скорости, лишь с одной стороны ограниченных появлением турбулентного движения. Нижний предел применимости формулы Пуазейля совершенно отсутствует, что позволяет достигать чрезвычайно низких градиентов скорости и убеждаться в неизменности коэффициента внутреннего трения для данной жидкости. Максимальный градиент скорости в капилляре определяется уравнением (стр. 16):

$$\frac{dv}{dr} = \frac{PR}{2L\eta},$$

где R — радиус капилляра. Для того чтобы получить численное значение для обычных экспериментальных условий, можно взять

в качестве примера прибор Уошберна и Уильямса (стр. 42) и воду при 20°:

$$R = 0,025 \text{ см}; L = 19,5 \text{ см}; P = 20 \times 981 \text{ дин/см}^2; \\ \eta = 0,01.$$

Максимальный градиент скорости будет соответственно равен $1\,258 \text{ сек}^{-1}$. Капилляр этого прибора имеет малый диаметр и необычную длину и поэтому допускает значительно более высокие градиенты скорости без риска возникновения турбулентного потока. Первое исследование, имевшее целью определение вязкости жидкости при значительно более низких, чем обычно, градиентах скорости, было выполнено Деффом (Diff)¹, исследовавшим воду и керосин с большим удельным весом. Капилляр имел в длину 139,5 см при среднем радиусе 0,1675 см; он соединял два больших стакана, в которых уровень жидкости измерялся методом зеркального отсчета посредством поплавков. Начальная разность уровней, необходимая для возникновения потока через капилляр, осуществлялась быстрым выливанием жидкости из одного из стаканов или погружением в него твердого тела. Капилляр калибровался 18 столбами ртути различной высоты, и определенные таким образом радиусы дали максимальное отклонение от среднего 1,4% и среднее отклонение 0,7%, в то время как разность диаметров на двух концах не превышала 1%. Вязкость вычислялась по формуле (9) (стр. 24) с поправкой на разность поперечных сечений двух стаканов. Весь прибор погружался в большую водяную ванну в комнате с постоянной температурой.

Разность уровней была настолько мала, что максимальный градиент скорости для воды не превышал 5 сек^{-1} и для керосина — $0,2 \text{ сек}^{-1}$. При последовательных измерениях были получены нижеследующие значения вязкости керосина для этого градиента, причем значения, заключенные в скобках, были получены для градиента скорости 20 000 в сек^{-1} :

0,0232 (0,0235); 0,0243 (0,0235); 0,0239 (0,0239); 0,0244 (0,0244).

Таким образом в этих пределах вязкость не зависит от градиента скорости.

Результаты, полученные для воды, изменялись в зависимости от времени пребывания воды в приборе, причем вязкость возрастала со временем. Дефф пришел к заключению, что это изменение обуславливалось растворением стекла (капилляр был сделан из

обыкновенного немецкого натрового стекла) и возможно образование коллоидных силикатов.

После того как трубка была «слегка посеребрена» изменение вязкости со временем прекратилось. В результате своих измерений Дефф нашел вязкость воды постоянной в пределах градиентов скорости от 5 сек^{-1} до $500\,000 \text{ сек}^{-1}$.

Следующее исследование было выполнено Гарнеем (Gurney)². Оно представляет интерес, как одно из немногих абсолютных измерений, сделанных посредством прибора с концентрическими цилиндрами. Влияние дна было исключено путем применения двух внутренних цилиндров одинакового диаметра, но разной длины; за этим исключением устройство прибора было идентично с описанным на стр. 49. При диаметрах, избранных Гарнеем (11 и 10 см), градиент скорости является линейным. Ниже приведены средние градиенты скорости и соответствующие им значения вязкости:

Градиент скорости (сек^{-1})	η (Сантипуазы)
5,287	0,9319 (при 21°)
1,287	0,9306 (. 24°)
0,663	1,0013 (. 21°)

Гарней сравнил эти цифры со значениями, интерполированными по таблице Ландольта и Бернштейна, причем оказалось, что его данные соответственно на 0,8, 0,7 и 0,9% выше; расхождение между данными Гарнея и интерполированными значениями Бингама и Джексона (табл. 1 А) еще больше и для третьей серии достигает 2%. Гарней находит, что наиболее вероятная причина этого расхождения кроется в отклонениях от строго кругового и равномерного сечения в его цилиндрах, и приходит к заключению, что его измерения не могут служить подтверждением того мнения, что при малых градиентах скорости вязкость воды выше. С другой стороны, эти измерения несомненно доказывают, что если она и выше, то не более как на 1%.

Для проверки результатов Деффа Гарней также измерил вязкость воды, насыщенной стеклом, после того как она стояла со стеклянным порошком в течение недели, но не мог обнаружить расхождения с вязкостью чистой воды, выходящего за пределы экспериментальных ошибок.

Несколько видоизмененным методом Деффа пользовался Гриффитс и Наулс (Griffiths and Knowles)³. Предварительно Гриффитс доказал, что то постепенное возрастание вязкости, которое наблюдается

после более или менее продолжительного пребывания воды в капилляре, вполне реально, но объясняется наличием органических образований. Последние могут быть предотвращены добавлением одной капли 20% раствора азотнокислой меди на 1 л дистиллированной воды, свободной от воздуха. Это между прочим хорошо согласуется с наблюдением Деффа, заметившим, что вязкость воды в посеребренном сосуде не изменяется: тонкий слой серебра не был бы достаточно сплошным, чтобы изолировать стекло от воды, а в то же время хорошо известное „олиго-динамическое“ * действие серебра в весьма малом объеме воды могло бы эффективно воспрепятствовать образованию каких бы то ни было организмов. В приборе Гриффитса и Наульса объем воды, протекающей через капилляр (рад. 0,0292 см и дл. 130,175 см), определялся несколькими последовательными отсчетами расстояния, пройденного окрашенным указателем из раствора уранина, введенного в столб воды в капилляре, — метод, описанный Гриффитсом в одной из предшествующих статей⁴. Максимальный градиент скорости был 1 сек⁻¹; средняя для четырех измерений вязкость при 16,03° оказалась равной 1,119 сантипуазов, что хорошо согласуется с интерполированными данными Бингама и Джексона для 16°, а именно 1,111.

Автор не располагает сведениями о наличии других исследований при весьма низких градиентах скорости, но и те, о которых было упомянуто, доставляют исчерпывающее доказательство того, что вязкость, во всяком случае воды, действительно постоянна при постоянной температуре. Приходится, может быть, пожалеть о том, что в этом отношении не исследована ни одна жидкость, обладающая менее аномальными свойствами, чем вода; однако нет оснований сомневаться в том, что и в таком случае результат оказался бы идентичным.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Duff, *Phil. Mag.* (6), 9, 685 (1905)
2. L. E. Gurney, *Phys. Rev.*, 23, 98 (1908).
3. A. Griffiths and C. H. Knowles, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 24, 350 (1912).
4. A. Griffiths, *ibid.*, 23, 190 (1911).

* Этот термин был предложен Негели (Nageli) для определения противодействия, оказываемого органическими образованиями металлами в концентрациях, значительно меньших, чем те, которые могут быть обнаружены обычными реакциями (например задержание алкалоидных образований в воде, налитой в чистый медный сосуд).

V. ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

● Вязкость всех жидкостей и растворов уменьшается с увеличением температуры. Уже в конце XVIII и в начале XIX столетия инженерам-гидравликам было известно, что быстрота течения воды в трубах при прочих равных условиях увеличивается с повышением температуры. Гаген (Hagen) (loc. cit., стр. 9) исследовал объем воды, протекающей через капилляр при различных температурах, и нашел увеличение его с повышением температуры, так же как и тенденцию к отклонению от закона истечения. Это отклонение, как мы теперь знаем, происходит от более раннего наступления турбулентного движения, вследствие меньшей кинематической вязкости при высоких температурах.

Эмпирические формулы

Первые количественные исследования зависимости вязкости от температуры были произведены Пуазейлем (loc. cit., стр. 10). Пуазейль нашел, что вязкость воды при температуре t может быть выражена через вязкость η_0 при 0° и температуру следующей эмпирической формулой:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + at + \beta t^2} \quad 1$$

Кох (Koch) (loc. cit., стр. 24) нашел, что вязкость ртути в интервале температур от $-21,4$ до 340° может быть выражена уравнением, содержащим кубический член:

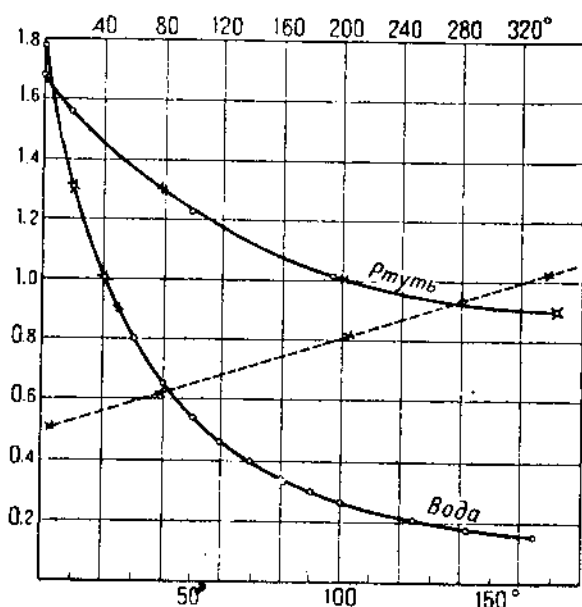
$$\eta_t = 0,016969 - 0,04660523t + 0,0520847t^2 - 0,002455t^3. \quad 2$$

Помимо этих эмпирических формул различными авторами был предложен ряд других. Для небольшого температурного интервала

Мейер¹ считает член второй степени в уравнении (1) излишним, так что формула принимает следующий вид:

$$\eta_t = \frac{\eta_0}{1 + \alpha t}, \quad 3$$

Кривые $\eta - t$ для воды (температурная шкала на нижней оси) и ртути (температурная шкала на верхней оси) представлены на рис. 26; шкала η одинаковая для обеих жидкостей. Значения для воды ниже точки кипения взяты у Торпа и Роджера (Thorpe and Rodger), три значения выше 100° у Гааза (Haas)², тогда как значения для ртути — у Коха.



26. Кривые зависимости вязкости от температуры для воды (нижняя шкала) и для ртути (верхняя шкала). Пунктирная линия соответствует соотношению Портера (стр. 70).

Грети (Graetz)³ из теоретических соображений вывел формулу, содержащую критические постоянные жидкости. Для температур, далеких от критической, получается:

$$\eta_t = A \frac{t_c - t}{t - t_1}, \quad 4$$

где A — постоянная, t_c — критическая температура, а t_1 — температура безусловно ниже точки замерзания жидкости, которая практи-

чески является второй постоянной, определяемой из экспериментальных данных. Формула совпадает со многими кривыми $\eta - t$ для разных жидкостей, включая часть исследованных Торпом и Роджером, но расходится с другими.

Слотт (Slotte)⁴ предложил несколько эмпирических формул, одну из которых, а именно,

$$\eta = \frac{C}{(a + t)^n} \quad 5$$

Торп и Роджер приложили ко всем своим измерениям, причем в общем получилось очень хорошее совпадение. Ниже приведены три постоянные C , a и n для некоторых жидкостей:

Вещество	C	a	n
Вода (от 5,47° до точки кипения)	5,9849	43,252	1,5423
Пентан	19,459	165,59	1,7295
Хлороформ	70,4244	158,33	1,8196
Этиловый эфир	3,8307	136,38	1,4644
Этиловый спирт	251 908 000	209,63	4,3731

Как видно, сравнение между этими цифрами невозможно. Заметив регулярность в гомологических рядах, Торп и Роджер испробовали формулу (5) со знаменателем, содержащим три члена, в следующем виде:

$$\eta = \frac{C}{1 + at + \beta t^2}$$

В табл. 1 представлена вязкость ряда органических жидкостей при 20° и коэффициенты α , β и C . В табл. 1 А дана вязкость воды через 5° по данным Торпа и Роджера и вязкость через каждый градус, вычисленная Бингамом и Джексонном (Bingham and Jackson) по формуле (12) (стр. 70) из средних значений нескольких определений различных исследователей.

В табл. 2 приведены коэффициенты расширения некоторых органических жидкостей, т. е. коэффициенты a , b и c в уравнении:

$$V_t = V_0(1 + at + bt^2 + ct^3). \quad 6$$

1. Коэффициенты вязкости органических жидкостей при 20° в сантипуазах и коэффициенты интерполяционной формулы $\eta_t = \frac{C}{1 + at + pt^2}$ (Торп и Роджер)

Вещество	η_{20}	a	b	C
Пентан	0,232	0,01044	0,0,2301	0,002827
Гексан	0,320	0,01124	0,0,3337	0,003965
Гептан	0,4105	0,01214	0,0,4004	0,005180
Октан	0,538	0,01394	0,0,4926	0,007025
Изопентан	0,223	0,01038	0,0,1331	0,002724
Изогексан	0,300	0,01116	0,0,3509	0,003713
Изогептан	0,379	0,01199	0,0,3863	0,004767
Метилсульфид	0,293	0,00997	0,0,1584	0,003538
Этилсульфид	0,4445	0,01219	0,0,3340	0,005589
Тиофен	0,659	0,01518	0,0,4358	0,008708
Сероуглерод	0,367	0,00820	0,0,1302	0,004291
Ацетальдегид	0,2215	0,00963	0,0,2953	0,002671
Диметилкетон	0,3225	0,01064	0,0,3115	0,003949
Метилэтилкетон	0,423	0,01284	0,0,3639	0,005383
Диэтилкетон	0,4655	0,01270	0,0,3734	0,005949
Метилпропилкетон	0,501	0,01325	0,0,3965	0,006464
Кислота муравьиная	1,782	0,02370	0,0,1695	0,029280
" уксусная	1,219	0,01826	0,0,8537	0,016367
" пропионовая	1,999	0,01720	0,0,6941	0,015199
" масляная	1,538	0,02109	0,0,1107	0,022747
" изомасляная	1,315	0,01917	0,0,9215	0,018872
Ангидрид уксусный	0,902	0,01735	0,0,6122	0,012416
" пропионовый	1,116	0,02035	0,0,8315	0,016071
Изопрен	0,2155	0,01002	0,0,1542	0,005600
Диалил	0,274	0,01118	0,0,3017	0,003388
β — изоамилен	0,2115	—	—	—
Иодистый метил	0,487	0,01067	0,0,1719	0,005940
" этил	0,583	0,01113	0,0,2658	0,007190
" пропил	0,737	0,01278	0,0,3493	0,009372
" изопропил	0,690	0,01277	0,0,3399	0,008783
" изобутил	0,810	0,01523	0,0,4600	0,011620
" аллил	0,7265	0,01316	0,0,3341	0,009296
Бромистый метил	0,392	0,01064	0,0,1822	0,004776
" пропил	0,517	0,01174	0,0,3121	0,006448

Вещество	γ ₁₀	α	β	С
Бромистый изопропил	0,482	0,01193	0,0,3588	0,006044
„ изобутил	0,638	0,01333	0,0,4762	0,008234
„ аллил	0,4955	0,01177	0,0,2871	0,006190
Бромистый этилен	1,716	0,02007	0,0,7018	0,024579
„ пропилен	1,619	0,01924	0,0,7668	0,022005
„ изобутилен	2,165	0,02379	0,0,1257	0,033209
„ ацетилен	0,959	0,01339	0,0,2999	0,011307
Бром	0,9935	—	—	—
Хлористый пропил	0,352	0,01104	0,0,3381	0,004349
„ изопропил	0,322	0,01185	0,0,2580	0,001012
„ изобутил	0,4565	0,01318	0,0,4045	0,005842
„ аллил	0,3295	0,01111	0,0,2639	0,004059
„ этилен	0,833	0,01653	0,0,5451	0,011269
Двухлористый метилен	0,4355	0,01118	0,0,1866	0,005357
Хлороформ	0,564	0,01149	0,0,2588	0,007006
✓ Четырехлористый углерод	0,969	0,01801	0,0,6747	0,013466
✓ Двухлористый углерод	0,8925	0,01291	0,0,3243	0,01139
✓ Бензол	0,649	0,01861	0,0,6181	0,009055
✓ Толуол	0,586	0,01462	0,0,4220	0,007684
Этилбензол	0,665	0,01448	0,0,4530	0,008745
о — ксилол	0,807	0,01701	0,0,5636	0,011029
т — ксилол	0,615	0,01418	0,0,3923	0,008019
р — ксилол	0,6135	0,01472	0,0,4578	0,008457
• Метиловый спирт	0,591	—	—	—
✓ Этиловый спирт	1,192	—	—	—
Пропиловый спирт	2,255	—	—	—
Бутиловый спирт	2,917	—	—	—
Аллиловый спирт	1,361	—	—	—
Изопропиловый спирт	2,369	—	—	—
Изобутиловый спирт	3,906	—	—	—
№ 1. Амиловый спирт неактивный	4,396	—	—	—
№ 2. „ „ „	4,341	—	—	—
Амиловый спирт активный	5,091	—	—	—
• Диметилэтилкарбинол	4,642	—	—	—

1 А. Вязкость воды в сантипуазах
(Торп и Роджер, Бингам и Джексон)

Темпе- ратура	Торп и Роджер	Бингам и Джексон	Темпе- ратура	Торп и Роджер	Бингам и Джексон	Темпе- ратура	Торп и Роджер	Бингам и Джексон
0	1,7766	1,7921	35	0,7190	0,7225	70	0,4748	0,4061
1		1,7313	36		0,7085	71		0,4036
2		1,6728	37		0,6947	72		0,3952
3		1,6191	38		0,6814	73		0,3900
4		1,5674	39		0,6685	74		0,3849
5	1,5083	1,5188	40	0,6525	0,6560	75	0,3782	0,3799
6		1,4728	41		0,6439	76		0,3750
7		1,4234	42		0,6321	77		0,3702
8		1,3860	43		0,6207	78		0,3655
9		1,3462	44		0,6097	79		0,3610
10	1,3014	1,3077	45	0,5959	0,5988	80	0,3547	0,3565
11		1,2713	46		0,5883	81		0,3521
12		1,2363	47		0,5782	82		0,3478
13		1,2028	48		0,5683	83		0,3436
14		1,1709	49		0,5588	84		0,3395
15	1,1324	1,1404	50	0,5464	0,5494	85	0,3336	0,3355
16		1,1111	51		0,5404	86		0,3315
17		1,0828	52		0,5315	87		0,3276
18		1,0559	53		0,5229	88		0,3239
19		1,0299	54		0,5146	89		0,3202
20	1,0005	1,0050	55	0,5044	0,5064	90	0,3140	0,3165
21		0,9810	56		0,4985	91		0,3130
22		0,9579	57		0,4907	92		0,3095
23		0,9358	58		0,4832	93		0,3060
24		0,9142	59		0,4759	94		0,3027
25	0,8900	0,8937	60	0,4676	0,4688	95	0,2970	0,2994
26		0,8737	61		0,4618	96		0,2962
27		0,8545	62		0,4550	97		0,2930
28		0,8360	63		0,4483	98		0,2899
29		0,8180	64		0,4418	99		0,2863
30	0,7965	0,8007	65	0,4343	0,4355	100	0,2814	0,2838
31		0,7840	66		0,4293			
32		0,7679	67		0,4233			
33		0,7523	68		0,4174			
34		0,7371	69		0,4117			

2. Коэффициенты расширения жидкостей $V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + ct^3)$
(Торп и Роджер)

Жидкости	a	b	c
Пентан	0,0 ₂ 14646	0,0 ₈ 30932	0,0 ₁ 16084
Гексан	0,0 ₂ 12665	0,0 ₈ 17113	0,0 ₇ 12315
Октан	0,0 ₂ 11830	0,0 ₈ 18665	0,0 ₇ 12947
Иодистый метил	0,0 ₂ 1444	0,0 ₈ 10465	0,0 ₇ 27393
" пропил	0,0 ₂ 10276	0,0 ₈ 18658	0,0 ₁₀ 508
Бромистый этил	0,0 ₂ 13376	0,0 ₈ 15013	0,0 ₇ 169
" пропил	0,0 ₂ 12239	0,0 ₈ 5696	0,0 ₇ 1369
Метилсульфид	0,0 ₂ 12260	0,0 ₈ 21302	0,0 ₇ 2329
Этилсульфид	0,0 ₂ 11964	0,0 ₈ 18065	0,0 ₈ 7882
Бензол	0,0 ₂ 11762	0,0 ₈ 12775	0,0 ₈ 80648
p — ксилол	0,0 ₈ 97013	0,0 ₆ 714	0,0 ₈ 5287
Этиловый спирт	0,0 ₂ 10414	0,0 ₈ 7836	0,0 ₇ 17618
Пропиловый спирт	0,0 ₈ 74601	0,0 ₈ 41478	0,0 ₇ 13929

Так как результаты Торпа и Роджера часто употребляются, то обсуждение точности их наблюдений представляет интерес. Они определяют вероятно ошибку в своих измерениях порядка 1/5000 ($\approx 0,02\%$). Однако, если принимать это число, то необходимо напомнить, что для поправки на кинетическую энергию они употребляли фактор $m=1$ и что эта поправка достигала 3—4% величины, найденной экспериментально. Если взять $m=1,12$ (значение, принимаемое обыкновенно, например Бингамом); соответствующая поправка будет 3,36—4,48%, другими словами, ошибка, происходящая от неверного определения m , достигает 0,36—0,48% и может влиять на третий знак.

Формулу более сложную, чем Слотт, предложил Дефф (Duff)⁵, а расширение формулы Гретца было сделано Бриллюэном (Brillouin)⁶. Далее, Гершель (Herschel)⁷ показал, что две следующие формулы, предложенные независимо Бачинским (Batschinski)⁸ и Дорсеем, (Dorsey)⁹ представляют частный случай формулы Слотта, написанной следующим образом:

$$\gamma_t = \frac{K}{(t - A)^n} \quad 7$$

Если принять $A = -273$ и $n = 3$, выражение (7) переходит в формулу Бачинского, т. е. вязкость обратно пропорциональна кубу абсолютной температуры; согласно с экспериментальными данными не совсем полное, но данная формула приложима для многих жидкостей. При $n = 1$ и $A =$ „кажущаяся температура затвердевания“ формула (7) переходит в предложенную Дорсеем.

Теория Мак-Леода *

Если сопоставить результаты Торла и Роджера, сведенные в таблицах 1 и 2, то связь между вязкостью и ее температурным коэффициентом, с одной стороны, и коэффициентами расширения, с другой стороны, становится очевидна. Во всех гомологических рядах вязкость возрастает с увеличением числа CH_2 групп, а коэффициенты расширения уменьшаются; изо соединения имеют меньшую вязкость, чем соответствующие нормальные соединения, а их коэффициенты расширения больше.

Мак-Леод, обративший внимание на эту закономерность, с большим успехом попытался установить зависимость между вязкостью и коэффициентами расширения¹⁰. Он предположил, что вязкость определяется главным образом двумя факторами: один зависит от природы молекул, и для неассоциированных жидкостей предполагается независимым от температуры, а другой фактор зависит от свободного пространства внутри жидкости.

Если η_t — вязкость при температуре t , а x_t — свободное пространство в единице объема при той же температуре, то функция, удовлетворяющая указанным условиям, будет следующая:

$$\eta_t x_t^A = \text{const.} \quad 8$$

Далее можно показать на основании экспериментальных данных, что A для нормальных жидкостей приблизительно равна единице, так что вязкость обратно пропорциональна свободному пространству. Если x_0 — свободное пространство при 0° , и α , β и γ — коэффициенты расширения, то, предполагая, что все расширение приходится на свободное пространство и что объем молекул остается постоянным, свободное пространство x_t при температуре t будет:

$$x_t = x_0 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3.$$

* Исторически формула А. И. Бачинского (см. ниже) появилась задолго (в 1913 г.) до работ Мак-Леода (1923 г.), которые в значительной степени являются повторением выводов Бачинского. (Прим. перев.)

Тогда отношение вязкостей при 0° и при температуре t° выразится формулой:

$$\frac{\eta_0}{\eta_t} = \left(\frac{x_0 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3}{x_0} \right)^A. \quad 9$$

Две неизвестных x_0 и A определяются методом последовательных приближений; значение для x_0 подбирается так, чтобы A имело одну и ту же величину для двух интервалов температур, $t_0 - t_1$ и $t_0 - t_2$. Формула дает значительно лучшее согласие с опытом, чем та, которая употреблялась Торпом и Роджером. Когда приходится брать две или три серии постоянных, чтобы покрыть весь интервал температур, одних значений x_0 и A оказывается достаточно. Табл. 3 вычислена из результатов Торпа и Роджера для вязкости и расширения. Первый столбец дает свободное пространство в единице объема при 0° , а третий столбец — показатель A ; во втором столбце дано свободное пространство в точке кипения, объяснение которому будет сделано ниже. Столбец 4 дает температуру, „наиболее удаленную от тех, для которых определялись постоянные“, а столбцы 5 и 6 — вязкость, наблюдаемую и вычисленную при этой температуре, при которой получается максимум отклонения. Мак-Леод резюмирует результаты, содержащиеся в табл. 3, следующим образом: свободное пространство в гомологических рядах уменьшается с увеличением молекулярного веса, а вязкость возрастает, как это и должно быть, если она функция свободного пространства. То, что свободное пространство уменьшается, подтверждается также увеличением плотности, которая повышается в гомологических рядах. Средний вес атомов, прибавляющихся с группой CH_2 приблизительно такой же, как и для предыдущего гомолога; несмотря на это, плотность увеличивается, следовательно свободное пространство должно уменьшаться.

Свободное пространство изосоединений при 0° больше, чем у нормальных соединений в согласии с известным фактом, что их плотность и вязкость меньше, чем у нормальных соединений.

Свободное пространство в точке кипения практически одинаково для большинства исследованных жидкостей, и заключается между 0,19 и 0,21. Значение свободного пространства 0,21 прекрасно совпадает с вычисленным из объема в точке кипения, который представляет 0,38 критического объема для большинства жидкостей. Предполагается, что b составляет 0,30 v_c (т. е. среднее между числом Ван-дер-Ваальса $b = \frac{v_c}{3}$ и числом, предложенным Бертело, $b = \frac{v_c}{4}$).

**3. Свободное пространство при 0° и в точке кипения
(Мак-Леод)**

	х в единицах объем. пр. 0°	х в точ- ке ки- пения	A	T°	γ _{нн- слю- де-ма}	γ _{во- здуш- ная}
	1	2	3	4	5	6
Гексан	0,1240	0,203	1,121	50	0,241	0,241
Гептан	0,1052	0,205	1,122	70	0,253	0,253
Октан	0,0940	0,230	1,193	120	0,2075	0,2070
Изогексан	0,1260	0,202	1,055	50	0,2255	0,2270
Муравьиная кислота . .	0,0492	0,146	1,2785	80	0,682	0,684
Уксусная кислота . . .	0,0983	0,202	1,8325	80	0,560	0,5595
Пропионовая кислота . .	0,0727	0,212	1,245	80	0,5445	0,5436
Иодистый этил	0,1153	0,189	1,145	50	0,444	0,445
" пропил	0,0880	0,189	1,1065	80	0,4195	0,4191
изопропил	0,0955	0,189	1,139	60	0,463	0,463
Диметилкетон	0,1400	0,210	1,1187	40	0,268	0,268
Метилэтилкетон	0,0960	0,191	1,037	60	0,2845	0,2835
Этилацетат	0,0853	0,181	0,9425	70	0,270	0,268
Пропилацетат	0,0830	0,200	1,124	80	0,3035	0,3020
Метиловый спирт	0,10375	0,171	1,5595	20 50	0,591 0,395	0,492 0,395
Этиловый спирт	0,0921	0,172	1,948	20 50	1,112 0,6975	1,180 0,699
Пропиловый спирт	0,0333	0,141	1,3237	30 70	1,7775 0,757	1,760 0,757
Изопропиловый спирт . .	0,0559	0,145	2,104	20 60	2,37 0,804	2,31 0,817
Бутиловый спирт	0,0563	0,168	2,085	110	0,4545	0,4524
Изобутиловый спирт . .	0,0964	0,194	3,405	80	0,779	0,786

Показатель A близок к единице для очень многих веществ, но принимает большее значение для жирных кислот и также для спиртов, повышаясь до 3,405 для изобутилового спирта. Все эти жидкости известны как ассоциированные, и ассоциация увеличивается с понижением температуры. Комплекс ассоциированных молекул заключает внутри себя часть пространства, прежде имевшего значение свободного пространства, так что увеличение вязкости при охлаждении больше, чем это вычисляется из изменения одного объема. Аномалии воды легко могут быть объяснены на этом основании, но они подробно будут разобраны при обсуждении поведения воды под давлением. Ниже изложена сущность собственных выводов Мак-Леода. Температурный интервал, употреблявшийся для вычисления двух постоянных x_0 и A , не установлен. В позднейшей работе Мак-Леод¹¹ перевычислил x_0 из вязкости при 0 и 10^2 ; эти числа даны в табл. 8, стр. 100. Значения свободного пространства, найденные из такого небольшого интервала температур, значительно меньше, чем приведенные в табл. 3 — для гексана и гептана, и составляют приблизительно 80% вычисленных ранее. Для метилового же спирта — только 56%. Дальнейшие затруднения возникают, если значения свободного пространства сравнить со сжимаемостью; это будет представлено в следующей главе, где зависимость вязкости от давления рассмотрена более подробно. Вычисления для такого небольшого интервала от 0 до 10^2 были произведены для того, чтобы избежать влияния ассоциации, которая не должна сильно измениться в таком небольшом промежутке; с другой стороны, малая ошибка в вязкости дает большую ошибку в x_0 . Разногласие между значениями свободного пространства, вычисленными для двух различных температурных интервалов, во всяком случае не может быть объяснено исключительно ассоциацией, так как оно значительно даже для неассоциированных жидкостей. Хотя и кажется сомнительным, что свободное пространство, вычисленное по методу Мак-Леода, действительно представляет пространство, не занятое молекулами, или, возможно, какую-либо простую функцию от него; однако очевидно, что формула (9), где x_0 определено из соответствующего интервала, представляет температурную функцию вязкости лучше, чем различные приведенные выше интерполяционные формулы. Недостаток этого метода заключается в том, что он представляет вязкость в функции только одного объема, в то время как вновь полученные данные для изменения вязкости от давления недвусмысленно показывают, что вязкость не определяется одним объемом.

Эмпирические формулы текучести

Эмпирические формулы, в которых фигурирует текучесть ($\varphi = \frac{1}{\eta}$), были предложены Бингамом¹²:

$$\varphi = \frac{c}{\varphi - at - s} \quad 10$$

и

$$t = A\varphi - \frac{B}{\varphi} + C. \quad 11$$

Коэффициенты этих двух уравнений связаны следующими соотношениями:

$$A = \frac{1}{a}, \quad B = \frac{c}{a}, \quad C = -\frac{s}{a}.$$

Для воды и других жидкостей, содержащих гидроксильную группу, это выражение недостаточно, и употреблялась формула с четырьмя постоянными:

$$t = A\varphi + \frac{B}{\varphi + D} + C. \quad 12$$

Другое уравнение с четырьмя постоянными было также предложено Бингамом¹³:

$$T = \alpha\varphi - \beta + \frac{\gamma}{\varphi} - \frac{\delta}{\varphi^2}. \quad 13$$

Эта формула, в которой T — абсолютная температура, воспроизводит результаты Торпа и Роджера для воды и октана с максимальным отклонением 0,29%, однако она менее точна, чем уравнение (12). Ввиду сравнительно простого характера кривых $\varphi - t$ для большинства жидкостей неудивительно, что они могут быть представлены уравнениями с четырьмя постоянными. Вышеприведенные формулы едва ли могут показать, что зависимость между текучестью и температурой проще, или более понятна физически, чем между вязкостью и температурой.

Соотношение Портера между температурами равной вязкости

Кривые $\eta - t$ для членов гомологических рядов показывают известную правильность, которая будет рассмотрена более подробно в главе о зависимости между химическим строением и вязкостью. Здесь же может быть изложено открытое Портером¹⁴ весьма курьез-

ное соотношение между вязкостью некоторых пар из двух жидкостей (химически совершенно несходных) при различных температурах.

Когда две жидкости исследуются в достаточно большом интервале температур, то можно обнаружить ряд температур для второй жидкости, при которых вязкость та же, что и для первой жидкости при некоторых других температурах. Положим, что температуры T_0 для основной (первой) жидкости соответствуют температурам T для второй. Тогда, если нанести график отношения $\frac{T}{T_0}$ вместе с T , в результате получится почти прямая линия. На рис. 26 (стр. 60) представлен график ртути и воды. Значения были взяты следующие

η (в сантипуазах)	T_0 (вода)	T (ртуть)	T/T_0
1,6378	$273 + 2^\circ$	$273 + 4^\circ$	1,007
1,3077	10	78	1,346
? 0,0050	20	204	1,641
0,9142	24	340	2,063

(Эти значения обозначены крестиками на кривой $\eta - t$ воды ртути, рис. 26, стр. 60.)

С точки зрения Портера этот способ подобен методу, употреблявшемуся Рамзеем и Юнгом (Ramsay and Young) для сравнения давлений паров. Они показали, что если график для $\frac{T}{T_0}$ — прямая линия, то давление паров обеих жидкостей может быть выражено

$$F(p) = A + \frac{B}{T},$$

где F — одинаковая функция для обеих жидкостей.

По аналогии

$$F(\eta) = A + \frac{B}{T}.$$

Приложимость этой формулы была установлена для крайнего случая, например для смолы, однако Портер не определяет функцию F . Портер испробовал другие пары жидкостей, например бром и воду, терпентинное масло и воду, этиловый эфир и бензол, этилацетат и бензол; результаты во всех случаях были получены те же самые, что для воды и ртути.

Он обращает особое внимание на эту пару, потому что вода — сильно ассоциированная жидкость, тогда как ртуть рассматривается как неассоциированная. В соответствии с проблемой давления паров, где отклонение от прямой обыкновенно объясняется „диссоциацией паров при нагревании“, здесь можно полагать, что это будет „молекулярная ассоциация в жидком состоянии“. Так как линия $\frac{T}{T_0}$ для воды и ртути прямая, то ясно, что степень кривизны в случае вязкости не позволяет судить об ассоциации.

Формула Бачинского *

Поскольку удельный объем есть функция температуры, здесь может быть рассмотрено интересное соотношение между вязкостью и удельным объемом, предложенное Бачинским¹⁵ и подтверждаемое значительным экспериментальным материалом.

Это замечательно простое соотношение выражается следующим образом:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\eta} = \frac{v - \omega}{c} \quad 14$$

Таким образом, если нанести удельный объем v на оси ординат, а текучесть $\frac{1}{\eta}$ на оси абсцисс, то должны получиться прямые линии.

Бачинский испробовал эту формулу для всех жидкостей, исследованных Торпом и Роджером, и получил прямые линии для всех практически нормальных, т. е. неассоциированных жидкостей. Для ассоциированных жидкостей линии показывают небольшую кривизну, которая всегда вогнута к оси текучести.

Бензол дает график слабой кривизны такого же типа, хотя он и не ассоциирован; Бачинский приписывает это тому факту, что температурный интервал, в котором производились измерения вязкости, гораздо ближе к точке замерзания у бензола ($+5,85^\circ$), чем у других жидкостей, дающих совершенно прямые линии, например: этиловый эфир (точка замерзания — $117,6^\circ$) и этилацетат (точка замерзания — $82,8^\circ$). Если высокая температура замерзания причина кривизны, то эта кривизна должна существовать также и для уксусной

* Формула А. И. Бачинского выведена из начал релаксационной гидродинамики А. С. Предводителевым (A. Predvoditelev ZS. f. Phys., В 49, Н. 3 und 4) и на основе кинетической теории М. Ф. Широковым. (Доклад на коллоквиуме И-та физики и биофизики 24 сентября 1931 г.)

(Прим. перев.)

кислоты, которая, как полагает Бачинский, ведет себя ненормально; потому что ее график есть прямая линия, хотя эта жидкость ассоциированная.

Рассматривая физическое значение постоянной ω , ее можно определить как удельный объем вещества, при котором вязкость становится бесконечно большой. Таким образом ω — „предельный объем“ а $v - \omega$ — „свободный объем“.

Бачинский определил постоянные c и ω для 66 жидкостей, исследованных Торном и Роджером, и нашел хорошее согласие (максимальная ошибка 10%) между наблюдаемыми и вычисленными значениями вязкости.

При сравнении ω с критическим объемом, определенным Юнгом для 19 жидкостей, он нашел, что отношение $\frac{\omega}{v_c}$ разнится лишь немного от среднего значения 0,307, так что ω с некоторым приближением представляет собой параметр в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Расхождение значений свободного пространства

Из уравнения (14) вытекает, что вязкость должна быть обратно пропорциональна свободному пространству ($v - \omega$). Как видно из вышеизложенного, это будет соотношение Мак-Леода при показателе $A = 1$. Интересно сравнить свободное пространство при 0° , вычисленное двумя авторами. Мак-Леод дает свободное пространство в единице объема, тогда как Бачинский для ряда жидкостей полагает удельный объем при 0° равным единице и на этом основании вычисляет ω , так что $(1 - \omega)$ представляет свободное пространство в единице объема при 0° и соответствует x_0 у Мак-Леода. Некоторая часть данных Бачинского и Мак-Леода сведена в табл. 4 (см. стр. 74).

Оба автора употребляли одни и те же данные для вязкости и термического расширения; Мак-Леод вычисляет x_0 (и x'_0) методом последовательных приближений, в то время как Бачинский находит ω графически, вычерчивая график $\frac{1}{\eta}$ и v . Разница между двумя величинами Мак-Леода значительна; и обе отличаются от свободного пространства $(1 - \omega)$; с другой стороны, показатель u свободного пространства в формуле Бачинского всегда $= 1$, Мак-Леод же находит A отличным и практически всегда большим, чем единица, для всех жидкостей в табл. 3.

4. Свободное пространство Мак-Леода при 0° , вычисленное из большого интервала температур x_0' . Свободное пространство Мак-Леода при 0° , вычисленное из интервала от 0 до $1^\circ x_0'$. Предельный объем при $0^\circ \omega$ (из таблиц Бачинского). Свободное пространство Бачинского при $0^\circ 1 - \omega$.

Вещество	x_0	ω	$1 - \omega$	x_0'
Гексан	0,1240	0,8897	0,1103	0,0979
Гептан	0,1052	0,9126	0,0874	0,0863
Октан	0,0940	0,9364	0,0636	0,0744
Иодистый этил	0,1153	0,9048	0,0952	0,0907
" пропил	0,0880	0,9233	0,0737	0,0782
Этилацетат	0,0853	0,9091	0,0909	0,0820
Пропилацетат	0,0833	0,9325	0,0675	0,0700
Толуол	—	0,9512	0,0483	0,0642
Хлороформ	—	0,8367	0,1033	0,0945
Бромистый этил	—	0,8772	0,1228	0,1080
Бром	—	0,9162	0,0833	0,0740

Два ацетата представляют особый интерес, так как график $\varphi - v$ этилацетата — очевидная прямая (см. выше), тогда как Мак-Леод находит показатель $A = 0,9425$, и обе величины x_0 и x_0' значительно меньше, чем $(1 - \omega)$; для пропилацетата $A = 1,124$, и разница свободного пространства имеет противоположный знак.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. E. Meyer, *Wied. Ann.*, 2, 387 (1877).
2. M. De Haas, *Versl. Akad. Amsterdam*, 1893—1894, p. 124.
3. L. Graetz, *Wied. Ann.*, 34, 28 (1888).
4. K. F. Slotte, *Ofvers. Finska Vet. Förhandl.*, 32, 116 (1890); 37, 11 (1894); *Beibl.*, 16, 182 (1892); 19, 547 (1895).
5. A. W. Duff, *Phys. Rev.*, 4, 404 (1897).
6. M. Brillouin, *Ann. Chim. et Phys.*, 18, 197 (1909).
7. W. H. Herschel, *J. Ind. and Eng. Chem.*, 14, 715 (1922).
8. A. Batschinski, *Beibl.*, 25, 231, 789 (1901).
9. N. E. Dorsey, *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.*, 37, 190 (1915).
10. D. B. McLeod, *Trans. Faraday Soc.*, 19, 6 (1923).
11. D. B. McLeod, *ibid.*, 21, 151 (1925).
12. F. C. Bingham, *Amer. Chem. J.*, 35, 195 (1906); 40, 277 (1910); 43, 237 (1910).
13. E. C. Bingham, *ibid.*, 40, 280 (1910).
14. A. W. Porter, *Phil. Mag.* (6), 23, 453 (1912).
15. A. Batschinski, *Zell. physik. Chem.*, 84, 643 (1913).

VI. ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

● Как уже было упомянуто, Кулон поднял вопрос, не зависит ли от давления сопротивление воды при колебаниях диска, и получил ответ, поставив два опыта — один при атмосферном давлении, а другой в вакууме: никакой разницы в декременте затухания обнаружить не удалось.

Старые работы

Опыты при высоких давлениях были впервые произведены почти одновременно Рентгеном (Röntgen)¹ и Варбургом и Саксом (Warburg and Sachs)², которые употребляли капиллярные вискозиметры, заключенные в стеклянные пьезометры. Рентген наблюдал уменьшение вязкости воды при увеличении давления, и эти результаты были подтверждены Варбургом и Саксом, которые доводили давление до 150 кг/см². В дополнение к воде они исследовали жидкую углекислоту, эфир и бензол. Вязкость этих трех жидкостей увеличивается с давлением.

Варбург и Сакс нашли, что их результаты могут быть представлены линейной формулой

$$\eta_p = \eta_0 (1 + \alpha p),$$

где η_0 и η_p соответственно коэффициенты вязкости при атмосферном давлении и при давлении p , а α — постоянная.

Если s — уменьшение объема, производимое давлением p , то

$$\eta_p = \eta_0 (1 + \beta s),$$

и постоянные α и β связаны соотношением:

$$\alpha = \beta z,$$

где z — коэффициент сжимаемости. Варбург и Сакс дают следующие значения этих постоянных:

Постоянные	Эфир	Бензол	Вода
$\alpha \times 10^4$	730	930	— 170
$Z \times 10^6$	173	91	45
β	2,5	4,2	— 3,8

Дальнейшие исследования производил Коген (Cohen)³, который изучил воду и растворы хлористого натрия четырех различных концентраций при различных температурах до 25° и давлениях до 900 *ат*. Он подтвердил прежние результаты для воды и нашел уменьшение вязкости с увеличением давления при всех температурах; при 15,4° и 900 *ат* вязкость была 0,973, если считать ее равной единице при той же температуре и атмосферном давлении.

Для растворов хлористого натрия была найдена зависимость, изменяющаяся с концентрацией; в слабых растворах вязкость, как и для воды, немного уменьшается с увеличением давления, тогда как в насыщенном растворе она увеличивается от 1 при атмосферном давлении до 1,045 при 600 *ат*.

Гаузер (Hauser)⁴ увеличил интервал температур и открыл очень интересные особенности для воды. С повышением температуры эффект давления уменьшается и около 32° совсем исчезает, так что при этой температуре вязкость остается неизменной при увеличении давления от 1 до 400 *ат*. Выше этой температуры повышение давления производит увеличение вязкости. Цифры Гаузера для процентного изменения вязкости между 1 и 400 *ат* при различных температурах следующие:

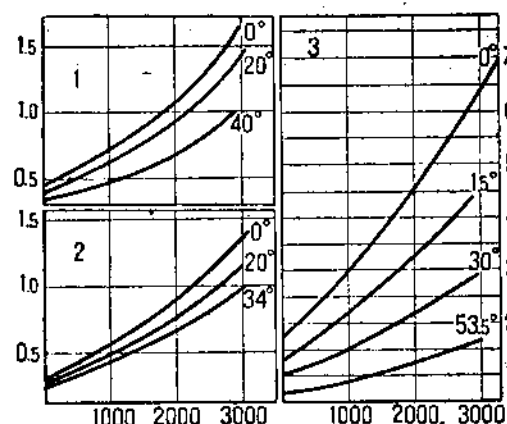
$\frac{100 (\tau_{400} - \tau_1)}{\tau_1}$	— 0,5	± 0,0	± 0,0	± 0,0	+ 0,7	+ 1,6
Температура	30,5	31,5	32,9	36,0	40,3	57,0

Далее метод капилляров был применен Фаустом (Faust)⁵, который исследовал вязкость спирта, эфира и сероуглерода при различных температурах и давлениях до 3000 *ат*. Кривые зависимости вязкости от давления, определенные для трех температур для эфира и сероуглерода и для четырех температур для спирта, представлены на рис. 27. Приблизительно до 1500 *ат* вязкость возрастает с давлением почти линейно, но более быстро при высоких давлениях. $\frac{\partial \eta}{\partial p}$ при по-

стоянной температуре имеет наибольшее значение для спирта и наименьшее для сероуглерода. Влияние давления на вязкость эфира мало изменяется с увеличением температуры; давление, при котором η удваивается по отношению к значению при атмосферном давлении, практически остается постоянным. У спирта, наоборот, температура заметно уменьшает эффект давления: в то время как при 0° давление в 900 ат

удваивает вязкость, при $53,5^\circ$ необходимо давление в 2200 ат, чтобы произвести такое увеличение вязкости.

При проведении линий, параллельных оси p на рис. 27, можно получить на кривых соответственно равные значения η для различных пар давлений и температур. Если сравнить объемы [взятые из данных Амага (Amagat)], соответствующие



27. Кривые зависимости вязкости от давления по Фаусту.

1 — сероуглерод, 2 — этиловый эфир, 3 — этиловый спирт. Абсциссы — кг/см², ординаты — сантипуазы.

этим значения p и t , они будут приблизительно постоянны для эфира и сероуглерода; для спирта это простое соотношение не выполняется, а объемы при равных η заметно уменьшаются с температурой. Фауст полагает, что спирт сильно ассоциирован, но заключает, что вязкость для нормальных жидкостей является приблизительно линейной функцией объема и постоянна, если остается постоянным объем.

В области высоких давлений, при постоянном давлении, вязкость — также приблизительно линейная функция температуры. Поверхность, которая соответствует функции (η, p, t) , представляет собой плоскость.

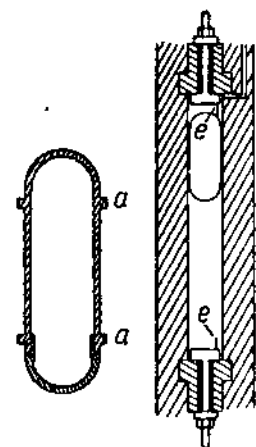
Работы Бриджмена

Из работ Бриджмена (Bridgman) ⁶ вытекает, что это простое соотношение не удовлетворяет расширенному интервалу давления и температуры и что вязкость не является функцией только одного объема. Его исследования превосходят все предыдущие работы пред-

лами и полнотой, так как он определил вязкость 43 жидкостей при двух температурах, 30 и 75°, и давлениях до 12 000 ат.

Основания метода Бриджмена следующие: груз в виде полого стального цилиндра с полусферическими концами (рис. 28) падал в стальной трубке внутреннего диаметра около 6 мм.

Этот груз был сделан из двух частей, и его можно было нагружать золотом или вольфрамом; кольцообразное пространство между ним и цилиндром было 0,0125 см (для воды) до 0,075 см (для глицерина). Три небольших выступа в *a, a* служили для того, чтобы груз падал центрально, и для электрического контакта со стенками трубки. Контур замкнут, когда груз касается одного из электродов *e, e*, изолированных от внешней трубки.



28. Прибор Бриджмена для измерения вязкости при высоких давлениях

Для какого-либо кольцообразного пространства определенной ширины время падения груза пропорционально вязкости. Трубка могла вращаться под давлением на 180° вокруг горизонтальной оси, вследствие чего груз падал; ток, проходящий через груз, который замыкался нижним электродом, прерывался и замыкался вновь, когда груз достигал другого электрода.

Через соответственное реле ток замыкал электрические часы, которые позволяли измерять время падения с ошибкой, не превосходящей $\frac{1}{120}$ секунды. Здесь требуются две

поправки: груз начинал двигаться, прежде чем цилиндр становился вертикально, и проходил

некоторое расстояние, прежде чем скорость становилась постоянной. Дальнейшая поправка должна быть сделана на пловучесть груза, ввиду изменения плотности жидкости от сжатия. Для подробного рассмотрения этих поправок, так же как и конструкции всего прибора, читатель может обратиться к оригиналу.

Для жидкостей, исследования которых могли быть сделаны до 12 000 кг/см², наблюдения производились при 0, 100, 500, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000, 10 000 и 12 000 кг/см² при 30°. Затем температура повышалась до 75° и процедура повторялась в обратном порядке; если точка кипения жидкости лежала выше 75°, наблюдения продолжались до атмосферного давления; если ни-

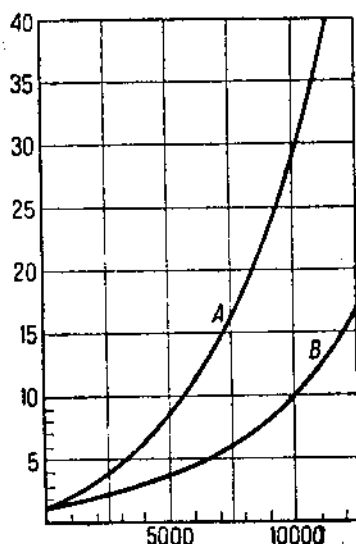
же, последнее наблюдение делалось при соответствующем давлении.

Для проверки основного предположения, что время падения пропорционально вязкости, измерения были произведены для ряда жидкостей известной вязкости. Если это предположение правильно, то отношение между промежутками времени падения должно быть одно и то же, что и для соответствующих вязкостей, и это было подтверждено с достаточной точностью. При всех исследованиях были конечно сделаны определения

относительной вязкости; вязкость каждой жидкости при 30° и при атмосферном давлении принималась за единицу при всех дальнейших исследованиях этой жидкости.

В табл. 5 сведены результаты для тридцати жидкостей. Поведение воды снова было найдено аномальным и будет рассмотрено ниже. „Общий характер результатов“ лучше всего изложить собственными словами автора.

„С качественной стороны зависимость всех жидкостей, исследованных здесь, за исключением воды, одинакова, хотя и имеет весьма значительную количественную разницу. Вязкость увеличивается с давлением весьма быстро, так что если начертить график вязкость — давление, то получится кривая весьма большой кривизны. Это не обычно; в большинстве случаев (для других физических свойств) влияние давления при высоких давлениях относительно уменьшается. На рис. 29 нанесена вязкость в зависимости от давления при 30° для сероуглерода и эфира — двух веществ со сравнительно небольшим эффектом давления. Видно, что вначале до 2000—3000 ат соотношение между вязкостью и давлением почти линейное, но выше отклонение от прямой велико. Если же нанести $\lg \eta$ вместе с p , то кривая получается обыкновенно вогнутой к оси давлений. Кривизна больше при малом давлении; выше 2000 или 3000 ат линия приблизительно прямая или даже в некоторых случаях имеет обратную кривизну



29. Кривые зависимости вязкости от давления по Бриджмену.

A — этиловый эфир, B — сероуглерод. Ординаты — η, η_0 , абсциссы — кг/см².

5. Изменение вязкости в зависимости от давления
(Б р и л ж м е н)

Вещество	Давление в кг/см ²				
	1	100	400	800	1200
Метиловый спирт $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,167	0,471	0,750	0,998
η_{30}/η_{75}	1,739	1,933	0,208	0,448	0,655
	1,702	1,714	1,832	2,004	2,203
Этиловый спирт $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,200	0,617	1,023	1,390
η_{30}/η_{75}	1,657	1,873	0,789	0,634	0,919
	2,203	2,123	2,123	2,443	2,958
Пропиловый спирт норм. $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,283	0,836	1,402	1,915
η_{30}/η_{75}	1,598	1,880	0,363	0,827	1,223
	2,523	2,529	2,938	3,758	4,920
Бутиловый спирт норм. $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,321	0,934	1,609	2,208
η_{30}/η_{75}	1,543	1,867	0,312	0,941	1,396
	2,845	2,858	3,343	4,679	6,518
Амиловый спирт норм. $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,341	1,060	1,811	2,495
η_{30}/η_{75}	1,540	1,871	0,466	1,049	1,562
	2,884	2,951	3,926	5,781	8,570
Изопропил. спирт $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,343	0,982	1,640	2,311
η_{30}/η_{75}	1,505	1,851	0,425	0,957	1,424
	3,141	3,120	3,624	4,814	7,748
Изобутилов. спирт $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,388	1,203	2,075	2,893
η_{30}/η_{75}	1,444	1,824	0,483	1,158	1,747
	3,597	3,634	5,183	8,260	14,16
Изоамилов. спирт $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,386	1,185	2,069	2,952
η_{30}/η_{75}	1,424	1,787	0,492	1,163	1,780
	3,805	4,012	4,970	8,042	15,76
Пентан нормальн. $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,315	0,847	1,360	1,846
η_{30}/η_{75}	1,811	0,163	0,676	1,119	1,493
	1,545	1,419	1,483	1,742	2,054
Гексан нормальн. $\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000	0,332	0,514	1,803	—
η_{30}/η_{75}	1,803	0,171	0,701	1,198	1,646
	1,574	1,449	1,633	2,070	—

Вещество		Давление в кг/см²					
		1	100	400	800	12 000	
Октан нормальн.	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	0,000	0,327	1,088	—	—
			1,810	0,153	0,763	1,363	—
			1,549	1,493	2,113	—	—
Изопентан	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	0,000	0,344	0,894	1,431	1,947
			1,821	0,193	0,715	1,179	1,586
			1,510	1,416	1,510	1,786	2,296
Хлористый этил	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	1,000	0,242	0,649	1,008	1,323
			1,850	0,131	0,514	0,834	1,111
			1,413	1,291	1,365	1,493	1,633
Иодистый этил	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	0,000	0,218	0,656	1,108	1,549
			1,837	0,057	0,467	0,851	1,200
			1,455	1,455	1,545	1,795	2,234
Ацетон	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	0,000	0,226	0,635	0,987	—
			1,835	0,113	0,445	0,762	1,031
			1,274	1,297	1,445	1,679	—
Глицерин	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	0,000	0,260	0,936	1,741	—
			2,810	1,023	1,529	0,591	0,628
			15,49	17,26	25,53	44,36	—
Четыреххлор. углер.	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	0,000	0,351	—	—	—
			1,760	0,100	0,542	—	—
			1,738	1,782	—	—	—
Сероуглерод	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	0,000	0,160	0,509	0,840	1,189
			1,85	0,051	0,372	0,671	0,945
			1,334	1,285	1,371	1,476	1,750
Этиловый эфир	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	0,000	0,324	0,792	1,261	1,670
			1,878	0,149	0,601	0,986	1,311
			1,324	1,496	1,552	1,884	2,236
Хлороформ	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right.$	η_{30}/η_{75}	0,000	0,211	0,660	—	—
			1,858	0,094	0,480	0,914	—
			1,387	1,309	1,514	—	—

Вещество		Давление в кг/см ²				
		1	1000	4000	8 00	12 000
Бензол	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000 1,765	0,347 0,081	— 0,498 (3 000)	—	—
	η_{30}/η_{75}	1,718	1,845	—	—	—
Хлорбензол	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000 1,514	0,253 0,053	0,867 0,563	— 1,146	—
	η_{30}/η_{75}	1,535	1,585	2,014	—	—
Бромбензол	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000 1,801	0,262 0,044	0,897 0,558	— 1,029 (7 000)	—
	η_{30}/η_{75}	1,581	1,652	2,183	—	—
Анилин	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000 1,551	0,376 1,897	— 0,560	—	—
	η_{30}/η_{75}	2,812	3,381	—	—	—
Толуол	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000 1,791	0,274 0,065	0,837 0,597	1,693 1,186	— 1,832
	η_{30}/η_{75}	1,600	1,618	1,995	3,258	—
o — ксилол	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000 1,767	0,311 0,057	— 0,689	—	—
	η_{30}/η_{75}	1,710	1,795	—	—	—
m — ксилол	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 77^\circ \end{cases}$	0,000 1,799	0,290 0,079	0,96 0,637	— 1,333	—
	η_{30}/η_{75}	1,539	1,623	2,138	—	—
p — ксилол	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000 1,797	— 0,092	—	—	—
	η_{30}/η_{75}	1,596	—	—	—	—
Эugenol	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000 1,429	0,541 1,810	2,273 0,805	— 2,343	—
	η_{30}/η_{75}	3,724	5,383	29,38	—	—
Петролейный эфир	$\lg \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	0,000 —	0,30 —	0,93 0,56	1,59, 1,06	2,18 1,49
	η_{30}/η_{75}	—	—	2,34	3,39	4,90

Это показывает, что выше 3000 кг вязкость возрастает приблизительно, геометрически, тогда как давление увеличивается арифметически⁴. (17 жидкостей показывают обратную кривизну.)

Температурный коэффициент вязкости представлен в табл. 5

в виде $\frac{\eta_{30}}{\eta_{175}}$. Здесь также эффект ненормальный: большею частью

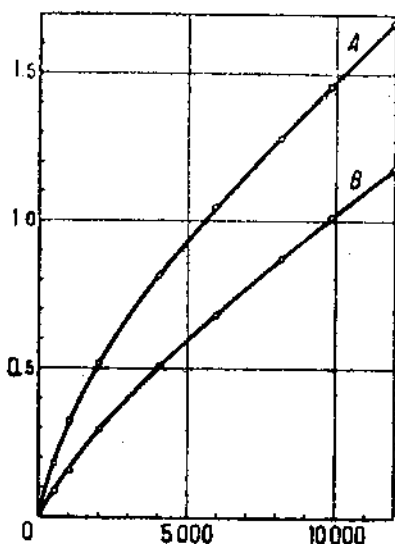
температурный эффект становится меньше при высоких давлениях, как и можно было ожидать в случае, если изменение структуры, производимое влиянием температуры, становится меньше под более

высоким давлением. Здесь однако относительное изменение вязкости с температурой становится значительно больше при высоких давлени-

ях; отношение $\frac{\eta_{30}}{\eta_{175}}$ изменяется при 12 000 атм более чем в 4 раза.

Помимо этого качественного сходства разные вещества показывают весьма различное количественное поведение. Действительно, вязкость — единственное в своем роде свойство в отношении величины эффекта давления, а также изменения его от вещества к веществу.

Например сжимаемость при атмосферном давлении отличается не больше, чем в 4—5 раз для жидкостей, исследованных здесь; при давлении в 12 000 атм сжимаемость некоторых веществ менее нормальной величины в 15 раз. Термическое расширение для этих жидкостей изменяется в 2—3 раза при 12 000 кг/см², и удельные теплоемкость и теплопроводность изменяются не больше. За исключением воды, наименьшее влияние давления на вязкость найдено для метилового спирта, у которого вязкость увеличивается в 10 раз под давлением 12 000 кг/см², а наибольшее увеличение вязкости для эугенола найдено порядка 10⁷ (получено из линейной экстраполяции, которая дает слишком малое значение).



30. Кривые зависимости $\lg(\eta/\eta_0)$ от давления по Бриджмену.

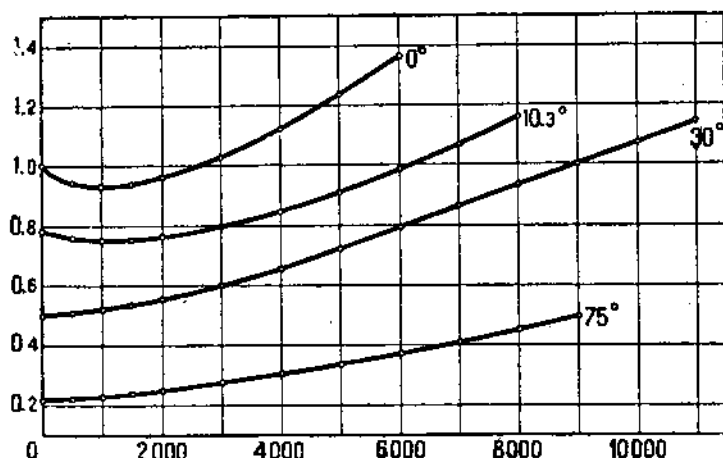
A — этиловый эфир, B — сероуглерод.

Рис. 30, представляющий зависимость $\lg \frac{\eta}{\eta_0}$ от давления для эфира и сероуглерода при 30°, показывает быстрое возрастание

кривой с увеличением давления. На рис. 33 (стр. 89) ординаты выражают относительные вязкости (вязкость при 30° и атмосферном давлении принята за единицу, сероуглерода при 30 и 75°), в то время как абсциссы выражают объемы; объем при атмосферном давлении и 0° принят за единицу. Из этого графика очевидно, что вязкость при равных объемах не равна, так что вязкость является функцией не только объема, как это предполагал Фауст. Это важное обстоятельство будет подробно рассмотрено на стр. 89.

Аномалия воды

Аномальное поведение воды, обнаруженное Гаузером при сравнительно низких давлениях, было подтверждено Бриджменом. „Поведение



31. Кривые зависимости относительной вязкости от давления для воды при четырех различных температурах по Бриджмену.

ние воды совсем иное, чем у других жидкостей. Предыдущие исследования были сделаны Гаузером до 400 кг/см^2 . Он нашел, что ниже 30° вязкость уменьшается с увеличением давления, а выше увеличивается. При более высоких давлениях мы нашли минимум вязкости при 0 и 10° при давлении приблизительно в 1000 кг , причем минимум менее резко выражен при 10° , чем при 0° .

При 30 и 75° получается регулярное увеличение вязкости на всем интервале. (Цифровые данные при 75° имеют небольшой вес, так как здесь получается большая экспериментальная погрешность вследствие электропроводности воды.) Естественно приписать аномальное поведение воды влиянию ассоциации; при низких температурах и да-

влениях молекулы воды ассоциированы в большие агрегаты, и вязкость ее велика; однако, когда давление увеличивается, ассоциация уменьшается; вследствие этого вязкость понижается настолько, что не может быть компенсирована нормальным увеличением вязкости под давлением. При более высоких давлениях влияние ассоциации сводится на-нет, и поведение становится нормальным.

Рис. 31 представляет вязкость воды при 0, 10, 30 и 75°, нанесенную в зависимости от давления, и иллюстрирует описанное ненормальное поведение.

Приложение формулы Мак-Леода и Бачинского к данным Бриджмена

Так как данные о влиянии давления на вязкость до исследований Бриджмена были ограничены, то для них нет эмпирических уравнений. Однако формула Бачинского (стр. 72) содержит удельный объем, и поэтому можно попробовать приложить ее к данным Бриджмена. Достаточно определить одну постоянную c ; если даны две пары значений v и η , то мы имеем:

$$c = \frac{(v_1 - v_2) \eta_1 \eta_2}{\eta_2 - \eta_1}$$

Данные Бриджмена для этилового эфира при 30° следующие:

v_1 (атмосферное давление)	$= 1,0492$	$\eta_1 = 1,000$
v_2 (4000 кг/см ²)	$= 0,8318$	$\eta_2 = 6,195$
v_3 (8000 кг/см ²)	$= 0,7675$	$\eta_3 = 18,24$

Вычисленное из $v_1 \eta_1, v_2 \eta_2, c = 0,2592$.

Вычисленное из $v_1 \eta_1, v_3 \eta_3, c = 0,2980$.

Таким образом формула не удовлетворяется даже приблизительно. В уже цитированной работе (стр. 66) Мак-Леод попытался найти выражение для изменения вязкости с давлением в зависимости от свободного пространства; только одни данные Фауста, покрывающие наибольший интервал, были пригодны. Если сделать предположение, что все уменьшение объема под давлением происходит за счет свободного пространства, то вычисленные величины получаются слишком малыми. Следовательно надо предположить, что происходит также сжатие самих молекул, и далее, если положить, что это сжатие пропорционально давлению, то можно вывести простое соотношение для величины свободного пространства при различных давлениях. Если S представляет собою полное сжатие под да-

лением P , то сжатие свободного пространства будет $C - BP$, где B — постоянная для данной жидкости. Если x_0 свободное пространство при 0° и атмосферном давлении, свободное пространство при температуре t и давлении P будет:

$$x_{pt} = (x_0 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3) - (C - BP).$$

Мак-Леод приложил эту формулу к данным Фауста для сероуглерода при 0° , 20° и 40° и при давлении до 3000 кг/см^2 и нашел хорошее согласие. Он определил следующие постоянные для этой жидкости:

$$\alpha = 0,0,11398, \beta = 0,0,1137, \gamma = 0,0,1912, \\ x_0 = 0,1300, B = 0,0,96,!$$

Вязкость вычислялась в предположении (стр. 66), что показатель $A = 1$, так что $\eta_0 x_0 = \eta_p x_p$.

Интересно приложить вычисления Мак-Леода к большому интервалу давлений, измеренному Бриджменом. Цифры для CS_2 при 30° следующие:

Объем при атмосферном давлении	$v_0 = 1,0357$
Объем при $12\,000 \text{ кг/см}^2$	$v_p = 0,7658$
Полное сжатие	$C = 0,2699$

Отсюда получается значение $0,0113$ для свободного пространства при 30° и при давлении $12\,000 \text{ ат}$ и относительная вязкость (η при 30° и атмосферном давлении принята за единицу) $\eta_p = 14,69$, тогда как Бриджмен нашел экспериментально $15,40$. Ввиду того, что постоянная B определена для сравнительно небольшого интервала $3\,000 \text{ кг/см}^2$ согласие несомненно удовлетворительно.

Мак-Леод считает, что подобный расчет для эфира также воспроизводит удовлетворительно результаты Фауста. Он дает следующие постоянные для этой жидкости:

$$\alpha = 0,0,115056, \beta = 0,0,1116, \gamma = 0,0,1745, \\ x_0 = 0,1400, B = 0,0,175.$$

Данные Бриджмена для эфира при 30° следующие:

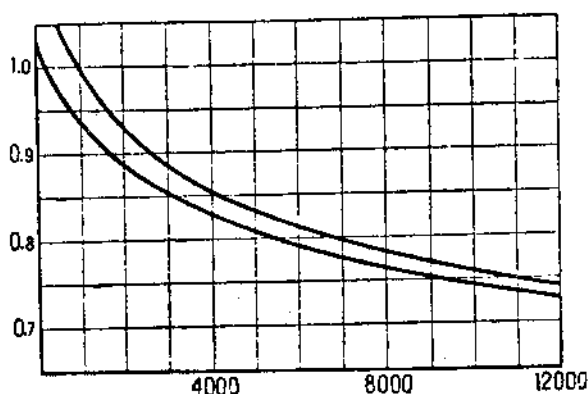
Объем при атмосферном давлении	$v_0 = 1,0492$
Объем при $12\,000 \text{ кг/см}^2$	$v_p = 0,7237$
Полное сжатие	$C = 0,3255$

Это дает значение $0,0610$ для свободного пространства при 30° и $12\,000 \text{ кг/см}^2$ и относительную вязкость $\eta_p = 2,894$, тогда как величина, найденная Бриджменом, $46,78$. Таким образом способ расчета оказывается совершенно ошибочным. Доказательством ошибоч-

ности может служить также курьезное разногласие в цифрах для сжатия свободного пространства $C - BP$, вычисленных из данных Бриджмена для C и значения Мак-Леода для B . Цифры следующие:

Давление кг/см^2	200	400	800	1200
C	0,1512	0,2174	0,2817	0,3255
$C - BP$	0,1162	0,1471	0,1417	0,1155

Сжатие свободного пространства происходит через максимум при давлении 4000 кг/см^2 и затем уменьшается. Ясно, что это невозможное сжатие свободного пространства должно непрерывно увеличиваться, как на самом деле это и есть для сероуглерода. Таким образом



32. Кривые зависимости объема от давления для этилового эфира при 30 и 70° по Бриджмену. Объем при 0° и давлении 1 кг/см^2 принят за единицу.

ясно, что разногласие это не может быть объяснено только тем обстоятельством, что постоянная B определена для слишком малого интервала, но какие-то недостатки заключаются в методе. Уравнение (1) для свободного пространства при температуре t и давлении P содержит в себе предположение, что часть сжатия при всех давлениях происходит за счет сжимаемости молекул. Это предположение возможно и правильно, однако также кажется правдоподобным, что сжатие молекул начинается только тогда, когда уже произошло определенное уменьшение свободного пространства.

Кривые $P - v$ не дают определенного ответа на этот вопрос, так как на них нет резкого изменения кривизны, хотя $\frac{dv}{dp}$ заметно уменьшается с увеличением давления. Типичная кривая эфира приведена на рис. 32.

Ввиду ошибочности формулы, предполагающей простое соотношение между вязкостью и свободным пространством, интересно сравнить последние вычисления Мак-Леода с объемами при различных давлениях, определенными Бриджменом. В табл. 6 в первом столбце дано свободное пространство Мак-Леода при 0° и атмосферном давлении, тогда как в следующих столбцах приведены данные Бриджмена для объема, занимаемого жидкостью при 20° и различных давлениях; объем при 0° и атмосферном давлении принят за единицу.

6. Сравнение свободного пространства при 0° (λ_0) с уменьшением объема под давлением

(Мак-Леод и Бриджмен)

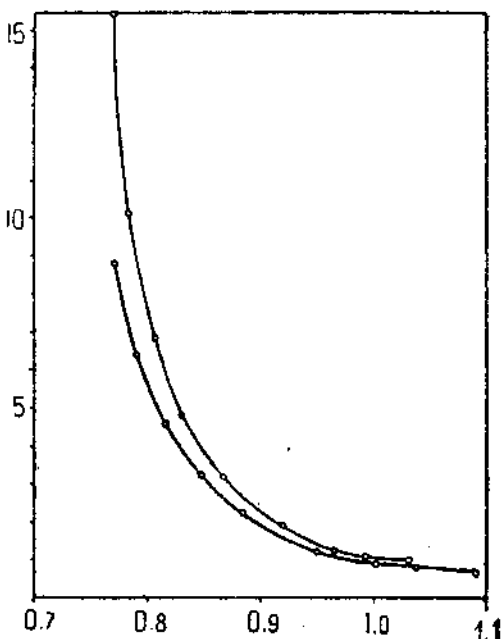
Вещество	λ_0	Объем при давлении	
		4000	12 000 кг/см ²
Иодистый этил	0,1153	0,8583	0,7588
Диметилкетон	0,1430	0,8532	—
Метиловый спирт	0,1037	0,8551	0,7559
Этиловый спирт	0,09215	0,8545	0,7521
Пропиловый спирт	0,0333	0,8700	0,7840
Изобутиловый спирт	0,0645	0,8601	0,76 2
Ртуть (22°)	0,0443	0,9803	0,96596

При рассмотрении этих цифр обнаруживается весьма резкое расхождение. За исключением ртути, уменьшение объема при 4000 кг/см² составляет около 14% для всех жидкостей (13% для пропилового спирта) и уже превосходит свободное пространство, которое варьирует от 14,3% (диметилкетон) до 3,3% (пропиловый спирт). При 12 000 кг/см² объем всех жидкостей уменьшается приблизительно на 24% (22% для пропилового спирта), так что превышает величину свободного пространства при 0° и атмосферном давлении приблизительно на 10%, что соответствует действительному сжатию молекул.

Всего более удивительны цифры для пропилового спирта, особенно если их сравнивать с данными для ртути. Свободное пространство пропилового спирта составляет 3,33%, т. е. всего лишь немного более одной трети от ближайшего гомолога, этилового спирта, и

даже меньше, чем у ртути, где оно составляет 4,43%. Однако сжимаемость пропилового спирта только немного менее, чем у других спиртов: уменьшение объема при 12 000 кг/см² составляет около 21,6%, так что уменьшение пространства, занимаемого самими молекулами, достигает приблизительно 18,27% и в 55 раз превышает свободное пространство. С другой стороны, в то время как свободное пространство ртути (вычисленное из ρ и η при 0 и 100°) при 0° составляет 4,43%, уменьшение объема при 12 000 кг/см² достигает

всего лишь 3,41%, и таким образом почти четвертая часть свободного пространства остается еще не занятой. Бриджмен обсуждает вопрос: каким образом сжимаемость может быть связана со свободным пространством: „У всех обыкновенных жидкостей сжимаемость уменьшается с увеличением давления, причем уменьшается больше, чем объем. При повышении температуры также происходит уменьшение сжимаемости. Математически это эквивалентно тому, что термическое расширение уменьшается с увеличением температуры. Это нормальное поведение мы и ожидали, когда рассматривали жидкость, как состоящую из ядер с более или менее изменяющимся объемом, отделенных пространством, которое может изменяться от давления и температуры“... „Хотя мы предполагаем, что молекулы сжимаемы, однако нет нужды принимать, что действительное изменение величины молекул под давлением будет главным фактором в изменении всего объема вещества под давлением. Фактически более вероятно, что большая часть всего изменения объема приходится на уменьшение свободного пространства между молекулами“.



33. Кривые зависимости вязкости от объема для сероуглерода при 30 и 75° по Бриджмену. Абсцисса — объем, ордината — η/η_0 .

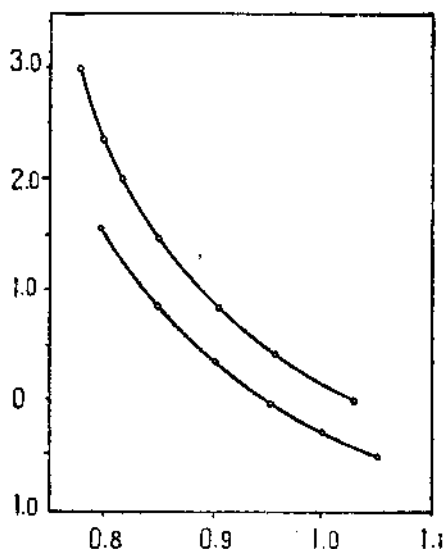
Этот нормальный вид поведения мы и ожидали, когда рассматривали жидкость, как состоящую из ядер с более или менее изменяющимся объемом, отделенных пространством, которое может изменяться от давления и температуры“... „Хотя мы предполагаем, что молекулы сжимаемы, однако нет нужды принимать, что действительное изменение величины молекул под давлением будет главным фактором в изменении всего объема вещества под давлением. Фактически более вероятно, что большая часть всего изменения объема приходится на уменьшение свободного пространства между молекулами“.

Тогда как Бачинский и Мак-Леод пытались установить рациональную связь только между вязкостью и объемом, необходимо обратить внимание на встречающиеся затруднения, тем более, что результаты Бриджмена показывают вполне ясно, что вязкость, во всяком случае при высоких давлениях, не может быть функцией только объема. На рис. 33 нанесены вязкость и объем сероуглерода при 30 и 75°; при равных объемах она при высокой температуре всегда меньше. На рис. 34, где в виде ординат нанесен логарифм вязкости амилового спирта, а абсциссы выражают

объемы, еще более резко виден эффект температуры при равных объемах.

Таким образом предположение, что вязкость уменьшается с повышением температуры больше, чем увеличивается объем (или свободное пространство), не оправдывается. Несмотря на это, при атмосферном давлении большая часть температурного эффекта вероятно может быть объяснена термическим расширением.

Бриджмен подчеркивает это заключение: „Немногочисленные теоретические работы по вязкости жидкостей придают особое значение со-



34. Кривые зависимости $\lg(\eta/\eta_0)$ от объема для амилового спирта при 30 и 75° по Бриджмену.

отношению между вязкостью и объемом. Фауст из своих измерений вывел заключение, что при высоких давлениях вязкость становится функцией только одного объема, так что при данном объеме она постоянна независимо от температуры (при различных давлениях). Это соотношение он установил для сероуглерода и эфира в интервале давлений до 3000 ат; однако он нашел, что для этилового спирта оно не удовлетворяется. Новые данные показывают, что при высоких давлениях вязкость всех жидкостей на самом деле очень далека от линейной функции объема при определенной температуре. Во всяком случае она не может быть функцией только одного объема*. Главная проблема, которую теория вязкости жид-

кости должна разрешить, это — объяснение влияния температуры при постоянном объеме. Несколько попыток построения таких теорий были сделаны Бриджменом, но цифровые результаты совершенно не согласны с данными опыта.

Теория, которая качественно объясняет уменьшение вязкости с повышением температуры при постоянном объеме, недавно была предложена Андраде (Andrade)⁷; однако обсуждение ее не входит в задачу этой книги.

Эффект давления и структура молекул

Уже упоминалась большая разница между величиной эффекта давления у разных жидкостей. Бриджмен выводит следующее заключение из своих результатов: „В общем наибольший эффект давления показывают те вещества, у которых наиболее сложные молекулы. Это весьма ясно видно в ряду спиртов или у различных производных бензола; относительное влияние давления тем больше, чем сложнее группа, замещающая водород. Весьма заметно влияние структуры у изосоединений, дающих больший эффект, чем нормальные соединения, как это можно наблюдать у трех ксилолов. Тяжелые атомы, заключенные в молекулах, производят в общем наибольший эффект давления, как это видно в ряду хлористый этил, бромистый этил и иодистый этил или у хлорбензола и бромбензола“.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Röntgen, *Wied. Ann.*, 22, 510 (1884).
 2. E. Warburg and J. Sachs, *ibid.*, 22, 513 (1884).
 3. R. Cohen, *ibid.*, 45, 466 (1892).
 4. L. Hauser, *Drude's Ann.*, 5, 597 (1901).
 5. O. Faust, *Zelt. Physik. Chem.*, 86, 4.9 (1914).
 6. P. W. Bridgman, *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 11, 603 (1925).
 7. E. N. Da C. Andrade, *Engineering*, 124, 432 (1927).
-

VII. ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА

Томас Грэм (Thomas Graham)¹ в своей статье, напечатанной в 1863 г., высказывает следующее замечание:

„При дальнейшем изучении рассматриваемого свойства самым интересным вопросом может оказаться исследование вязкости гомологов“¹. К этому времени он сам уже измерил время потока в капиллярах для нескольких спиртов, эфиров и жирных кислот и высказал предположение о наличии регулярного увеличения вязкости с повышением места в гомологическом ряду, параллельного с повышением температуры кипения, недавно обнаруженным Коплом (Copp).

Первое пространное исследование, имеющее целью сравнение коэффициентов внутреннего трения членов гомологического ряда, было предпринято Рельстабом (Relstab)². Автору не удалось ознакомиться с оригинальной статьей, которая однако цитируется Пшибрамом (Přibram) и Хандлем (Handl) (см. ниже). Рельстаб считал, что правильный базис сравнения заключается в измерении времени потока в капилляре не для одинаковых объемов, а для эквивалентных весов, т. е. для объемов, содержащих равное количество молекул. Кроме того он считал необходимым производить измерения при соответствующих температурах, каковыми он считал температуры одинаковых давлений паров; данные для этих давлений он почерпнул из измерений Ландольта, произведенных приблизительно в то же время. Результаты, полученные Рельстабом и подтвержденные качественно дальнейшими исследователями, сводятся к следующему: время потока возрастает с повышением температуры для всех жидкостей; оно возрастает с каждым приращением CH_2 во всяком гомологическом ряду и не одинаково для метамеров.

Семь лет спустя Геру (Guerout)³ исследовал целый ряд органических жидкостей методом Пуазейля; напечатанный им краткий доклад не дает подробного описания прибора. Гери нашел, что время потока возрастает с повышением места спирта в гомологическом ряду.

но не регулярно. Он отмечает сильное увеличение вязкости этилового спирта по сравнению с метиловым, а также отсутствие параллелизма между вязкостью и плотностью.

В своих трех последовательных статьях Пшибрам и Хандль ⁴ приводят результаты измерений для весьма большого количества органических соединений. Эти результаты представлены как время потока в капилляре для равных объемов и для эквивалентных весов, а также в виде относительных вязкостей. Они в значительной мере подтверждают выводы Рельстаба: не считая первых членов, увеличение вязкости последовательных членов гомологического ряда грубо пропорционально приращению CH_2 ; замещение водорода галогеном или NO_2 увеличивает вязкость (хотя Пшибрам и Хандль склоняются к мнению, что влияние NO_2 гораздо глубже, чем было бы вследствие простой замены); кроме того эти авторы в первый раз указывают, что нормальные сложные эфиры более вязки, чем изосоединения, причем это одинаково справедливо, является ли нормальным радикалом алкогольный радикал или кислотный радикал; и наконец, что спирты обладают большей вязкостью, чем соответствующие кетоны.

Гартенмейстер (Gartenmeister) ⁵ определил абсолютную вязкость не менее 12 углеводов и их хлоропроизводных, 10 спиртов, 15 кислот, 16 эфиров, 12 кетонов и 63 сложных эфиров, тщательно очищенных. Из этих данных он выводит следующие соотношения между молекулярным весом M и коэффициентом внутреннего трения: 1) $\frac{\eta}{M} = \text{const}$ в пределах экспериментальных ошибок для соединений с одинаковым числом углеродных атомов и за несколькими исключениями при всех температурах. Это справедливо например для хлористого, бромистого и иодистого пропила и аллила, соответственно; 2) $\frac{\eta}{M^2} = \text{const}$ при всех температурах для всех рядов, в которых последовательные члены отличаются на группу CH_2 .

Гартенмейстер подчеркивает, что $\frac{\eta}{M^2}$ „не является константой в математическом смысле, а лишь в физико-химическом“; ее колебания достаточно хорошо иллюстрируются следующим примером:

Постоянная Гартенмейстера	Пентан	Гексан	Гептан	Октан	(все при 0°)
$(\eta \times 10^7)/M^2 = \dots\dots\dots$	51,5	53,6	51,9	54,1	—

Кроме того он обращает внимание на большое увеличение вязкости, обуславливаемое присоединением OH, и приводит в качестве примера пропиловый спирт, пропиленгликоль и глицерин.

Постоянная Гартенмейстера	C_3H_7OH	$C_3H_7(OH)_2$	$C_3H_7(OH)_3$
$(\eta \times 10^3)/M^2 - \dots\dots\dots$	63	79	100

Работа Торпа и Роджера

Ни Шишбам и Хандль, ни Гартенмейстер не сделали попытки найти „молекулярные“ или „атомные“ значения вязкости, т. е. такие, сумма которых давала бы вязкость соединения; они подвергают сомнению возможность такого подхода. Эти попытки в первый раз были сделаны Торпом и Роджером⁶, прибор которых был уже описан на стр. 37. Вязкость значительного числа весьма тщательно очищенных жидкостей, исследованных ими, приведена в табл. 1, стр. 62. Экспериментальные кривые, выражающие температурную зависимость вязкости, приведены в весьма большом масштабе, и авторы вполне оценивают трудность сравнения вязкости членов гомологического ряда, т. е. рационального выбора температуры сравнения. Торп и Роджер сравнивали вязкость при температурах кипения, а также при температурах одинакового наклона, т. е. таких, при которых $\frac{d\eta}{dt}$ имеет одинаковое значение. При сравнении этих температур для последовательных членов гомологического ряда оказывается, что они весьма регулярно возрастают с каждым приращением CH_2 . Далее, они нашли, что если имеются вязкости η_1 и η_2 при температурах t_1 и t_2 , соответствующие двум произвольно выбранным значениям $\frac{d\eta}{dt}$, то отношение $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ почти постоянно, ($\approx 2,03$) для 33 жидкостей, когда температуры t_1 и t_2 соответствуют значениям $\frac{d\eta}{dt} = 0,04937$ и $0,04323$. Это обстоятельство навело их на мысль, что соответствующими в отношении вязкости температурами являются температуры одинаковых значений $\frac{d\eta}{dt}$.

Сравнение при температурах одинакового наклона подтверждает вышеприведенные результаты: вязкость членов гомологического ряда возрастает с каждым приращением CH_2 , но с увеличением молеку-

лярного веса возрастание вязкости замедляется. Спирты и кислоты ведут себя аналогично. Изосоединения имеют меньшую вязкость, чем соответствующие нормальные соединения. Ассоциированные жидкости имеют значительно большие температурные коэффициенты вязкости, чем неассоциированные, причем первые два или три члена гомологического ряда обнаруживают аномалии, так же как и в отношении других физических свойств. Аномалия наиболее резко выражена в ряде жирных кислот. Здесь муравьиная и уксусная кислоты более вязки, чем пропионовая, при всех температурах до 100°. Торп и Роджер сделали попытку найти более определенные количественные соотношения, вводя функции молекулярного объема.

Если обозначить молекулярный объем через V , то $V^{\frac{2}{3}}$ будет „молекулярной поверхностью“, а произведение $\eta V^{\frac{2}{3}}$ — силой на молекулярную поверхность, потребной для поддержания градиента скорости, равного единице, т. е. „молекулярной вязкостью“. $V^{\frac{1}{3}}$ есть длина, на которой укладывается одинаковое число молекул для разных веществ, а произведение $\eta V^{\frac{2}{3}} \times V^{\frac{1}{3}} = \eta V$ представляет собой работу, затрачиваемую при продвижении „молекулярной поверхности“ на „молекулярную длину“ при поддержании градиента скорости, равного единице. Эту величину Торп и Роджер назвали „молекулярной работой вязкости“.

Было бы нелегко искать какой-либо физический смысл во всех трех величинах. Их можно рассматривать только как произвольные функции молекулярного объема, которые дают более регулярные эмпирические соотношения, чем сама вязкость. Как мы увидим далее, такие соотношения могут быть установлены при помощи еще более произвольных функций, как например логарифм молекулярного веса.

Сравнение молекулярных вязкостей при температурах кипения приводит к результатам, которые в общих чертах аналогичны результатам сравнения абсолютных вязкостей при этих температурах, с той разницей, что в первом случае аддитивные соотношения резче выражены. Они выражены еще резче, если молекулярные вязкости сравниваются при температурах одинакового наклона, т. е. одина-

ковых значений $\frac{dT}{dt}$.

Увеличение вязкости с каждым приращением CH_2 становится все более регулярным, и, хотя первые члены каждого ряда все же обнаруживают аномалию, увеличение молекулярной вязкости не отклоняется существенно от среднего значения $120 (\eta V^{\frac{2}{3}} \cdot 10^4)$.

Текучесть и ассоциация

Бингам⁷ придерживается того взгляда, что текучесть образует более удобный базис сравнения, нежели вязкость, так как текучесть представляет почти линейную функцию температуры, в особенности при высоких температурах. Кривые, выражающие температурную зависимость текучести, параллельны для гомологов, а когда последние неассоциированы, их текучесть при температурах кипения почти одинакова. Диаграммы $\varphi - t$ обнаруживают заметную кривизну для спиртов, кетонов и кислот, текучесть которых при температурах кипения значительно колеблется. Такие отклонения от линейной зависимости Бингам приписывает ассоциации, указывая, что температурная зависимость ртути, представляющей вероятно наилучший пример неассоциированной жидкости, дает почти совершенно прямую линию, пересекающую ось абсцисс около абсолютного нуля, где следовательно $\varphi = 0$ и $\eta = \infty$. Все это относится к части кривой ниже приблизительно 130° ; выше этой температуры (в соответствии с данными Коха о вязкости ртути) появляется заметная кривизна, вогнутая по отношению к оси абсцисс; остается неясным, что может означать текучесть ниже температуры плавления.

Во всяком случае, приблизительно линейный характер и параллельность кривых для данного ряда облегчает сравнение, поскольку $\frac{d\varphi}{dt}$ есть величина, характерная для каждого ряда, а расстояние по оси абсцисс между соседними кривыми является мерой влияния присоединенной группы CH_2 .

Бингам установил, что если сравнивать температуры жидкостей для одинаковой текучести, то температурный инкремент, соответствующий добавлению CH_2 или какой-либо другой группы или атома, равномерен и кроме того имеет одинаковое значение для разных рядов, тогда как температурный инкремент, обнаруженный Торпом и Роджером, для разных рядов был различен. Температуры одинаковой текучести являются также температурами почти одинаковых давлений паров и, таким образом, образуют соответственные условия.

7. Степень ассоциации при текучести $\varphi = 200$ и 300

(по БИНГАМУ)

Вещество	$\varphi = 300$		$\varphi = 300$	$\varphi = 200$
	Наблюденная температура	Вычисленная температура	Степень ассоциации	Степень ассоциации
Вода	358,5	162,7	2,20	2,31
Диметилкетон	289,5	207,5	1,23	1,23
Диэтилкетон	326,5	285,4	1,14	1,14
Метилэтилкетон	315,6	260,0	1,21	1,22
Метилпропилкетон	330,0	285,4	1,17	1,16
Уксусная кислота	407,9	236,3	1,73	1,77
Пропионовая кислота	408,5	261,7	1,55	1,57
Масляная кислота	413,7	287,1	1,48	1,51
Изомасляная кислота	413,7	278,9	1,49	1,51
Уксусный ангидрид	388,1	309,9	1,25	1,25
Бензол	348,1	303,7	1,14	1,17
Толуол	347,5	329,1	1,06	1,06
Этилбензол	362,1	354,5	1,02	1,02
o-ксилол	377,5	354,5	1,06	1,07
p-ксилол	357,4	354,5	1,00	1,00
Метилловый спирт	336,9	188,1	1,79	1,84
Этиловый спирт	(371,5)	213,5	(1,74)	1,83
Амиловый спирт активный	(408,7)	289,7	(1,41)	1,54
Амиловый спирт неактивный	(415,5)	289,7	(1,30)	1,55
Аллиловый спирт	378,7	234,6	1,61	1,69
Метилформиат	297,5	236,3	1,26	(1,25)
Этилформиат	311,4	261,7	1,19	1,19
Пропилформиат	333,9	287,1	1,16	1,17
Метилацетат	306,0	261,7	1,17	1,17
Этилацетат	320,8	287,1	1,12	1,17
Пропилацетат	343,0	312,5	1,09	1,12

Бингам и Гаррисон (Harrison) ⁸ вычислили температурные инкременты при текучести, равной 200 $\left(\frac{1}{\eta} \text{ пуазов}\right)$, для разных групп атомов и нашли, что текучесть настолько близко следует закону аддитивности, что температура, соответствующая $\varphi = 200$, может быть найдена путем сложения инкрементов для данной группы или

атома, если только жидкость не ассоциирована. Температуры, вычисленные для ассоциированных жидкостей с помощью констант, соответствующих жидкостям не ассоциированным, всегда значительно ниже наблюдаемых температур, и ввиду аддитивного характера этих констант Бингам считает, что степень ассоциации может быть определена простым делением наблюдаемой температуры на вычисленную.

В табл. 7, стр. 97 приведены наблюдаемые и выведенные значения температур, соответствующих $\varphi = 300$, а также степень ассоциации, вычисленная только что упомянутым способом; в четвертом столбце даны значения степени ассоциации для $\varphi = 200$, т. е. при более низкой температуре. В тех случаях, когда степень ассоциации изменяется в рассматриваемом интервале, она, как и можно было ожидать, всегда выше при $\varphi = 200$, т. е. при более низкой температуре.

Поскольку этот способ вычисления степени ассоциации основывается на довольно смелых допущениях, интересно сравнить полученные таким образом результаты с данными других исследователей, применявших другие способы. К этому сравнению мы вернемся после рассмотрения теории Мак-Леода.

Теория Мак-Леода

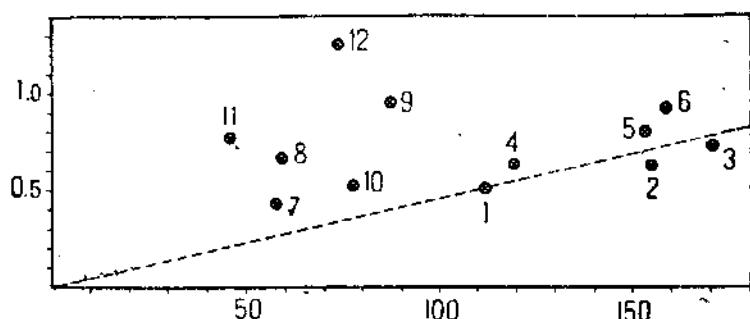
Статья Мак-Леода (MacLeod)⁹, которую мы здесь резюмируем, начинается с пересчета (как уже было вкратце упомянуто на стр. 66) значений свободного пространства при 0° на основании данных для небольших температурных интервалов от 0 до 10° , имея в виду по возможности исключить влияние изменений степени ассоциации. Если v_{10} — объем, занимаемый при 10° массой жидкости, объем которой при 0° равен 1 см^3 , то свободное пространство на каждый куб. сантиметр при 10° будет равно $\frac{(x_0 + v_{10} - 1)}{v_{10}}$, и, полагая показатель степени $A = 1$ (стр. 69), получаем:

$$\frac{\eta_{10}}{\eta_0} = \frac{x_0 + v_{10} - 1}{x_0 v_{10}}.$$

Вычисленные таким образом значения x_0 приведены в 4-м столбце, а значения v_{10} — в 5-м столбце табл. 8. В первом столбце даны наблюдаемые значения η при 0° , а во втором вязкость для каждой жидкости для определенного отношения свободного пространства ко всему объему, именно 0,100. Эти значения η вычислены

все в том же предположении, что вязкость изменяется обратно пропорционально свободному пространству, и если бы это строго соответствовало действительности, то метод сводился бы к сравнению вязкостей при температурах одинакового свободного пространства.

Далее, Мак-Леод наносит на диаграмму значения вязкости при свободном пространстве, равном 0,1, откладывая на оси абсцисс молекулярный вес (в газообразной фазе); на диаграмме рис. 35 нанесены лишь наиболее типичные точки. На первый взгляд они расположены совершенно беспорядочно, однако можно видеть, что точки, соответствующие жидкостям, которые считаются неассоциированными, ложатся близко к прямой, проходящей через начало координат. Ассоциированные жидкости обладают слишком большой



35 График Мак-Леода, изображающий ассоциацию.

1 — октан, 2 — подистый этил, 3 — подистый пропилен, 4 — хлороформ, 5 — четырехористый углерод, 6 — бром, 7 — ал. тон, 8 — уксусная кислота, 9 — масляная кислота, 10 — сероуглерод, 11 — этиловый спирт, 12 — бутиловый спирт.

вязкостью по отношению к молекулярному весу, для того чтобы лечь вблизи этой прямой; другими словами, для приближения к ней их молекулярный вес должен был бы увеличиться.

Нормальной линией, $\eta = kM$, Мак-Леод считает прямую, проходящую через точку, соответствующую октану, степень ассоциации которого по Рамзею и Шильдсу (Ramsay and Shields)¹⁰ равна 0,93. Затем Мак-Леод вычисляет множители a , на которые нужно умножить молекулярные веса, чтобы перенести точки на линию октана. В табл. 9 вычисленные Мак-Леодом значения степени ассоциации даны в первом столбце; в остальных столбцах приведены данные, полученные другими методами (2) Рамзеем и Шильдсом (loc. cit.), (3) Бингамом — методом, описанным выше, и (4) Траубе (Traube)¹¹. Рассматривая свои результаты, Мак-Леод отмечает, что его значения степени ассоциации отличаются от значений других авторов

8. Вязкость, исправленная для свободного пространства = 0,100, и степень ассоциации

(по Мак-Леоду)

Вещество	η_0	η_0 , исправл. для сво- бодн. про- стр. 0,100	M	α_0	ν_{10}	Степень ассо- циации
Пентан	0,283	0,342	72,1	0,1207	1,01497	0,96
Гексан	0,3965	0,388	86,1	0,0979	1,01285	0,92
Изогексан	0,371	0,391	86,1	0,1054	1,01383	0,92
Гептан	0,519	0,448	100,1	0,0863	1,01223	0,91
Октан	0,703	0,523	114,1	0,0744	1,01203	0,93
Иодистый эфир	0,719	0,653	156,0	0,0907	1,01155	0,85
" пропил	0,938	0,735	170,0	0,0782	1,01146	0,88
" изопропил	0,8785	0,735	170,0	0,0836	1,01230	0,88
Ацетон	0,394	0,447	58,0	0,1131	1,01383	1,56
Метилэтилкетон	0,5385	0,445	72,0	0,0827	1,01220	1,25
Муравьиная кислота	2,245	0,800	46,0	0,0356	1,00968	3,53
Уксусная кислота	1,219	0,687	60,0	0,0564	1,01061	2,38
Пропионовая кислота	1,519	0,855	74,0	0,063	1,01094	2,35
Масляная кислота	2,284	0,953	88,0	0,0417	1,01034	2,20
Изомасляная кислота	1,885	0,874	88,0	0,0463	1,01000	2,40
Метилловый спирт	0,813	0,471	32,0	0,0580	1,01148	2,99
Этиловый спирт	1,770	0,795	46,0	0,0450	1,01051	3,50
Пропиловый спирт	3,882	0,902	60,0	0,0233	1,00797	3,95
Бутиловый спирт	5,185	1,286	74,0	0,0248	1,00866	3,53
Изопропиловый спирт	4,564	1,150	60,0	0,0252	1,01061	3,89
Изобутиловый спирт	8,038	1,950	74,0	0,0243	1,01145	5,25
Этилацетат	0,578	0,474	88,0	0,0820	1,01263	1,01
Пропилацетат	0,770	0,539	102,0	0,0700	1,01197	1,07
Этиловый эфир	0,286	0,353	74,1	0,1234	1,01518	0,97

не больше, чем они различаются между собой"; то же замечание относится и к цифрам Бингама. Сравнение затрудняется тем, что определения сделаны разными авторами при разных температурах. Мак-Леод утверждает, что его значения относятся к 0°, однако это вряд ли верно, так как он пользуется значениями вязкости, исправленными для свободного пространства = 0,1; Рамзей и Шильдс работали при 46°; данные Бингама соответствуют сильно колеблющимся температурам одинаковой текучести = 300; данные Траубе

9. Значения степени ассоциации, определенные разными методами

Вещество	Мак-Леод	Рамлей и Шильдс	Бингам	Траубе
Октан	0,93	0,93	—	—
Иодистый этил	0,85	1,01	—	—
Бромистый этилен	1,21	—	1,09	—
Бром	1,18	—	1,15	—
Хлористый этилен	1,42	—	1,21	1,46
Четыреххлористый углерод	1,05	1,01	—	—
Сероуглерод	1,39	1,07	—	—
Ацетон	1,56	1,23	1,23	1,53
Метилпропилкетон	1,13	1,11	1,17	1,43
Муравьиная кислота	3,53	3,61	—	1,80
Пропионовая кислота	2,35	1,77	1,55	1,46
Масляная кислота	2,20	1,58	1,48	—
Изомасляная кислота	2,00	1,45	—	—
Уксусный ангидрид	1,34	0,99	1,25	—
Пропионовый ангидрид	1,22	—	1,11	—
Этиловый эфир	0,97	0,99	—	—
Бензол	1,37	1,01	1,14	1,05
Толуол	1,08	—	1,06	—
Этилбензол	0,91	—	1,02	—
o-ксилол	1,02	—	1,06	—
m-ксилол	0,92	—	1,00	—
Метилловый спирт	2,99	3,43	1,79	1,79
Этиловый спирт	3,50	2,74	1,74	1,67
Пропиловый спирт	3,05	2,25	—	1,66
Бутиловый спирт	3,51	1,94	—	—
Аллиловый спирт	2,77	—	1,61	—
Изопропиловый спирт	3,89	2,86	—	1,66
Изобутиловый спирт	5,25	1,95	—	—

относятся к комнатной температуре. Значения Мак-Леода вероятно соответствуют наиболее низким температурам по сравнению с другими авторами и поэтому превышают остальные значения.

Свой взгляд Мак-Леод резюмирует следующим образом: „Если считать надежными значения степени ассоциации, приведенные в столбце Б, то отсюда следует, что вязкость жидкости является

линейной функцией молекулярного веса и изменяется обратно пропорционально свободному пространству. Сравнивая жидкости при температурах кипения, Торп и Роджер нашли константы для таких групп, как CH_2 , Br, I, OH и т. д., зависящие от химической природы этих жидкостей. Из вышеприведенного утверждения следует, что влияние этих групп обуславливается только их молекулярным весом, но не контуром, химической природой или положением в молекуле. Вязкость жидкостей, так же как и газов, обуславливается передачей момента и не зависит от свойств молекулы, кроме ее веса. Правда, свободное пространство и степень ассоциации могут в значительной мере зависеть от химического сродства между молекулами, но „внутреннее трение“ в жидкостях не является функцией поверхности молекул и поэтому не аналогично трению между твердыми телами“.

Без сомнения, Мак-Леод прав, называя ложной аналогией попытку представить механизм вязкости как трение между поверхностями молекул. Его взгляды на влияние молекулярного веса и свободного пространства подтверждаются тем фактом (стр. 67), что изомеры, обладающие различными вязкостями, имеют также различные свободные пространства, причем большей вязкости соответствует меньшее свободное пространство. С другой стороны, как было указано в главе V и VI, вычисление свободного пространства его методом сопряжено с большими трудностями; вдобавок показатель A в действительности не равен единице, так что зависимость вязкости от свободного пространства не так проста, как предполагается. Тем не менее его подход к рассматриваемому вопросу чрезвычайно интересен и заслуживает дальнейшего развития, если только влияние температуры при одинаковом объеме и следовательно одинаковом свободном пространстве может быть удовлетворительно объяснено.

Все описанные до сих пор исследования основываются на том или ином предположении a priori, как например об аддитивности вязкости (Торп и Роджер) или текучести (Бингам), или функции свободного пространства (Мак-Леод). Остается упомянуть о двух чисто эмпирических соотношениях между вязкостью и молекулярным объемом. Первое из них, предложенное Дунстаном (Dunstan)¹², сводится к тому, что отношение вязкости к молекулярному объему имеет низкие значения, мало отклоняющиеся от среднего для неассоциированных жидкостей, тогда как для ассоциированных, и особенно содержащих группы OH, это отношение значительно больше

Достаточно привести несколько примеров:

Вещество	$(\eta \times 10^5)/\rho$	Вещество	$(\eta \times 10^5)/\rho$
Бензол	65	Ацетон	43
Этилацетат	43	Вода	493
Сероуглерод	60	Этиловый спирт	189
Иодистый этил	69	Метиловый спирт	138
Бромистый этил	51	Глицоль	2750
Толуол	53	Уксусная кислота	195
Хлороформ	67	Молочная кислота	5410

Логарифмическая формула Дунстана и Толя

Гораздо более важное соотношение, найденное Дунстаном и Толем¹³, выражается логарифмической формулой:

$$\lg \eta = aM + b,$$

где M — молекулярный вес, a — общая константа и b — константа, характерная для гомологического ряда. Эта формула, как и другие, неприменима к низшим членам, в особенности ряда жирных кислот, но хорошо выражает зависимость для многих рядов. В табл. 10 стр. 104 приведена вязкость (в пуазах) некоторых рядов при 20° и значения логарифмического инкремента для группы CH_2 ; для удобства взяты логарифмы ($\eta \times 10^5$).

Далее Дунстан и Толь вычислили инкременты $\lg(\eta \cdot 10^5)$ для главных групп при 20°. Достаточно одного примера. Значение для водорода находится вычитанием из $\lg(\eta \cdot 10^5)$ для гексана, гептана и октана соответственно 6, 7 и $8 \times 0,107$ (средний инкремент на CH_2) и делением разностей на 2.

Таким образом для водорода получаем:

Из гексана	0,931	
„ гептана	0,932	Среднее $\Delta \lg(\eta \times 10^5)$ для H = 0,934
„ октана	0,938	

Значения для других атомов и групп получаются аналогичным путем:

ОН (в спиртах)	2,102	О (в эфирах)	0,098
СО (в кетонах)	0,407	С	-1,761
Двойная связь	1,847	Изо связь	-0,030

10. Инкремент $lg (\eta \times 10^3)$ для CH_2

(Дунстан и Толь)

Вещество	η	$\Delta lg (\eta \times 10^3)$ для CH_2
Гексан	0,00320	
Гептан	0,00411	0,109
Октан	0,00538	0,117
Изогексан	0,00300	0,102
Изогептан	0,00379	
Иодистый этил	0,00583	
Иодистый пропил	0,00737	0,102
" изопропил	0,00690	0,101
" изобутил	0,00870	
Метилпропиловый эфир	0,002515	
Этилпропиловый эфир	0,003175	0,101
Пропиловый эфир	0,00420	
Этиловый эфир	0,002345	0,126
Пропиловый эфир	0,00420	
Метилпропиловый эфир	0,002515	0,111
Метилизобутиловый эфир	0,003065	
Этилизобутиловый эфир	0,003785	0,092
Этилацетат	0,00419	
Пропилацетат	0,00581	0,112
Метилпропионат	0,00454	
Метилбутират	0,00575	0,103
Ацетон	0,003225	
Метилпропилкетон	0,00501	0,096
Метилэтилкетон	0,00423	
Ацетон	0,00501	0,117
Пропиловый спирт	0,0226	
Бутиловый спирт	0,0295	0,116
Изобутиловый спирт	0,0391	
Изоамиловый спирт	0,0509	0,115
Метилсульфид	0,0293	
Этилсульфид	0,00455	0,091

Среднее значение для 16 пар = 0,101

Авторы показывают, что, применяя эти групповые и атомные константы, можно вычислять вязкость даже весьма сложных соединений с удовлетворительной точностью. Можно привести следующий пример. Изобутиловый этиловый эфир, $\eta_{20} = 0,00376$ пуазов (Торп и Роджер).
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 =$

$$\begin{array}{r} 6 \text{ CH}_2 = 0,642 \\ \text{O} = 0,098 \\ 2\text{H} = 1,868 \\ \hline 2,608 \\ \eta_{20} = \dots 0,030 \\ \hline 2,578 = \lg (0,00378 \cdot 10^5). \end{array}$$

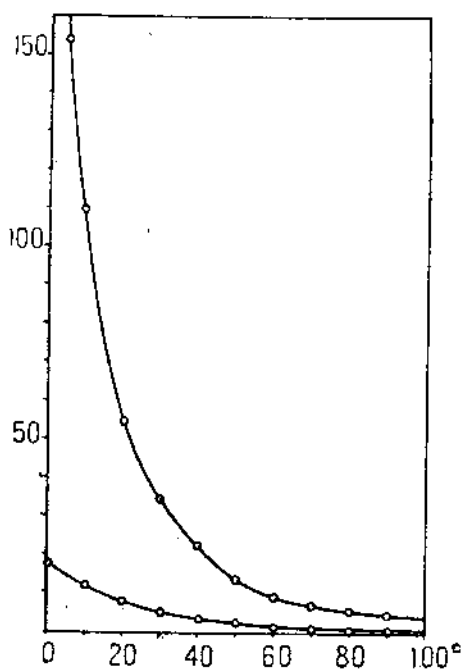
ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas Graham, *Ann. d. Chem. und Pharm.*, 123, 90 (1863).
2. L. Reilstab, *Die Transpiration homologer Flüssigkeiten. Dissertation* Bonn 1868.
3. A. Guerout, *C. R.*, 81, 1025 (1875).
4. R. Pribram und A. Handl, *Wien. Ber.* (11), 78, 113 (1878); 80, 17 (1879); 84, 717 (1881).
5. R. Gartenmeister, *Zeit. physik. Chem.*, 6, 524 (1890).
6. T. E. Thorpe and J. W. Rodger, *Phil. Trans.*, A, 185, 397 (1894); *Proc. Roy. Soc.*, A, 60, 152 (1896).
7. E. C. Bingham and J. P. Harrison, *Zeit. physik. Chem.*, 66, 1 (1909).
8. E. C. Bingham, *Amer. Chem. J.*, 43, 302 (1910).
8. Loc. cit. (7).
9. D. B. McLeod, *Trans. Faraday Soc.*, 21, 151 (1925).
10. W. Ramsay and J. Shields, *Trans. Chem. Soc.*, 63, 1089 (1893).
11. J. Traube, *Ber.*, 30, 273 (1897).
12. A. E. Dunstan, *Zeit. physik. Chem.*, 51, 738 (1909).
13. Dunstan and Wilson, *Trans. Chem. Soc.* 91, 90 (1907); см. там же. Dunstan and Thole, *The Viscosity of Liquids*, pp. 31—38 (1914).

VIII. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ

Не-электролиты

Исследования растворов не-электролитов немногочисленны; из них наиболее полно изучен раствор сахара (sucrose). Много прежних ис-



36. Кривая зависимости вязкости от температуры для растворов тростникового сахара (40 и 60%) по Бингаму и Джексону.

следований, например Буркхарда (Burkhardt) ¹, Рудорфа (Rudorf) ², Грюнейзена (Grüneisen) ³ и Грина (Heber Green) ⁴, покрывают лишь небольшой интервал температур; однако Госкинг (Hosking) ⁵ измерил прибором Торпа и Роджера вязкость растворов, содержащих сахар до 40% по весу в пределах температур от 0 до 90°.

Последние измерения сделаны Бингамом и Джексон (Bingham и Jackson) ⁶, которые изучили эти растворы как жидкости, пригодные для калибрования вискозиметров. Данные приведены в табл. 11 в сантипуазах, а вязкость растворов в 40 и 60% нанесена вместе с температурами на рис. 36.

Сильное увеличение вязкости с концентрацией при низких температурах и быстрое уменьшение вязкости с температурой при больших концентрациях, — оба эти свойства поразительно ясно иллюстрируются на рис. 36. Темпера-

11. Вязкость растворов сахара (Бингам и Джексон)

Температура	Грамм сахара (sucrose) в 100 г раствора			
	0	20	40	60
0	1,789	3,804	14,77	238
5	1,516	3,154	11,56	156
10	1,306	2,652	9,794	109,8
15	1,141	2,267	7,468	74,6
20	1,005	1,960	6,200	56,5
25	0,894	1,704	5,187	43,86
30	0,802	1,504	4,382	33,78
35	0,720	1,331	3,762	26,52
40	0,653	1,193	3,249	21,28
45	0,596	1,070	2,847	17,18
50	0,550	0,970	2,497	14,01
55	0,507	0,884	2,219	11,67
60	0,470	0,808	1,982	9,83
65	0,436	0,742	1,778	8,34
70	0,406	0,685	1,608	7,15
75	0,379	0,635	1,462	6,20
80	0,356	0,590	1,334	5,40
85	0,334	0,550	1,221	4,73
90	0,315	—	1,123	4,15
95	0,293	—	1,037	3,72
100	0,232	—	0,960	3,34

турный коэффициент или, точнее, процентное уменьшение вязкости на один градус в интервале от 18 до 25°; а именно

$$\alpha = \frac{\eta_{18} - \eta_{25}}{25 - 18} \times \frac{200}{\eta_{18} + \eta_{25}}$$

было вычислено Грингом для следующих концентраций (C в молях на литр):

C = 0,0 $\alpha = 2,39$	0,1 2,454	0,2 2,520	0,4 2,637	0,6 2,778	0,8 2,945	1,0 3,117	1,2 3,345	1,4 3,701
C = 1,6 $\alpha = 4,10$	1,8 4,47	2,0 4,90	2,2 5,58	2,5 6,48	2,7 7,20			

Важнейшее различие между растворами не-электролитов и электролитов вытекает из относительной вязкости при различных температурах, т. е. из отношения:

$$\frac{\eta \text{ раствора при температуре } t}{\eta_0 \text{ растворителя при температуре } t'}$$

Значения для 60%-ного раствора сахара следующие:

Температура	0°	10°	20°	30°	50°	70°	90°	100°
η/η_0	133,0	83,9	56,2	47,1	25,4	17,5	13,1	11,8

Относительная вязкость (отнесенная к воде при той же температуре), уменьшается с повышением температуры. Далее мы увидим, что обратное положение удовлетворяется для растворов электролитов, как это впервые показали Ранкен и Тейлор (Ranken and Taylor) ⁷. Интересно отметить, что изменение объема при растворении сахара в воде невелико. Грин приводит следующие данные для молекулярного объема (т. е. объема одной граммолекулы): твердый сахар — 215,6 см³, раствор при крайнем разбавлении — 210,0 см³, при высокой концентрации — 220 см³.

Эмпирические формулы, выражающие зависимость вязкости от температуры, оказываются неприменимыми для растворов. Автор пробовал приложить формулу Бачинского к данным Бингама и Джексона для 60%-ного раствора; свободное пространство при 0°, вычисленное из вязкости и объема при 0 и 50°, достигает только 0,123% всего объема, а вычисленная на этом основании вязкость при 25° составляет всего лишь половину наблюдаемой величины. Проблема нахождения соотношений между концентрацией и вязкостью привлекала очень много внимания, однако среди них только одно уравнение Эйнштейна (Einstein) ⁸ имеет рациональные основания. Это уравнение будет подробно рассмотрено в главе о коллоидных растворах; здесь же достаточно отметить, что Эйнштейн нашел линейное увеличение вязкости с концентрацией, что не совпадает с наблюдениями, за исключением самых слабых концентраций. Было предложено несколько эмпирических формул, из которых наибольшее употребление получила формула Аррениуса (Arrhenius) ⁹:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = A^c \text{ или } \lg \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) = c \lg A,$$

где η_0 — вязкость растворителя, η — вязкость раствора концентрации c и A — постоянная.

Концентрация в этой формуле может быть выражена различными способами: объем растворимого вещества в объеме раствора; вес растворимого в объеме раствора; молярное соотношение; моль растворимого в определенном числе молей растворителя или моль растворимого в определенном весе растворителя.

Рассматривая растворы сахара, Грин нашел, что формула не удовлетворяется для концентрации выше 0,2 моля на литр, если выражать концентрации в молях на литр или брать объем растворимого в единице объема раствора. Наилучшее совпадение он нашел, употребляя для c значение $c = \frac{v}{w}$, где v — объем сахара, а w — объем

воды в единице объема раствора; различные расхождения возникают в зависимости от того, принять ли постоянным молекулярный объем сахара или воды.

Дунстан и Толь (Dunstan and Thole)¹⁰ нашли очень хорошее согласие между экспериментальными данными Грина и значениями, вычисленными из формулы Аррениуса в случае, если концентрации выражены в молях на 1000 г воды. Ниже приведены найденные таким путем значения A ; постоянство их удовлетворительное.

Мол. сахара в 1000 г воды	η (в сантипуазах)	A
0	0,8953	
0,4382	1,3083	2,38
0,9666	2,105	2,42
1,618	3,805	2,44
2,440	7,973	2,45
3,516	20,72	2,44
5,440	105,8	2,41

Применяя этот метод вычисления к результатам Бингама и Джексона, автор нашел хорошее совпадение при 20°, но значительное расхождение при 0°.

Табл. 11 показывает, что вязкость растворов сахара при всех концентрациях и температурах выше, чем у воды, и это — основное правило для не-электролитов. Однако могут быть такого рода явления в растворах электролитов (не очень удачно названные — „отрицательной вязкостью“), которые характерны исключительно для электролитов, а именно уменьшение вязкости при растворении. Вагнер и Мюленбейн (Wagner und Mühlenbein)¹¹ обнаружили один

такой раствор *p*-нитротолуола в этиловом спирте, данные для которого приведены ниже. *C* — концентрация в молях на литр, *ρ* — плотность и *η* — относительная вязкости (вязкость спирта принята за единицу).

p-нитротолуол в этиловом спирте

<i>C</i>	<i>ρ</i>	<i>η</i>
1/1	0,83733	0,9989
1/2	0,81563	1,0039
1/4	0,80421	1,0018

Вязкость молярного раствора меньше, чем у чистого растворителя, хотя разница вероятно немного больше ошибок опыта, и ясно, что кривая *η* — *C* имеет максимум между $C = 1$ и $C = \frac{1}{2}$. Сопоставления с другим нижеприведенным примером, мочевины в воде, к сожалению, невозможны, так как нет определений при других температурах.

Растворы мочевины исследовались Рудорфом (Rudorf)¹², причем вязкость была найдена меньше, чем у воды. Фоситт (Fawsitt)¹³, работавший с особо чистыми материалами, не подтвердил этого результата. Ранкен и Тейлор (loc. cit.) вновь исследовали этот раствор и нашли при 25° для всех концентраций вязкость больше, чем у воды; однако при 8° вязкость раствора, содержащего 0,03125 моль на литр, была найдена 0,9985 (для воды *η* = 1).

Плотность растворов нитротолуола увеличивается непрерывно с концентрацией, что заслуживает упоминания, поскольку вязкость жидких смесей более низкая, чем вязкость ее составляющих, часто приписывается изменением объема.

Поведение сахарных растворов, без сомнения, может быть объяснено ассоциацией растворителя и гидратацией сахарных молекул. Портер (Porter)¹⁴ определил „число гидратации“, т. е. число молекул воды, соединенных с одной молекулой сахара, в предположении, что осмотическое давление соответствует формуле следующего вида $P(v - b) = RT$; когда из экспериментальных данных было вычислено *b*, то оно оказалось больше, чем объем, занимаемый сахаром; по предположению разница получилась вследствие гидратации воды. Таким путем Портер установил, что гидратация уменьшается с увеличением концентрации и с повышением температуры; при концентрации 90,1 г на литр число гидратации 10,3 при 0° и 3,5 при 60°, тогда как при концентрации 256,7 г на литр при 0° число гидратации 5,5, и при 60° 3,3. Если масса или объем гидратиро-

ванных молекул является фактором, определяющим вязкость, то уменьшение объема или массы согласуется с тем фактом, который был рассмотрен выше, а именно: отношение $\frac{\eta}{\eta_0}$ уменьшается с повышением температуры или, другими словами, вязкость раствора сахара уменьшается скорее, чем вязкость воды.

Идеальные растворы

Ввиду этих осложняющих факторов весьма важно изучение идеальных растворов; к сожалению, подходящие измерения были сделаны только при одной температуре. Это — измерения растворов нафталина и дифенила в бензоле и толуоле, произведенные Кендалем и Монроэ (Kendall und Monroe)¹⁵ при 25°. Точка замерзания раствора бензола определена во всем интервале концентраций и найдена совпадающей с законом идеальных растворов; несколько точек плавления были определены для растворов толуола и совпали с определениями для бензола, так что эти растворы также могут быть приняты идеальными. Эти исследования были произведены с целью испробовать эмпирические формулы, связывающие вязкость с концентрацией: все они, включая формулу Аррениуса, расходятся с результатами опытов. Кендаль и Монроэ применяли следующее выражение, которое дает хорошие результаты для смесей индифферентных неассоциированных жидкостей:

$$\frac{1}{\eta^2} = x \frac{1}{\eta_1^2} + (1-x) \frac{1}{\eta_2^2},$$

где η , η_1 и η_2 — соответственно вязкость смеси и двух ее составляющих, а x — молекулярный процент одной из них. Эта формула была приложена для растворов (здесь η_1 — „вязкость“ растворимого вещества конечно неизвестна), причем η_2 вычислялась из данных опыта.

Результаты представлены в табл. 12.

Из таблицы видно, что для некоторых систем постоянство удовлетворительно. Однако значение η_2 , вычисленное из раствора бензола, отличается от соответствующего значения, вычисленного из раствора толуола, так что физическое значение η_2 совершенно неясно (вязкость „жидкого нафталина“ при 25°, тогда как точка плавления его 80,5°). Авторы отмечают, что отношение η_2 из данных бензола к η_2 из данных толуола практически одинаково для обоих

12. Вязкость идеальных растворов в санипуазах (температура 25°)

(Кендалл и Монгоз)

Проценты растворимого вещества в растворе			η (наблюденная)	η_s (вычисленная)
по весу	по объему	молек.		

Нафталин в бензоле

0,0	0,0	0,0	0,6048	—
8,11	7,3	5,10	0,5565	2,20
17,16	15,2	11,21	0,7261	2,30
22,97	20,6	15,38	0,7707	2,23
28,82	25,8	19,29	0,8263	2,27
34,10	30,8	23,98	0,8764	2,24
37,69	33,9	26,23	0,9178	2,27

Среднее значение 2,25

Дифенил в бензоле

0,0	0,0	0,0	0,6051	—
18,08	15,8	10,06	0,7585	3,41
30,57	27,3	18,24	0,9014	3,40
53,03	48,9	36,38	1,298	3,51

Среднее значение 3,44

Нафталин в толуоле

0,0	0,0	0,0	0,5526	—
5,73	4,8	4,19	0,5848	1,81
13,72	11,8	10,26	0,6394	1,80
20,12	17,4	15,33	0,6866	1,83
27,31	24,1	21,27	0,7470	1,86

Среднее значение 1,825

Дифенил в толуоле

0,0	0,0	0,0	0,5220	—
21,38	18,6	13,98	0,7335	2,75
32,02	28,2	21,97	0,8587	2,81
38,97	34,8	27,61	0,9627	2,89

Среднее значение 2,82

растворов, а именно: 1,23 для нафталина и 1,22 для дифенила. Хотя это совпадение интересно, но трудно найти ему физическое объяснение; с другой стороны, на формулу кубического корня можно смотреть только как на интерполяционную формулу.

Электролиты

По этому предмету были произведены многочисленные исследования, с тех пор как Видеман (G. Wiedemann)¹⁶ предположил связь между вязкостью и электропроводностью растворов солей и сделал определение коэффициента вязкости. Список некоторых старых работ приведен в конце этой главы. Новый толчок этому изучению был дан после развития теории электролитической диссоциации; сам Аррениус¹⁷ произвел несколько наблюдений прибором Оствальда первоначальной формы и представил результаты при помощи уже описанной экспериментальной формулы. Общая характеристика растворов электролитов может быть суммирована таким образом: все электролиты за исключением некоторых солей калия, рубидия, цезия и аммония увеличивают вязкость воды (или другого растворителя). Изменение вязкости с концентрацией до нескольких молей на литр невелико, как показывают данные в табл. 13—16; так, вязкость раствора азотнокислого лития, содержащего 5,849 молей на 1000 г раствора, приблизительно только в три раза больше, чем вязкость воды при 25,01°. Однако более растворимые соли при высокой концентрации дают очень вязкие растворы, например хлористый кальций и, практически, хлористый цинк (табл. 17).

Едкий натр, весьма тщательно исследованный Баусфильдом и Лаури (Bousfield a. Lowry)¹⁸, также показывает большую вязкость при высоких концентрациях, как видно из цифр в табл. 18 и графика на рис. 37. Хотя отношение объемов в растворах не исследовано, но заслуживает внимания сильное сжатие, которое происходит при растворении едкого натра в воде. С точки зрения авторов 100 г NaOH могут быть растворены в 1 л воды без увеличения объема, а 50 г производят уменьшение объема на 3 см³.

Вязкость растворов электролитов, так же как у других жидкостей, уменьшается с увеличением температуры, но не так быстро, как у воды, так что относительная вязкость, отнесенная к воде при той же температуре, растет с повышением температуры. Как уже было указано в растворах неэлектролитов, эта зависимость носит противоположный характер.

13. Относительная вязкость растворов азотнокислого лития (Апплебей)

η_0 = вязкость воды при той же температуре

C = число молей в 1000 г раствора

0°		18°		25,01°	
C	η/η_0	C	η/η_0	C	η/η_0
0,0401	0,0032	0,00724	1,00124	0,0174	1,0026
0,0883	1,0058	0,0131	1,00200	0,0299	1,0040
0,1026	1,0076	0,0379	1,0047	0,0567	1,0067
0,2294	1,01545	0,0784	1,00935	0,0825	1,0099
0,4179	1,0278	0,1446	1,01545	0,1071	1,0125
0,4318	1,0325	0,2653	1,0278	0,2333	1,0267
0,8577	1,0616	0,7034	1,0737	0,3228	1,0354
1,134	1,0875	1,283	1,14395	0,3643	1,0405
1,572	1,1345	1,471	1,1699	0,5385	1,0597
2,099	1,2007	2,528	1,3498	0,8666	1,0980
2,508	1,2770	2,550	1,3579	0,9663	1,1112
—	—	3,120	1,4905	1,316	1,1567
—	—	3,279	1,5367	2,2719	1,3151
—	—	4,363	1,9346	3,841	1,74075
—	—	—	—	4,578	2,0577
—	—	—	—	5,849	3,0255

14. Относительная вязкость растворов азотнокислого цезия (Мертон)

η_0 = вязкость воды при той же температуре

C = число молей в 1000 г раствора

0°		10°		18°		25°
C	η/η_0	C	η/η_0	C	η/η_0	η/η_0
0,02513	0,9960	0,0292	0,9970	0,4519	0,9986	0,9988
0,05120	0,9901	0,0532	0,9932	1,0060	0,9660	0,9970
0,07609	0,9841	0,1609	0,9786	2,1415	0,9399	0,9926
0,09958	0,9793	0,2783	0,9625	3,1299	0,9844	0,9882
0,1984	0,9602	0,4196	0,9454	5,0677	0,9752	0,9811
0,2863	0,9941	0,5527	0,9309	6,5882	0,9681	0,9761
0,3965	0,9244	0,6423	0,9211	9,6569	0,9561	0,9671
—	—	—	—	12,3740	0,9470	0,9604
—	—	—	—	16,6355	0,9347	0,9518

15. Вязкость растворов электролитов в сантипуазах
(ГЕРЦ И МАРТИН)

Количество растворимого вещества в граммах на 100 см ³	NaCl 23,696	Na ₂ SO ₄ 11,120	K ₂ SO ₄ 10,962	KI 39,006	KI 12,020	Щавелевая кислота 8,552
Температура °C . . . 20	1,835	1,410	1,136	0,888	0,951	1 193
" . . . 30	1,471	1,124	0,934	—	—	0,951
" . . . 40	1,211	0,922	0,771	0,635	0,647	0,780
" . . . 50	1,020	0,772	0,648	—	—	0,651
" . . . 60	0,877	0,659	0,571	0,493	0,481	0,561
" . . . 70	0,767	0,735	0,501	—	—	0,489
" . . . 80	0,691	—	—	0,398	0,374	0,430
" . . . 90	0,634	—	0,403	—	—	0,382

16. Вязкость растворов сернистого аммония в сантипуазах
(ГРЮНЕРТ)

Концентрация	3,5 N	1,75 N	0,875 N	0,4375 N
Температура °C 20	2,394	1,455	1,196	1,088
" 40	1,644	0,994	0,766	0,713
" 60	1,203	0,730	0,551	0,512
" 80	0,97	0,571	0,424	0,395

17. Вязкость растворов хлористого кальция и хлористого цинка

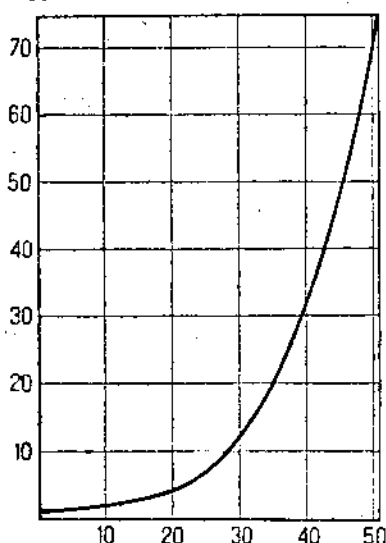
CaCl ₂ при 20°		ZnCl ₂ при 25°		
Грамм на литр	η (сантипуазы)	Проценты по весу	Грамм-эквива- ленты на литр	Относительная вязкость (η/η ₀)
0	0,9974	74,87	22,8	153
204,2	1,704	68,43	19,3	33,7
321,3	2,542	61,72	16,1	12,7
415,9	3,817	56,22	13,1	6,91
473,4	4,946	49,55	11,3	4,51
504,2	6,143	44,20	9,57	3,41
542,5	7,603	36,75	7,40	2,50
575	9,733	28,71	5,38	2,00
—	—	22,17	3,92	1,67
—	—	18,36	3,15	1,546
—	—	12,22	2,51	1,372
—	—	6,14	0,95	1,202
—	—	3,08	0,46	1,108

18. Относительная вязкость и текучесть растворов едкого натра при 18°

(Баусфильд и Лаури)

Концентрация		η	η_0
%	Моли на литр		
0,0	0,0	1,00	1,0
2,50	0,64	1,08	0,923
7,68	2,08	1,43	0,700
14,28	4,15	2,25	0,444
20,14	6,13	3,84	0,260
25,0	7,94	6,69	0,145
30,2	10,03	11,81	0,0847
35,0	12,05	20,6	0,0485
40,0	14,29	32,3	0,0310
45,0	16,60	48,2	0,0207
50,6	19,37	74,7	0,0134

В табл. 19 представлены данные $\frac{\eta}{\eta_0}$ для ряда растворов солей; цифры показывают, что это правило справедливо как для тех



37. Кривая зависимости вязкости от концентрации для растворов едкого натра при 18° по Баусфильду и Лаури.

солей, которые повышают, так и для тех, которые понижают вязкость воды. Таким образом возможно, что раствор соли, при обыкновенной температуре и концентрации увеличивающий вязкость воды, может при соответствующей концентрации и достаточно низкой температуре иметь отношение $\frac{\eta}{\eta_0} = 1$, а при еще более низкой температуре — даже меньше единицы; возможность этого уже давно была предсказана Аррениусом¹⁹.

Этот случай не был осуществлен на опыте. Хотя есть подходящие данные для вязкости концентрированных растворов хлористого

19. η/η_0 растворов электролитов

Электролиты Грамм в 100 см ³ раствора	NaCl 26,694	K ₂ SO ₄ 10,962	KJ 31,006	(NH ₄) ₂ SO ₄	
				23,10	11,56
Температура °C 20	1,826	1,130	0,883	2,382	1,447
30	1,833	1,164	—	—	—
40	1,856	1,180	0,970	2,517	1,522
50	1,854	1,163	—	—	—
60	1,866	1,214	1,049	2,538	1,553
70	1,883	1,248	—	—	—
80	1,912	—	1,263	2,632	1,603
90	2,012	1,279	—	—	—

Данные Герца и Мартина
(Herz a. Martin)

Данные Грюперта
(Grunert)

Электролиты, кол-в. 1 моль на литр	NaCl	KCl	RbCl	NH ₄ Cl
Температура °C 5	1,065	0,9307	0,9182	0,9631
10	1,076	0,9461	0,9326	0,9461
15	1,069	0,9388	0,9474	0,9553
20	1,084	0,9751	0,9132	0,9682
25	1,092	0,9366	0,9787	0,9766
30	1,108	0,9975	0,9850	0,9900

Данные Симона (Simon)²⁰

кальция²⁰ (7,252 молей на 100 молей воды), температура достигает — 49,16°, они не могут быть использованы, так как выра-

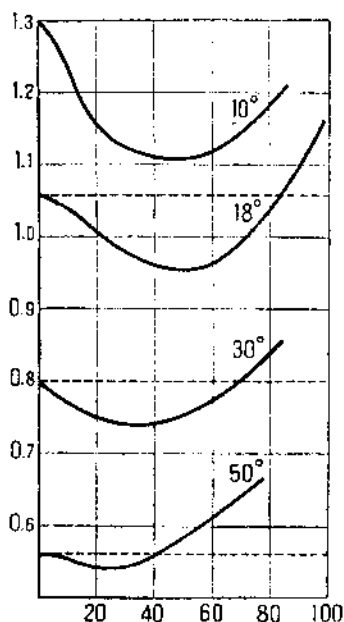
жение $\frac{\eta}{\eta_0}$ не имеет смысла ниже точки плавления растворителя. Этот

вопрос, представляющий значительный интерес, может быть выяснен исследованием вязкости растворов в диссоциированном растворителе с низкой точкой плавления вроде спирта.

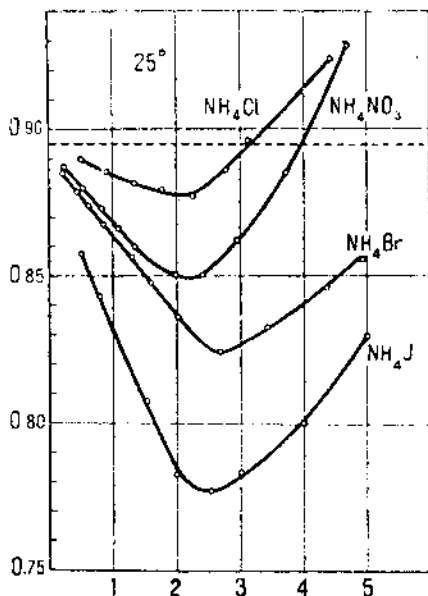
Обратное явление конечно имеет место для солей, которые в известном интервале концентраций и температур понижают вязкость воды; при соответственной концентрации и достаточно высокой

температуре $\frac{\eta}{\eta_0}$ становится равной единице, а при еще большей

температуре больше 1. Очевидно, что эти условия могут быть получены, например, с нодистым калием, кривые концентрации — вязкости которого определены Гетманом (Getman) ²¹ при четырех температурах: 10, 18, 30 и 50° (рис. 38). Пунктирная линия представляет вязкость воды при тех же температурах и пересекает кривые вязкость — концентрация, за исключением 10°; другими словами, при каждой температуре есть концентрация, при которой вязкость становится равной вязкости воды. При 10° это не было достигнуто,



38. Вязкость водных растворов иодистого калия по Гетману. Абсциссы — гр. в 100 см³ раствора.



39. Вязкость водных растворов солей аммония по Гетману. Абсциссы — грамм-эквиваленты на литр.

хотя растворимость достаточная. То же поведение показывают соли аммония, вязкость которых была также измерена Гетманом ²² при 25° (рис. 39). Для хлористого и азотнокислого аммония была достигнута концентрация, для которой вязкость равна вязкости воды, и нет сомнения, что то же можно получить для бромистого и иодистого аммония при более высоких температурах.

Соли, имеющие „отрицательную вязкость“, подтверждают то, что является основным правилом для электролитов, т. е. их $\frac{\eta}{\eta_0}$ уменьшается с падением температуры, и особенность их только та, что

это отношение становится меньше единицы при легко достижимых температурах и концентрациях. Они были также предметом многих исследований и теоретических предположений, которые могут быть здесь рассмотрены.

„Отрицательная“ вязкость

Тот факт, что некоторые соли калия, рубидия, цезия и аммония понижают вязкость воды, был открыт Вагнером (Wagner)²³. Некоторые из этих солей были вновь исследованы Джонсом (H. C. Jones) и его сотрудниками, а также Гетманом, тогда как растворы азотнокислого цезия были изучены Мертоном (Merton)²⁴ в широких пределах концентраций и в интервале температур от 0 до 25°. Результаты Гетмана для подистого калия и различных солей аммония уже были изложены (рис. 38 и 39). Цифры Мертона представлены в табл. 14 (стр. 114); концентрации выражены в граммолекулах на

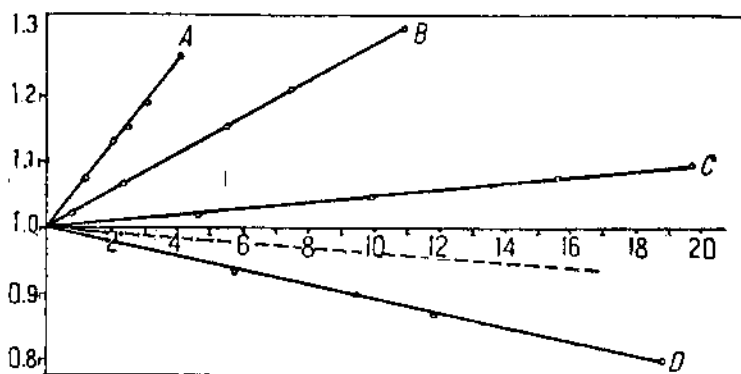
1000 г раствора, а вязкость в виде отношения $\frac{\eta}{\eta_0}$ относительно воды при той же температуре. Последние два столбца представляют $\frac{\eta}{\eta_0}$ при 18 и 25° при той же концентрации, так что их можно

просто сравнивать: везде $\frac{\eta}{\eta_0}$ больше при большей температуре. При высшей концентрации и температуре относительная вязкость все еще меньше единицы, однако линейная экстраполяция (которая, судя по результатам Гетмана для KJ, дает слишком низкую цифру) из интервала от 18 до 25° указывает, что вязкость становится равной единице около 54°.

Джонс и Визей (Jones and Veazey)²⁵ предложили следующее объяснение уменьшения вязкости вышеуказанных солей. Эффекты аниона и катиона аддитивны, однако, в то время как анион и недиссоциированная соль всегда увеличивают вязкость, для катиона это зависит от его атомного объема. Авторы указывают, что калий, рубидий и цезий имеют наибольший атомный объем; объем иона NH_4 неизвестен, но из его общих химических свойств по отношению к K и Rb можно считать его еще большим. Если несколько малых молекул воды прилипают к этим большим ионам, „поверхность трения“ уменьшается и вязкость становится меньше.

Представление о вязкости, как о трении между твердыми молекулами, вся поверхность которых к тому же играет активную роль.

представление — широко использованное Торпом и Роджером, — является несколько затруднительным для понимания. Для подтверждения того, что образование из большого числа мелких молекул малого числа больших увеличит вязкость, Джонс и Визей делают ссылку на смеси спирта с водой, которые имеют вязкость значительно большую, чем у обоих компонентов (стр. 134); обе жидкости ассоциированы, и степень ассоциации каждой уменьшается от присутствия другой. Однако увеличение вязкости смесей допускает другое объяснение, а предположение Джонса и Визей несовместимо с поведением воды под давлением. Как это было показано Гаузером, а также Бриджменом, вязкость воды при тем-



40. Вязкость растворов иодида калия в органических растворителях по Гетману.

A — метиловый спирт, B — этилен — гликоль, C — фурфурол, D — глицерин. Абсциссы — гр. в 100 см³ раствора.

пературе ниже 30° вначале уменьшается под давлением, и эффект вполне ясно сопровождается деполимеризацией, т. е. увеличением числа простых молекул.

Вопрос, почему уменьшение вязкости зависит исключительно от катионов, конечно совершенно отличен от только что рассмотренного, и Гетман²⁶ попробовал получить его разъяснение, определяя вязкость растворов иодида калия в различных растворителях, степень ионизации которых меньше, чем у воды, а именно: метиловый спирт, этиловый спирт, этиленгликоль, глицерин, фурфурол, ацетон и пиридин. На рис. 40 относительная вязкость при 25° нанесена вместе с концентрацией в граммах на 100 г раствора для метилового спирта, этиленгликоля, глицерина и фурфурола; концентрации, достижимые в других растворителях, слишком малы для избранной шкалы, однако для всех них, т. е. для этилового спирта,

ацетата и пиридина, иодистый калий увеличивает вязкость. Только в одном растворителе вязкость уменьшается, а именно в глицерине, и Гетман высказывает предположение, что в этом растворителе ионизация наибольшая.

Уменьшение относительной вязкости больше, чем в воде, значения для которой (из данных Гетмана при 30°) нанесены на рис. 40 пунктирной линией. Определения вязкости растворов других солей в глицерине были сделаны Дэвисом и Джонсом (Davis a. Jones) (loc. cit., гл. III).

Измерения Гетмана, произведенные при одной температуре, не дают объяснения следующему весьма интересному вопросу: будет ли изменение относительной вязкости с температурой в недиссоциированных растворителях то же самое, что и для электролитов, или KI в недиссоциированном растворителе будет вести себя, как не-электролит? Ввиду этого представляют большой интерес наблюдения Ранкена и Тейлора (loc. cit., стр. 108). Они нашли, что цианистая ртуть, которая сильно ионизована в водных растворах, в этом отношении ведет себя как не-электролит, т. е. производная $\frac{d}{dt} \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)$ отрицательна, как видно из нижеследующих цифр:

M/4 Hg(CN) ₂	Температура	15°	25°	35°	45°
	η/η_0	1,0361	1,0345	1,0330	1,0310

Эффект аниона явно проявляется, если сравнить сульфаты и галоиды: сернокислый калий и аммоний повышают вязкость воды, тогда как хлористые и иодистые соединения понижают ее.

Тейлор и Мур (Taylor a. Moor)²⁷ рассматривали эффект катиона более тщательно, чем ионный объем. В согласии с вышеизложенным они сравнивали калий железистосинеродистый, K₄Fe(CN)₆, и калий железосинеродистый, K₃Fe(CN)₆, и полагали, что железистая соль с четырьмя К-ионами дает меньшую вязкость, чем железная с тремя К-ионами. Однако на самом деле получается наоборот, как показывают следующие цифры:

Молей на литр	Вязкость в сантипуазах при 25°	
	K ₄ Fe(CN) ₆	K ₃ Fe(CN) ₆
0,50	0,00918	0,01120
0,25	0,00932	0,00996
0,125	0,00910	0,00944

В отношении же ионного объема авторы определили вязкость растворов некоторых четверных солей аммония. Объем этих ионов неизвестен, но он должен быть значительно больше, чем у иона аммония. Тем не менее данные в табл. 20 показывают, что все соли увеличивают вязкость воды.

20. Вязкость растворов четверных солей аммония

(Тейлор и Мур)

m — граммов на 1000 г воды

ρ — плотность

η/η_0 — относительная вязкость (по отношению к воде при той же температуре)

25°			35°		
m	ρ	η/η_0	m	ρ	η/η_0
Иодистый тетраметиламмоний					
0,0685	1,0022	1,0042	0,1106	1,0019	1,0036
0,1300	1,0064	1,0060	0,1527	1,0050	1,0076
0,2350	1,0149	1,0124	0,1774	1,0065	1,0127
Хлористый тетрапропиламмоний					
0,2733	0,99520	1,2405	0,1772	0,99266	1,1350
0,2771	0,99529	1,2450	0,3324	0,99161	1,2600
0,6177	0,99433	1,6235	0,7884	0,99013	1,8330
0,7884	0,99425	1,8250			
Хлористый тетраэтиламмоний					
0,2911	0,99713	1,0987	0,2935	0,99401	1,1076
0,5893	0,99755	1,2187	0,4747	0,99126	1,1760
0,7878	0,99915	1,3155	0,7509	0,99467	1,3000
1,148	0,99935	1,5255	1,0922	0,99570	1,4571

Авторы полагают, что причиной является малая плотность этих растворов, которая для хлористого тетрапропиламмония при 25° значительно меньше, чем для воды. Интересно рассмотреть изменение объема в других растворах, так как естественно предположить связь между изменением объема и изменением вязкости при растворении солей в воде, хотя бы эта связь и не имела простого количественного характера. В табл. 21 представлены данные Галпарта (Happart)²⁸. δ — сжатие в кубических сантиметрах при растворении твердой соли плотности ρ в 100 см³ раствора, содержащего

p процентов. Сжатие наибольшее для хлористого натрия, который увеличивает вязкость воды, и меньше для хлористого калия, который понижает вязкость в некотором пределе концентрации и температуры. Это сжатие отрицательно для хлористого аммония, который производит тот же эффект, что и хлористый калий. Более определенные заключения можно было бы вывести, если бы имелись подходящие данные для большого интервала температур.

21. Сжатие δ в растворах солей, содержащих $p \text{ г}$ в 100 см^3

(Гаппарт)

NaCl $\gamma = 2,23$		KCl $\gamma = 1,579$		NH ₄ Cl $\gamma = 1,559$	
p	δ	p	δ	p	δ
1,03	0,22	1,76	0,278	1,87	-- 0,043
3,46	0,63	3,15	0,478	2,98	0,071
3,61	0,65	4,65	0,663	3,44	-- 0,085
4,81	0,845	5,3	0,748	4,43	-- 0,153
4,95	0,86	6,34	0,88	4,87	-- 0,173
5,52	0,94	8,72	1,15	6,85	-- 0,216
8,50	1,40	—	—	—	—

Изменение вязкости растворов с температурой не привлекало столько внимания, как для чистых жидкостей. Герц и Мартин (Herz u. Martin)²⁹ пробовали представить текучесть растворов солей, приведенных в табл. 15, при помощи формулы Бачинского (стр. 115):

$$\varphi = \frac{v - \omega}{c}$$

(v — удельный объем, ω и c — постоянные), а также при помощи линейной формулы, предложенной Мейером и Розенкранцем (Meyer u. Rosenkranz)³⁰.

$$\varphi = a + bT,$$

где a и b — постоянные, а T — абсолютная температура. Согласно однако далеко не удовлетворительное, так как ошибки в 10% встречаются только в 2—3 случаях, а максимальные ошибки достигают 7 и 80%.

Аномалия растворов электролитов

Ниже описаны дальнейшие особенности электролитов или, точнее, растворов солей, обнаруженные Грюнейзенем (Grüneisen)³¹. Он нашел, что для 18 солей выражение

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

$$m$$

$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)$ — относительная вязкость по отношению к воде при той же температуре, m — концентрация в грамм-эквивалентах) имеет минимум, тогда как соль или увеличивает, или уменьшает вязкость. Грюнейзен полагает, что этот эффект, который не обнаруживается в растворах не-электролитов, лучше всего объясняется диссоциацией; увеличение инкремента относительной вязкости на грамм-эквивалент при сильном разбавлении наиболее легко объясняется предположением, что диссоциация молекул всегда производит увеличение вязкости.

Далее Грюнейзен пытается вывести формулу вязкости в предположении, что каждый род ионов увеличивает вязкость в линейном отношении к своей концентрации и что здесь нет взаимодействия. Он приходит к следующему выражению:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{A\alpha + B(1 - \alpha) + C}{m},$$

где A , B и C — постоянные, а α — степень диссоциации.

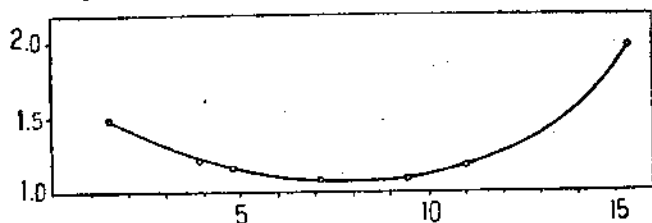
Ввиду различных упрощений при выводе и наличия трех постоянных Грюнейзен полагает, что это уравнение не более как интерполяционная формула. Он пробовал ввести вместо α значение $\frac{\Lambda_m}{\Lambda_\infty}$,

т. е. отношение молекулярной проводимости при концентрации m и при бесконечном разбавлении, а также произвел экспериментальные исследования до концентрации, в несколько раз больше нормальной. Наблюдения при малых концентрациях наиболее важны для определения коэффициента A , который дает инкремент относительной вязкости одного грамм-эквивалента, вполне диссоциированного в литре воды, в предположении, что нет взаимодействия ионов. Грюнейзен указывает на значительные затруднения проверки эффекта аддитивности ионов: так как при наименьшей концентрации, при которой

вязкость может быть определена с достаточной точностью, диссоциация все же далека от совершенной.

Существование минимума на кривой инкремент вязкости — концентрация было подтверждено Апплебеом (loc. cit., стр. 41) для азотно-кислого лития, увеличивающего вязкость, и Мертоном — для азотно-кислого цезия, уменьшающего вязкость. На рис. 41 представлено

одно из измерений Апплебея, где инкремент вязкости $\frac{\eta - 1}{\eta_0 m}$ нанесен вместе с $10^3 \times \sqrt{m}$ по методу, выбранному Грюнейзеном для получения „практической шкалы“.



41. Аномалия электролитов по Апплебею и Грюнейзену. Ординаты — $(\eta/\eta_0 - 1)/m$. Абсциссы — $10^3 \times \sqrt{m}$.

Апплебей нашел, что для очень разбавленных растворов результаты не могут быть представлены удовлетворительно при помощи формулы Грюнейзена. Он предлагает выражение, которое кроме предположений Грюнейзена содержит еще неизвестные факторы, например число молекул воды ординарных и тройных, так что обсуждение этого вопроса является преждевременным.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Burkhardt, *Zeit. Rubenzuckerind.*, 1874, цитировано по Bingham and Jackson, loc. cit. (6).
2. G. Rudolf, *Zeit. physik. Chem.*, 43, 281 (1903).
3. E. Grønneisen, *Wiss. Abh. d. Phys. Tech. Reichsanst.*, 4, 239 (1905).
4. W. Heber Green, *Trans. Chem. Soc.*, 3, 2033 (1908).
5. R. Hosking, *Phil. Mag.* (5), 43, 274 (1900).
6. E. C. Bingham and R. F. Jackson, *Scient. Pap. Bur. Stand.*, No 238 (1917).
7. W. W. Taylor and C. Ranken, *Trans. Roy. Soc. Edin.*, 45, 397 (1906).
8. A. Einstein, *Ann. d. Phys.* (1), 19, 289 (1906).
9. S. Arrhenius, *Zeit. physik. Chem.*, 1, 235 (1887).
10. A. E. Dunstan and F. B. Thole, *The Viscosity of Liquids*, p. 41 (London 1914).

11. J. Wagner and J. Mühlenbein, *Zeit. physik. Chem.*, 43, 82 (1903).
12. G. Rudolf, loc. cit. (2), p. 257.
13. E. E. Fawcitt, *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 25, 51 (1904).
14. A. W. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 13, pt. 1 (1917).
15. J. Kendall and K. P. Monroe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 9, 1802 (1917).
16. G. Wiedemann, *Pogg. Ann.*, 99, 221 (1856).
17. S. Arrhenius, loc. cit. (9).
18. W. R. Bousfield and T. M. Lowry, *Phil. Trans.*, A, 204, 253 (1905).
19. S. Arrhenius, loc. cit. (9).
20. Tucker, *Landolt und Börnstein.*, Erg. Band. 1927.
21. F. H. Getman, *J. de Chim. phys.*, 5, 344 (1907).
22. F. H. Getman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 721 (1908).
23. J. Wagner, *Zeit. physik. Chem.*, 5, 31 (1891).
24. T. R. Merton, *J. Chem. Soc.*, 97, 2451 (1910).
25. H. C. Jones and W. R. Veazey, *Amer. Chem. J.*, 37, 435 (1906).
26. F. H. Getman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1077 (1908).
27. W. W. Taylor and T. W. Moore, *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 28, 461 (1900).
28. Happart, цитировано по Landolt und Börnstein, 4 th. ed., p. 288.
29. W. Herz und E. Martin, *Zeit. anorg. Chem.*, 132, 41 (1924).
30. O. E. Meyer, *Wied. Ann.*, 2, 357 (1877).
31. E. Grüneisen, loc. cit. (3).
32. L. J. Simon, *C. R.* 176, 437 (1923).

Старые работы, представляющие исторический интерес.

1. Th. Hübener, *Pogg. Ann.*, 150, 243 (1878), Salt solutions of equal density.
 2. A. Sprung, *ibid.* 159, 1 (1876), Extensive investigation on salt solutions.
 3. A. Wijkander, *Beibl.*, 3, 8 (1879), Sulphuric acid and sodium hydrate.
 4. J. A. Hannay, *Proc. Roy. Soc.*, 28, 279 (1879), The first paper in which equimolar solutions are compared.
 5. H. Brückner, *Wied. Ann.*, 42, 237 (1891), Alkaline chlorides.
 6. K. Mützel, *ibid.*, 43, 15 (1890).
 7. C. Lauenstein, *Zeit. physik. Chem.* 9, 417 (1892), Organic sodium salts.
 8. H. Euler, *ibid.*, 25, 535 (1895), Attempt to find constants for ionic friction.
-

IX. ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

● Уже Пуазейль (Poiseuille)¹ и Грэм (Graham)² измеряли время истечения некоторых жидких смесей, и с тех пор этот вопрос привлекал постоянное внимание. Размер экспериментального материала может быть ясен из рассмотрения данных в дополнительном томе таблиц Ландольта — Бернштейна 1927 г. (Landolt a. Börnstein); число этих данных достигает девятнадцати сотен. Эти исследования производились с различными объектами и грубо делятся на два класса: 1) попытки найти математическое выражение, связывающее вязкость смеси с вязкостью ее составляющих, а также с их относительным содержанием; 2) попытки вывести изменение степени ассоциации или образование сложных соединений в смеси из особенностей кривых вязкость — состав и их отклонения от законов, предполагаемых выполнимыми для идеальных смесей. Основное затруднение при установлении определенных заключений из громадного числа данных состоит в том, что закон „идеальных“ смесей неизвестен.

Эмпирические формулы

Кендалл и Монроу (Kendall a. Monroe)³ подчеркивают это обстоятельство в своем интересном резюме. Простейшее предположение состоит в том, что вязкость идеальных смесей аддитивна:

$$\tau = \tau_1 x + \tau_2 (1 - x),$$

где τ — вязкость смеси, τ_1 и τ_2 — вязкости составляющих, а x — фракция первой из компонент смеси. Разные авторы выражают x произвольно в объемной, весовой или молярной фракции. Однако нет таких смесей, которые следовали бы этому линейному закону, каким бы путем ни выражалась концентрация; кривые $\tau - x$, наиболее близкие к линейной зависимости, все же дают некоторый прогиб (выпуклый по отношению к оси абсцисс), или, другими словами, вязкость смеси везде меньше, чем вычисленная по линейной формуле.

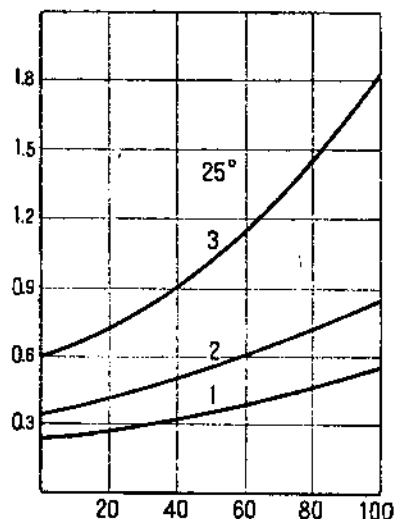
Бингам⁴ предположил, что не вязкость, а текучесть должна быть аддитивна:

$$\varphi = \varphi_1 x + \varphi_2 (1 - x).$$

Это выражение впервые испробовал Лис (Lees)⁵ и нашел разногласие с опытом, если концентрация выражена в объемной фракции; оно также не удовлетворяется, если употреблять весовые фракции, как это было предположено Друккером и Касселем (Drucker a. Kassel)⁶. Чисто эмпирическая формула была предложена Аррениусом⁷:

$$\eta = \tau_1^x \tau_2^{(1-x)}, \text{ или } \lg \eta = x \lg \tau_1 + (1-x) \lg \tau_2.$$

Таким образом логарифм вязкости предполагается аддитивным. Логарифмическая формула, где x выражено в объемной фракции, хорошо



42. Вязкость идеальных смесей (Кендаль и Монроэ).

1 — толуол — этиловый эфир, 2 — декан — гексан при 25° Ц, 3 — нигробензол — бензол. Абсциссы — молярные проценты первой компоненты.

удовлетворяется для смесей, содержащих до 0,1 одной из компонент, однако не в состоянии представить вязкость смеси для всего интервала от $x=0$ до $x=1$. Кендаль пробовал выражать концентрацию в молярной фракции и во многих случаях получил лучшее приближение к опытным данным. Формула конечно применялась и для текучести, а именно $\lg \eta = -\lg \varphi$. (Видоизмененная формула прилагалась к растворам и была уже рассмотрена на стр. 108.)

Кендаль и Монроэ испробовали все формулы на 84 смесях неассоциированных (по предположению) и химически недействительных жидкостей. В общем они дают кривые, которые, как было указано,

имеют тем больший прогиб, чем больше разница между вязкостью компонент, каким бы способом ни выражалась концентрация. Отклонение от прямой линии обыкновенно меньше, когда концентрация представлена в молярной фракции, как например на рис. 42, на котором приведены три типичных примера.

Ниже приведены среднее расхождение, максимальное расхождение с плюсом и минусом и систематическое отклонение, т. е. излишек

отклонений одного знака над противоположным, и, как средний, результат для 84 смесей.

Не легко вывести заключение из этих цифр, так как всегда можно приписать разницу отклонению от идеального характера смеси.

	Отклонение в %		
	среднее	максимальное	систематическое
Вязкость линейная, концентрация в объемных долях	11,1	— 66	+ 10,2
Логарифмы вязкости, концентрация в объемных долях	4,7	+ 27	+ 3,6
Текучесть линейная, концентрация в объемных долях	3,4	— 22	— 1,8
Текучесть линейная, концентрация в весовых долях	3,2	15	— 0,1
Логарифмы вязкости, концентрация в молярных долях	2,3	+ 8	— 0,2

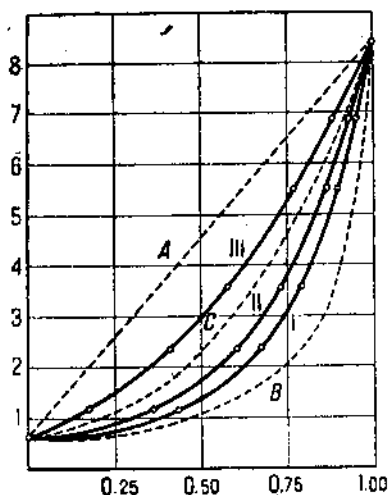
„Идеальные“ смеси

Кендал и Монроэ пытались найти идеальные смеси, в особенности такие, у которых составляющие имели бы большую разницу в вязкости и молекулярных весах. Многочисленные предыдущие исследования были произведены с парами, составляющие которых обладали вязкостью и молекулярными весами, не далекими друг от друга, и это уменьшало разногласие при выражении концентрации различными путями.

Одна из выбранных смесей была бензол — бензилбензоат. Калориметрические измерения не показали ни выделения, ни поглощения тепла при смешивании; определения плотности показали, что при смешивании не происходит изменения объема; и наконец понижение точки замерзания бензола в бензилбензоате было найдено нормальным. Вязкость сложного эфира приблизительно в 14 раз больше, чем у бензола, а молекулярный вес приблизительно в три раза, тогда как плотность больше на 30%.

На рис. 43 сплошными линиями изображена вязкость, определенная экспериментально, вместе с концентрацией сложного эфира, выраженной для I кривой в весовых долях, для II в объемных долях, для III в молярных долях. Пунктирные линии представляют вычисленную вязкость, а именно: линия A — из линейной формулы вязкости; B — из линейной формулы текучести (ясно, что это будет гипербола) и C — из логарифмической формулы.

Экспериментальные кривые η — x значительно отличаются в зависимости от способа выражения состава и не приближаются ни к одной из кривых, вычисленных из уравнений, выведенных в ргогг. Тогда возникает вопрос, нельзя ли найти какое-либо другое выра-



43. Вязкость смеси бензилбензоат — бензол (Кендаль и Монроэ).

Вычисленная: А — линейная зависимость η , В — линейная зависимость η , С — логарифмическая зависимость η . Наблюденная: I — концентрация в весовых долях, II — концентрация в объемных долях, III — концентрация в молярных долях.

жение для вязкости этой смеси, которая достаточно близка к идеальным. Кендаль и Монроэ нашли, что это удовлетворяется формулой кубического корня, уже указанной выше (стр. 111):

$$\eta^{1/3} = x \eta_{11}^{1/3} + (1-x) \eta_{22}^{1/3},$$

где x — молярный процент концентрации эфира. Это уравнение весьма точно воспроизводит вязкость смеси бензол — бензилбензоат и также хорошо две другие подобные системы, но не удовлетворяется для смеси толуол — бензилбензоат, как видно из цифр в табл. 22.

Можно согласиться с Кендалем и Монроэ в том, что попытки оты-

скать причину несогласия безуспешны и что формула кубического корня не имеет никаких теоретических оснований. Они полагают,

22. Вычисленные и наблюдаемые значения вязкости смеси толуол — бензилбензоат

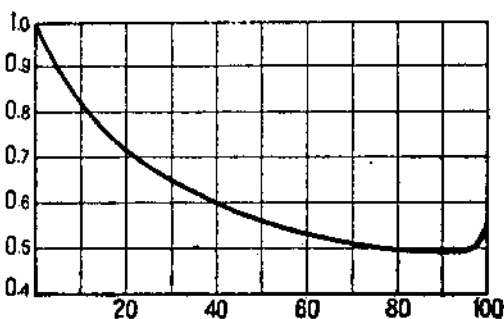
(Кендаль и Монроэ)

Проценты сложного эфира в см си			η (в сантипуазах)		Разница в процентах
по весу	по объему	молярные	наблюденная	вычисленная	
0,00	0,00	0,00	0,5520	—	—
41,69	35,58	23,67	1,183	1,362	+ 15,1
63,11	56,93	42,61	2,015	2,399	+ 19,1
81,09	76,82	65,02	3,614	4,182	+ 15,7
89,60	86,94	78,90	5,086	5,645	+ 11,1
95,41	94,16	90,02	6,600	7,021	+ 5,5
100,00	100,00	100,00	8,450	—	—

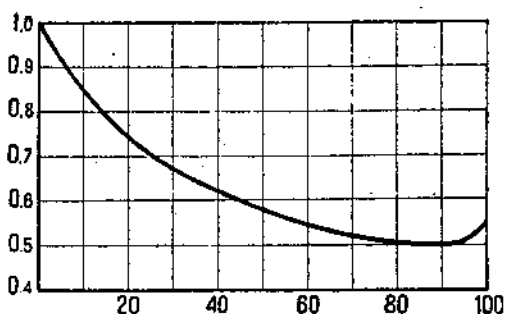
что производить интерполяцию труднее, если разница между вязкостью компонент больше, а эта разница является наибольшей для толуола и бензилбензоата, а именно: $\eta_1 = 0,5520$ и $\eta_2 = 8,4500$ сантипуазов или 1:15,3. Для бензола же $\eta_1 = 0,6044$, и возможно, что отношение вязкостей 13,9 является максимальным, при котором удовлетворяется интерполяционная формула. Еще можно заметить, что формула кубического корня лучше прочих выражает вязкость смесей, близких к идеальным, как например гексан — декан (смесь, измеренная Бингамом).

Типы кривых вязкость — состав

Автор полагал, что лучше отказаться от исторического порядка и начать эту главу рассмотрением вышеописанных исследований, потому что они совершенно ясно показывают, что функция вязкость — состав для смесей, близких к идеальным, точно неизвестна, но во всяком случае не линейна. Тогда ясно, что все попытки вывести изменения в молекулярной структуре и химическом строении смесей из особенностей кривых η — x и из их отклонения от предполагаемого линейного закона должны рассматриваться с осторожностью при условии, если нет независимых доказательств таких изменений. Теперь могут быть рассмотрены главные типы таких кривых.



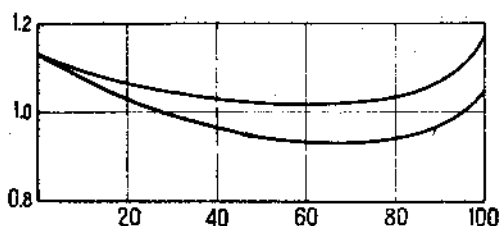
44. Нитробензол — бутиловый спирт (нормальный) по Вагнеру. Абсциссы — проценты по весу нитробензола.



45. Нитрометан — этиловый спирт по Вагнеру. Абсциссы — проценты по весу нитрометана.

Примеры простых выпуклых к оси x кривых, у которых $\frac{d\eta}{dx}$ непрерывно увеличивается или уменьшается, уже были приведены.

Очень часто $\frac{d\eta}{dx}$ изменяет знак, т. е. вязкость проходит через минимум, который, как твердо установлено, может лежать ниже, чем



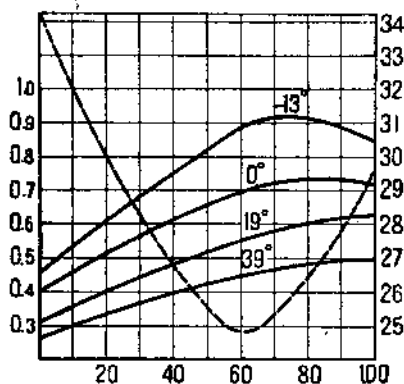
46. Вязкость смесей фенола (верхняя кривая) и анизол (нижняя кривая) с этиловым спиртом по Бекеру. Абсциссы — объемные проценты первой компоненты.

вязкость меньшей компоненты, так что „отрицательная“ вязкость вполне совместима с жидкими смесями. Примерами таких смесей могут служить нитробензол — бутиловый спирт норм. (рис. 44) и нитрометан — этиловый спирт (рис. 45), измеренные

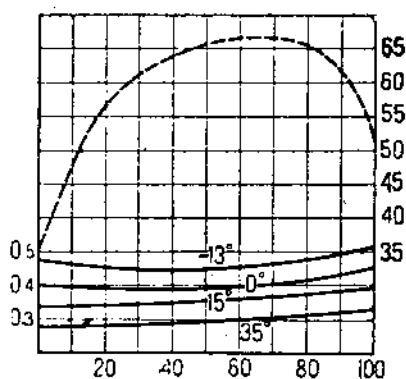
Вагнером и Мюленбайном (Wagner u. Mühlenbein)⁸, а также фенол и анизол с этиловым спиртом (рис. 46), измеренные Бекером (Becker)⁹.

Кривые, имеющие максимумы

Кривые, вогнутые к оси концентраций, у которых $\frac{d\eta}{dx}$ не изменяет знака, встречаются очень редко; обыкновенно кривая вязкости имеет максимум. Примером такого типа является смесь хлороформ —



47. Вязкость и давление паров смесей. Ацетон — хлороформ.

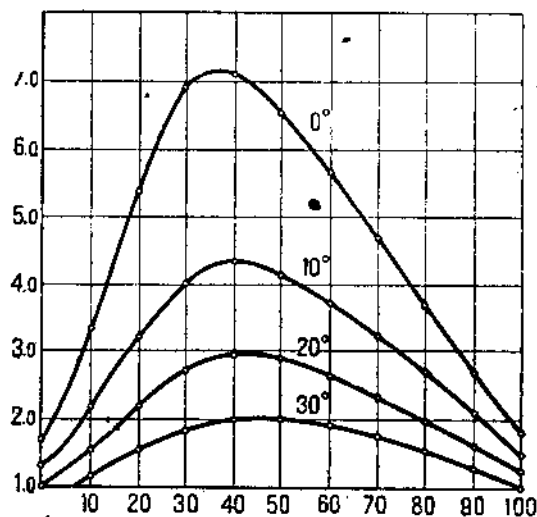


48. Вязкость и давление паров смесей. Ацетон — сероуглерод.

Ординаты: слева — сантипуазы, справа — сантиметры ртутного столба. Абсциссы — объемные проценты второй компоненты.

ацетон, кривые вязкость — концентрация которой для четырех температур нанесены сплошными линиями на рис. 47. Они могут быть рассмотрены вместе с представленными на рис. 48 кривыми (имею-

щими минимум) смеси ацетон—сероуглерод. Оба эти примера взяты из исчерпывающих наблюдений Фауста¹⁰ для смесей, у которых ранее Завидским (Zowidzki)¹¹ были определены кривые давления паров. У Фауста приведена обширная библиография по исследованию смесей. Фауст полагает, что состав, при котором имеет место максимум или минимум, является функцией температуры; с повышением температуры максимум все более и более сдвигается по направлению к более вязкой компоненте и в то же время становится менее резко выраженным или исчезает совсем. Наоборот, в смесях, имеющих минимум, с повышением температуры он передвигается к менее вязкой компоненте и также имеет тенденцию исчезнуть. В обоих случаях эффект одинаков, т. е. вязкость с повышением температуры все больше и больше приближается к значениям, вычисленным из линейной формулы. Курьезно, что этот факт противоречит предположению Бингама об аддитивности текучести, так как кривая $\varphi-x$ становится все более и более гиперболична, когда кривая $\eta-x$ приближается к прямой линии.



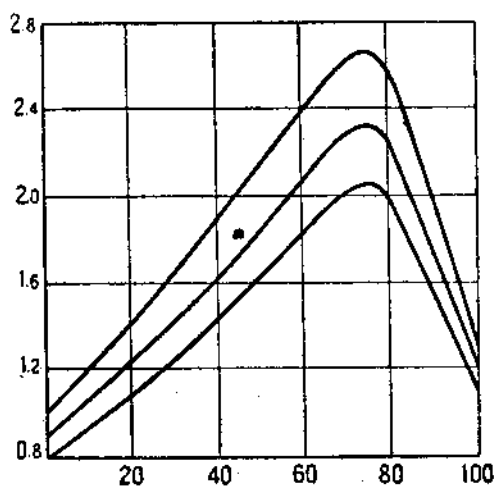
49. Вязкость смесей этилового спирта с водой по Бингаму и Джексону. Абсциссы — весовые проценты спирта.

Очень резкий максимум показывают смеси некоторых органических жидкостей, как например спирты или уксусная кислота с водой, которые в широком масштабе исследовались Дунстаном и Толем (Dunstan a. Thole)¹², Гетманом (Getman)¹³ и Бингамом и Джексон-ном (Bingham a. Jackson)¹⁴.

На рис. 49 представлены кривые вязкость—концентрация для смесей этилового спирта с водой при четырех температурах по данным последних авторов. Кривые сильно выпрямляются с повышением температуры, однако до 40° максимум практически остается при одном и том же составе около 40% спирта по весу; при 60° ма-

ксимум лежит около 50⁰/₀. Кривая для метилового спирта и воды (Гетман) при 60° — почти прямая. Кривые для уксусной кислоты с водой (рис. 50) очень похожи на смеси спирт — вода с таким же резким максимумом, который остается при одном и том же составе для некоторого интервала температур. Такие максимумы всегда появляются, когда происходят сжатие и выделение тепла при смешивании и когда предполагается химическое соединение в смеси органического основания и кислоты.

Прежде обсуждения специальных случаев необходимо резюмировать некоторые попытки объяснения различных типов кривых. Все они



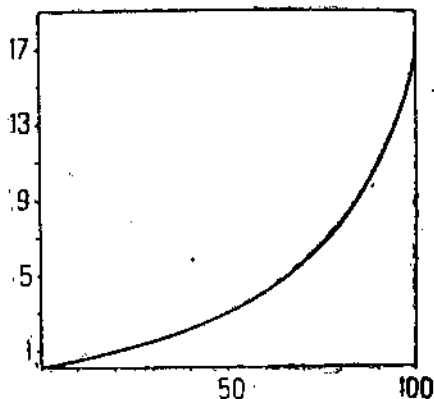
50. Вязкость смесей уксусной кислоты с водой по Дунстану при 20, 25 и 30°. Абсциссы — объемные проценты уксусной кислоты.

предполагают, что могут быть рассчитаны отклонения от линейного закона аддитивности, который должен выполняться для идеальных смесей, хотя необходимо еще раз подчеркнуть: не установлено, что идеальные в обычном смысле этого слова смеси ведут себя таким простым образом. Особо от этого общего мнения были высказаны две диаметрально противоположные точки зрения. Джонс и Визей (стр. 120) установили, что в смесях ассоциированных жидкостей каждая компонента понижает степень ассоциации другой; в результате образования большого числа простых молекул из малого числа больших комплексов, вместе с увеличением „поверхности трения“ получается и увеличение вязкости. Помимо трудностей усвоения такого взгляда на механизм вязкости, необходимо заметить, что есть такие кривые зависимости вязкости от состава смесей сильно ассоциированных жидкостей, которые обладают большим прогибом, как например, этиленгликоль — вода, тогда как из рассуждений Джонса и Визея на этих кривых можно ожидать максимум.

Противоположное мнение высказывают Дунстан и его сотрудники¹⁵, которые доставили значительную часть экспериментального мате-

риала. Дунстан и Толь предполагают, что так называемые ассоциированные жидкости и практически такие, которые содержат гидроксильную группу, имеют относительно большую вязкость, и отсюда заключают, что максимум на кривой вязкости указывает на дальнейшую ассоциацию и возможность образования соединения. Изогнутые кривые и минимум, на этом основании, объясняются диссоциацией, как например у кривой этиленгликоль — вода (рис. 51), на которую уже делалась ссылка.

Как излагалось, максимум по предположению получается, когда происходит химическое соединение; возникает вопрос, нельзя ли наоборот сделать предположение, что все максимумы объясняются образованием соединений или определенных гидратов. Грахам (loc. cit., стр. 127) первый сделал это предположение. Далее он полагает, что отношение компонент, при котором достигается максимум, указывает на состав сложного соединения. В дальнейшем было предложено в виде критерия о соединениях, что положение максимума не должно изменяться с температурой¹⁶ и что его перемещение с температурой опровергает существование соединения



51. Вязкость смесей этиленгликоля с водой по Дунстану. Абсциссы — объемные проценты гликоля.

или определенного гидрата. Дунстан и Толь возражают, что гидраты могут быть так неустойчивы, что изменение их с температурой или концентрацией производит относительное смещение. Это разногласие во мнениях не ограничивается максимумами вязкости, но возникает общий вопрос, достаточно ли особенности какого-либо физического свойства смеси для предположения в ней соединения¹⁷. В этом смысле интересно кратко рассмотреть ряд случаев, в которых два свойства показывают такую особенность, например давление паров и вязкость. Существование такой связи было впервые показано Фаустом (loc. cit., стр. 133), обнаружившим, что смеси, имеющие вязкость большую, чем вычисленная из линейной формулы, имеют давление паров меньше, чем вычисленное на этом же основании. Примером служат: пиридин — уксусная кислота, анилин — уксусная кислота, уксусный ангидрид — вода и хлороформ — ацетон.

Образование соединений практически известно в первых трех смесях, и вероятно существование соединения и в четвертой смеси, так как при смешивании выделяется тепло. Противоположное поведение показывает смесь сероуглерод — ацетон, имеющая минимум вязкости при низкой температуре и максимум на кривой давления паров.

Особенности кривых вязкости и давления паров

На рис. 47 и 48 (стр. 132) нанесены пунктирными линиями кривые давления паров, определенные Завидским (loc. cit.) при 35,17°. Ближайшая температура, при которой определена вязкость смеси ацетон — хлороформ, равна 39°, а смеси ацетон — сероуглерод 35°. При этих температурах максимум на одной и минимум на другой кривой совершенно исчезает, так что нельзя произвести сравнения и вывести заключения о соединениях, имеющих максимум или минимум. Смесь пиридин — вода ведет себя ненормально, так как обе кривые — и вязкость и давление паров — имеют максимум. Возможно, это объясняется образованием соединения в жидкости, которое в парах ¹⁸ диссоциировано до 96%.

Яйник (Yajnik) ¹⁹ с сотрудниками измерил еще несколько смесей, давление паров которых было определено Завидским, и в общем подтвердил результаты Фауста, а именно: смеси, имеющие практически линейные кривые вязкости, имеют подобные же кривые давления паров (например бензол — бромобензол); максимум на кривой вязкости соответствует минимуму на кривой давления паров, и наоборот. Он также случайно обнаружил, что соотношение Портера между температурами, при которых две жидкости имеют равные вязкости (стр. 70), выполняется также для двух смесей.

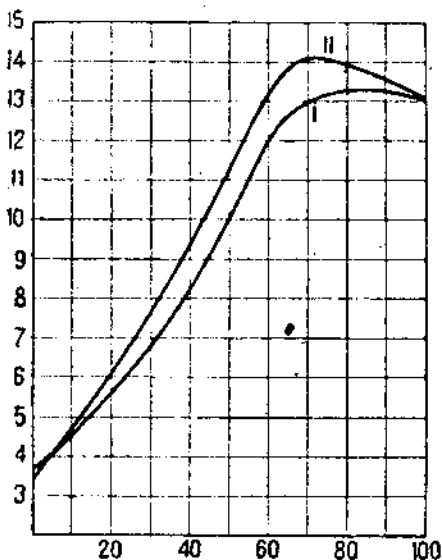
Кендаль и Монроэ в работе, ранее цитированной, также нашли параллелизм между кривыми вязкости и давления паров; они наблюдали три типа кривых и такое же объяснение предложили для двух аномальных кривых. Параллелизм однако не удовлетворяется в наиболее важном случае, так как кривые вязкости идеальных смесей всегда не вполне прямые линии.

Весьма вероятно предположение, что нет необходимости в том, чтобы отношение компонент, при котором достигается максимум, указывало состав соединения, вызывающего максимум. Финдлей (Findlay) ²⁰ и затем Деннисон (Denison) ²¹ предположили, что не положение максимума, но отклонение максимума от закона идеальных

смесей является решающим фактором. Однако это отклонение максимума неопределенно, поскольку закон для идеальных смесей неизвестен; и опять-таки предположение линейного закона не может внести в проблему какое-либо решение. Далее, если не вся

смесь, но часть ее составляющих образовала соединение или ассоциировалась, то с точки зрения Денисона это будет раствор соединения в смеси оставшихся неисследованными составляющих, и таким образом это будет тройная смесь. Ввиду неизвестности истинного закона двойных смесей представляется опрощенным пытаться интерпретировать поведение смесей из большого числа составляющих, тем более что концентрация их неизвестна. С другой стороны, как полагают Дунстан и Толь, положение максимума будет совпадать с составом соединения или комплекса, если вся или большая часть составляющих соединяется и если

вязкость соединения больше, чем каждой из составляющих. Возможно конечно, как полагает Бекер, что соединение может иметь меньшую вязкость, чем у какой-либо из составляющих, и в таком случае кривая должна иметь минимум. Однако на это нет указаний в том примере, который он имеет в виду (эфир — спирт).



52. Вязкость смесей по Цакалатосу.

I — *m*-крезол — анилин, II — *m*-крезол — *o*-толуидин. Абсциссы — молярные проценты *m*-крезола.

Максимумы вязкости и образование соединений

Сравнительная простота измерений вязкости естественно наводит на мысль использовать их для открытия соединения в смесях. Для подтверждения этой возможности были произведены многочисленные исследования с двойными смесями, у которых независимо известно существование соединений. Из них самые ранние исследования Цакалатоса (Tsakalatos) ²², изучившего смеси *m*-крезола с анилином и с *o*-толуидином. Обе кривые имеют весьма заметный

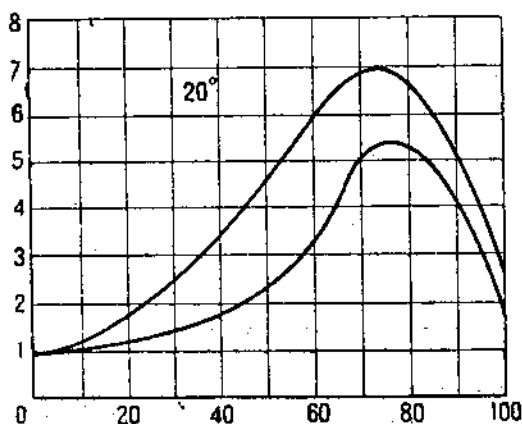
максимум при молярном отношении 65% *m*-крезола и 35% другой компоненты. Кривые плавления, определенные Кремано (Кремано)²², указывают на существование соединения одной молекулы *m*-крезола с одной молекулой анилина или *o*-толуидина. Смещение максимума на кривой вязкости указывает на тройной характер системы, состоящей из неактивной двойной смеси и соединения, которое в максимальном количестве присутствует при отношении 50:50 и отодвигает максимум к более вязкой компоненте.

Ацетон — хлороформ

Кривые этой смеси, измеренные Фаустом, приведены на рис. 47 и уже были нами рассмотрены. Цакалатос предполагает возможность соединения одной молекулы ацетона с одной молекулой хлороформа в количестве, увеличивающемся с понижением температуры. Кривая вязкости при -13° имеет максимум около 65 молярных процентов хлороформа; этот максимум с повышением температуры продвигается известным образом по направлению к более вязкой составляющей и наконец исчезает.

Пиридин и уксусная кислота

Здесь (рис. 53) весьма очевидно образование соединения из двух молекул пиридина с тремя молекулами уксусной кислоты. Вязкость



53. Вязкость смесей пиридина с уксусной кислотой (нижняя кривая) и с масляной кислотой (верхняя кривая) по Цакалатосу. Абсциссы — молярные проценты пиридина.

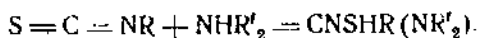
достигает максимума при 78 молярных процентах (вместо 60%) кислоты, тогда как максимум плотности находится около 86%. Масляная кислота и пиридин соединяются в том же отношении, и кривая вязкости обнаруживает максимум при 72% кислоты, тогда как максимум плотности приходится точно на молярное отношение соединения — 60% кислоты.

Максимум обеих кривых, как всегда, смещается по направлению к более вязкой составляющей.

Ряд особых систем изучили Курнаков и его сотрудники²⁴, которые считают, что максимум,двигающийся с температурой, недостаточен для установления определенного молекулярного соединения. Они опять-таки сравнивают такие смеси, которые обнаруживают максимумы и минимумы на кривых давления паров.

Курнаков нашел новый тип графиков, характеризующих двойную смесь, содержащую определенное соединение. Они состоят из двух ветвей выпуклых к оси концентраций и пересекающихся под некоторым углом в максимальной точке; максимум не зависит от температуры, и его положение соответствует составу соединения. Чтобы получить кривые такого типа, необходимо выбирать такие двойные смеси, которые оставались бы жидкими и однородными после того, как произошла реакция.

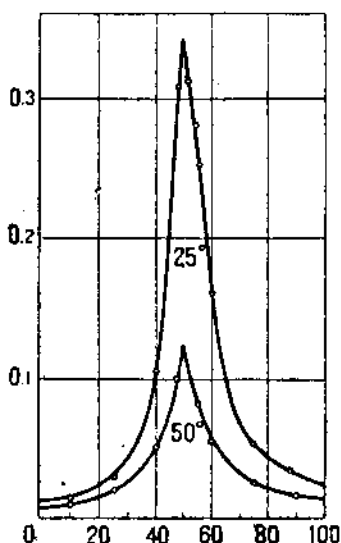
Наиболее подходящие реакции Курнаков и Жемчужный нашли между тиокарбамидами (горчичные масла) и вторичными аминами, которые приводят к образованию тиомочевинны согласно уравнению:



Эти реакции происходят со значительной силой и большим выделением тепла, однако продукты, имеющие низкую точку замерзания и малую тенденцию кристаллизации, долгое время остаются жидкими при комнатной температуре (тогда как первичные производные тиомочевинны, получаемые прибавлением аммиака или первичных аминов к горчичным маслам, превосходно кристаллизуются).

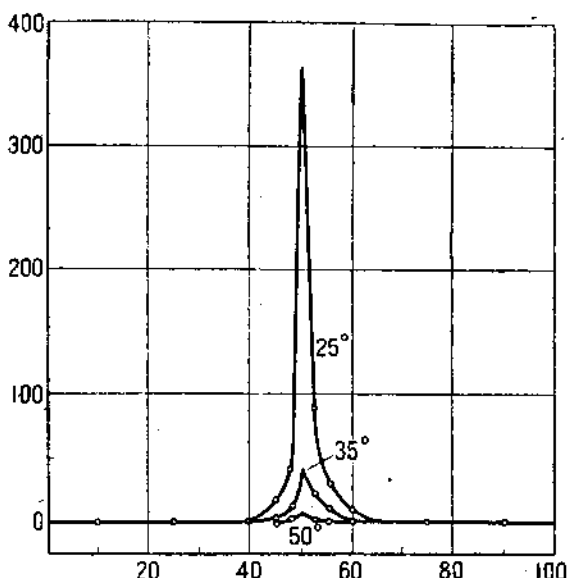
Примеры кривых вязкости двух таких смесей представлены на рис. 54 и 55, на которых ясно видны прерывность максимума и независимость от температуры.

В дальнейших работах Курнаков²⁵ определил кривые вязкости многих других смесей, диаграммы плавления которых были найдены в



54. Вязкость смесей аллилового горчичного масла и метиланилина по Курнакову. Абсциссы — молярные проценты метиланилина. Ординаты — паузы.

литературе или определены его сотрудниками. Системы нафталин — нитробензол, нафталин — *m*-динитробензол и нафталин — тринитро-

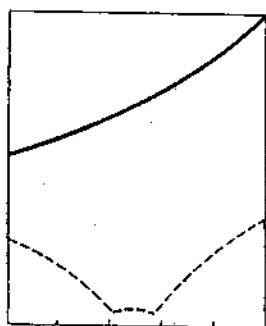


55. Вязкость смесей фенилового горчичного масла и диэтиламина по Курнакову. Абсциссы — молярные проценты диэтиламина. Ординаты — пуазы.

бензол (1:3:5) были найдены Креманом²⁶ в форме твердых соединений в эквимольном отношении. Эти соединения не могут суще-

ствовать при более высоких температурах.

Рис. 56 представляет кривую вязкости второй смеси при 90°, которая не имеет максимума, несмотря на весьма заметный разрыв непрерывности на кривой точки плавления. Далее исследовались смеси углеводородов с галогидными соединениями сурьмы и смеси углеводородов или сложных эфиров одноосновных кислот с хлорным оловом. Наиболее поразительная из них — это смесь этилформата с хлорным оловом, кривые вязкости которой при 30, 40 и 50°, так же как и кривые точки плавления, приведены на рис. 57. Все три кривых вязкости имеют очень острый



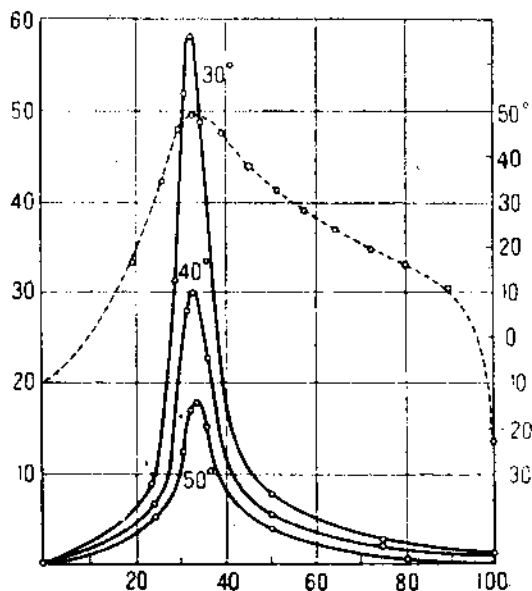
56. Вязкость (сплошная линия) и точки плавления (пунктирная линия) смесей нафталина и *m*-динитробензола по Курнакову. Вязкость при 90°.

максимум (или точку поворота) почти точно при 33 молярных процентах, т. е. одна молекула хлорного олова приходится на две молекулы сложного эфира; точка плавления также показывает весьма заметный максимум при этом отношении. Максимальная вязкость приблизительно в 71 раз больше наиболее вязкой компоненты хлорного олова и в 150 раз больше чем у сложного эфира

Смесь хлорного олова и уксусной кислоты, исследованная Странатаном и Стронгом (Stranathan a. Strong)²⁷, показывает еще более удивительное поведение. Кривая вязкости при 25,2° имеет острый максимум, у которого вязкость смеси в 263 раза больше, чем у уксусной кислоты (рис. 58). Максимум также заметен при 0°

и вязкость в 6¹/₂ раз больше, чем при 25,2°, тогда как положение его остается неизменным при молярном отношении 0,25 SnCl_4 (рис. 59). Здесь очевидно образуются соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$, на что указывает и выделение тепла при смешивании, а также уменьшение объема, достигающее весьма значительной цифры — 32,1%. Попытки определить кривую плавления для подтверждения существования соединения не имели успеха ввиду переохлаждения и постепенного увеличения вязкости, так что смесь превращалась в аморфное твердое тело.

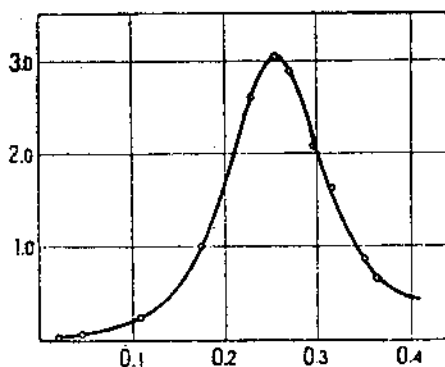
Описанные кривые показывают скорее резкий максимум, чем прерывность, постулированную Курнаковым как признак образования соединения; утверждение это несколько затруднительно для его кривых этилформиат — хлорное олово (рис. 57), и кривая для 50° также имеет скорее максимум, чем точку поворота.



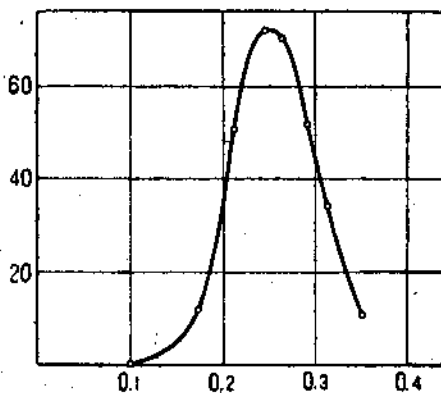
57. Вязкость (сплошные линии) и точки плавления (пунктирная линия) смесей этилформиата с четыреххлористым оловом по Курнакову. Ordinate: слева — вязкость, справа — температура. Abscиссы — молярные проценты SnCl_4 .

Теория смесей Мак-Леода¹

Ясно, что ни логарифмическая формула, ни формула кубического корня не могут дать максимума, и нет попыток достичь этого, построив эмпирическую формулу. Однако Мак-Леод²⁸ распространил со значительной долей успеха выражение, которое он прила-



58. Вязкость смесей уксусной кислоты с SnCl_4 . Ординаты — паузы. Абсциссы — в молярных долях. При температуре $25,2^\circ$.



59. Вязкость смеси уксусной кислоты и SnCl_4 . Ординаты — паузы. Абсциссы — в молярных долях. При температуре 0° .

гал для чистых жидкостей (ср. стр. 66), на жидкие смеси, хотя сложная природа проблемы заставила его сделать большое число произвольных предположений.

Мак-Леод предполагает, что вязкость смесей, так же как и чистых жидкостей, есть функция их свободного пространства; как было подчеркнуто ранее, смеси, имеющие максимум вязкости, показывают также определенное сжатие; одновременный эффект обоих явлений замечен многими наблюдателями, например Дунстаном, Толем и Гентом (Dunstan, Thole a. Hunt)²⁹, которые однако не предполагали причинной связи между ними. Мак-Леод утверждает, что увеличение вязкости происходит исключительно из-за сжатия смеси, или, другими словами, это сжатие производит тот же самый эффект, что и сжатие при охлаждении. Предположение это можно прилагать

только к жидкостям имеющим вязкость одного порядка.

Для вывода математического соотношения Мак-Леод рассуждает

¹ А. И. Бачинский ранее Мак-Леода (в 1920 г.) предложил формулу вязкости двойных жидких смесей, в общих чертах совпадающую с формулой Мак-Леода. Изв. Физич. инст. и Инст. биол. физики, Наркомздрав. т. I, вып. 5—6, 1921. (Прим. перев.)

следующим образом: если смешиваются две жидкости, одна из которых менее вязкая и потому обладает большим свободным пространством, в то время как другая, более вязкая, имеет меньшее свободное пространство, то представляется вероятным, что жидкость с большим свободным пространством отдаст его более вязкой жидкости, тогда как у первой жидкости свободное пространство становится меньше, чем в чистом состоянии. Менее вязкая составляющая таким образом показывает в смеси вязкость большую, чем это пропорционально ее объемной фракции, потому что свободное пространство ее уменьшилось, тогда как, наоборот, более вязкая компонента покажет вязкость меньше, чем это можно рассчитать соответственно расширению ее свободного пространства.

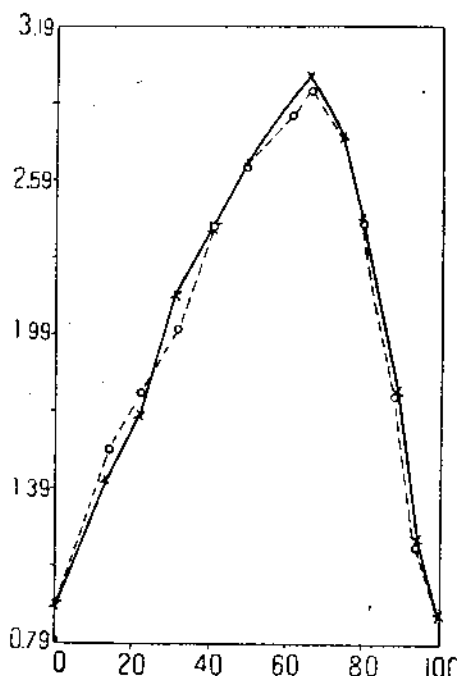
Если сделать простейшее предположение, что после смешивания свободное пространство разделится между компонентами в отношении их объемов, и далее положить, что линейный закон удовлетворяется для смесей жидкостей, имеющих одинаковое свободное пространство, то закон вязкости смеси двух жидкостей, имеющих начальную вязкость η_1 и η_2 ($\eta_1 < \eta_2$), содержание объемных фракций v_1 и v_2 ($v_1 + v_2 = 1$) и свободное пространство x_1 и x_2 , примет следующий вид:

$$\eta = \eta_1 v_1 \left(\frac{x_1}{x_1 - \Delta x} \right)^{A_1} + \eta_2 v_2 \left(\frac{x_2}{x_2 + \Delta x} \right)^{A_2}.$$

Здесь Δx по предположению — часть свободного пространства, перешедшего от менее вязкой жидкости к более вязкой, а A_1 и A_2 — показатели для чистой жидкости (стр. 66). Так как предполагается, что $x_1 > x_2$, то первый член увеличится меньше, чем второй уменьшится. Таким образом смесь жидкости малой вязкости с жидкостью большой вязкости должна дать кривую с прогибом, что и согласуется с опытом. Действительно, смешение двух таких жидкостей соответствует смешению двух равных частей одной и той же жидкости при различных температурах: результирующая вязкость не будет среднее их этих двух значений, но получится меньше. Если x_1 и x_2 почти равны, Δx мало, и кривая имеет весьма малый прогиб; если происходит значительное сжатие при смешивании, Δx будет отрицательно в обоих членах, так что в результате получится максимум; в противоположном случае, т. е. от расширения при смешивании, кривая вязкости будет иметь минимум.

Мак-Леод указывает, что он пытался приложить вышензложенное уравнение к различным смесям, показывающим резкий максимум.

но результаты, в общем соответствуя экспериментальным кривым, всегда меньше, чем наблюдаемые значения. Он предполагает вероятное объяснение этого разногласия в том, что более вязкая компонента не достигает свободного пространства пропорционально объему,



60. Вязкость смесей пиридина с водой при 25° (Мак-Леод). Абсциссы — объемные проценты первой компоненты.

как предполагается в формуле, но несколько меньше. За отсутствием путей для определения того, каким образом свободное пространство распределяется между двумя компонентами, дальнейшее упрощение становится необходимым. Линейный закон опять-таки предполагается выполнимым для смесей, составляющие которых имеют начальную вязкость одного порядка и у которых нет изменения объема при смешивании; далее свободное пространство предполагается одинаковым у обеих составляющих, и среднее значение его произвольно устанавливается — 0,100. Особые трудности возникают, когда вода является

одной из компонент, так как свободное пространство ее точно не установлено.

После этих предположений формула принимает следующий вид:

$$\tau = (\tau_1 v_1 + \tau_2 v_2) \left(\frac{0,100}{0,100 - C} \right)^{A_1 v_1 + A_2 v_2}$$

где C — сжатие на единицу объема. Так как предполагаемое свободное пространство слишком мало для одних и слишком велико для других веществ, значения A_1 и A_2 будут не те, что для чистых веществ, но должны быть вычислены из двух серий, данных для смесей. Естественно C определится из плотности, так что формула содержит две произвольных постоянных, если принять свободное пространство, как указано выше.

Мак-Леод испробовал эту формулу на ряде смесей, исследованных Дунстаном, Толем и Гентом³⁰, Торпом и Роджером³¹ и Брамлеем (Bramley)³². Способ вычисления ясен из табл. 23. Столбец 4-й представляет объем, вычисленный в предположении, что не происходит изменения при смешивании; столбец 5-й дает разницу между вычисленным и наблюдаемым объемом 1 г смеси, разделенную на вычисленный объем, т. е. сжатие на единицу начального объема. Данные для двух отношений, отмеченных звездочкой, употреблялись для вычисления показателей и приводят к следующим значениям:

$$A_1 (\text{пиридин}) = 4,363;$$

$$A_2 (\text{вода}) = 5,324.$$

23. Вязкость смеси пиридин — вода, вычисленная из сжатия

(Мак-Леод)

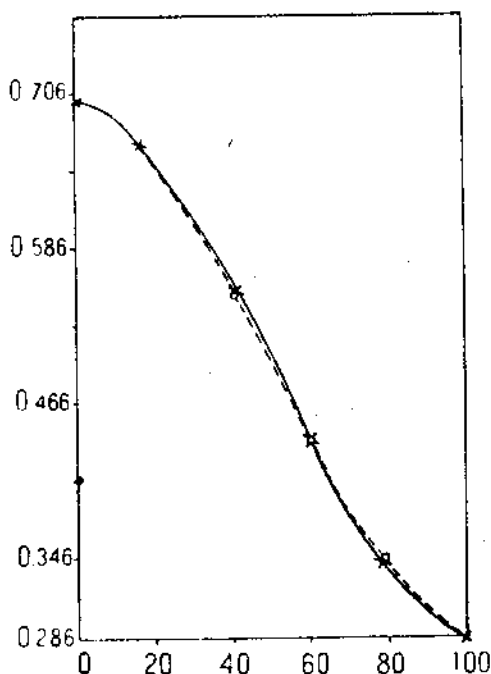
% пиридина	Плотность смеси	Объем 1 г смеси	Объем вычисленный	C/V _c	η наблюдаемая	η вычисленная
0,00	0,99717	1,00290	1,00290	0,00	0,891	—
15,33	1,00119	0,99882	1,00580	0,00694	1,246	1,290
25,55	1,00187	0,99818	1,00719	0,00895	1,4027	1,434
30,99	1,00242	0,99764	1,00882	0,01108	1,6916	1,600
*40,46	1,00359	0,99650	1,01066	0,01401	1,8630	1,863
50,03	1,00365	0,99642	1,01250	0,01588	2,0515	2,040
61,46	1,00282	0,99725	1,01472	0,01722	2,2155	2,157
64,99	1,00295	0,99712	1,01538	0,01799	2,2433	2,237
*75,01	1,0027	0,99972	1,01736	0,01734	2,1151	2,115
79,80	0,99769	1,00235	1,01826	0,01563	1,9201	1,908
87,96	0,99101	1,00925	1,01937	0,01041	1,4424	1,434
94,96	0,98353	1,01683	1,02116	0,00424	1,0801	1,067
100,00	0,97832	1,02217	1,02217	0,00	0,8775	—

На рис. 60 наблюдаемые значения η нанесены сплошной линией и крестиками, а вычисленное значение — пунктирной линией и кружками. Согласно с опытом замечательно хорошее.

Рис. 61 представляет график, нанесенный таким же способом, для смеси хлороформа с эфиром, и совпадение опять-таки весьма хорошее. Эта кривая при данной температуре не имеет максимума, так же как и кривая плотности.

Согласие несколько менее удовлетворительно для смесей: этиловый спирт — вода (рис. 62) и уксусная кислота — вода (рис. 63). Рассматривая их, Мак-Леод устанавливает, что разногласие между значениями, определенными экспериментальными разными авторами, приблизительно того же порядка, как и между наблюдаемыми и вычисленными значениями

Мак-Леод резюмирует свои результаты следующим образом: главная причина большого увеличения вязкости смесей — это сжа-



61. Вязкость смесей этилового эфира с хлороформом при 0° (Мак-Леод). Абсциссы — объемные проценты первой компоненты.

тие, имеющее место при смешивании, и сжатие это аналогично тому, которое происходит при охлаждении. Для подтверждения этого взгляда он приводит следующие соображения: плотность смеси 90% спирта и 10% воды при 10° равна 0,82654 и $\eta = 2,06$ сантипуаза. Если бы не было сжатия при смешивании, то плотность была бы 0,81430, на самом же деле плотность понижена и соответствует температуре около 24,1°. При этой температуре вязкость 90% смеси будет около 1,47, тогда как вязкость при 10°, вычисленная из линейной формулы, будет 1,44. Это показывает, что

вязкость практически становится нормальной, если ненормальная плотность компенсируется нагреванием.

Мак-Леод применил указанные рассуждения к некоторым смесям органических жидкостей, измеренных Брамлем, т. е. он сравнивал вязкость при температуре, при которой компенсируется сжатие, с вязкостью, вычисленной для более низкой температуры по линейной формуле. Согласие однако только посредственное, но все же подтверждает тот взгляд, что сжатие во всяком случае весьма важный фактор, обуславливающий высокую вязкость.

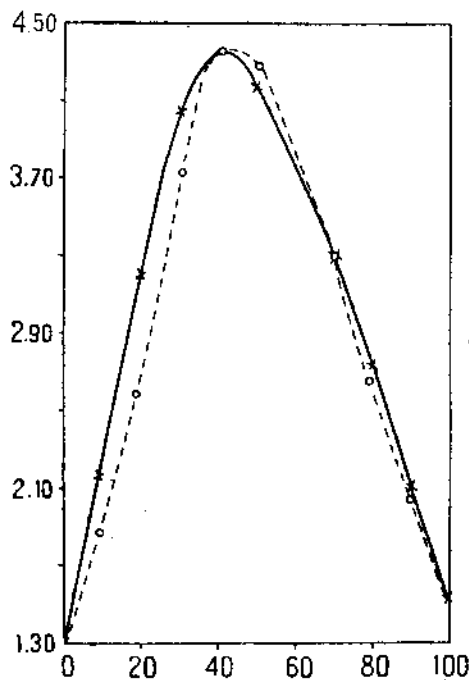
Большие значения показателя A , значительно отличающиеся от полученных для чистых жидкостей (и потому существенно умуляющие ценность формулы Мак-Леода), он приписывает ассоциации, увеличивающей эффект сжатия.

Имея в виду много затруднений, которые сам Мак-Леод признает, можно считать, что его метод рассмотрения проблемы подает наибольшие надежды из всех существующих в настоящее время. Пока же нет удовлетворительной теории вязкости чистых жидкостей, представляется невозможным решить проблему смесей.

Однако имеет смысл по-пробовать, насколько этим методом можно пользоваться в частных случаях, например в предположении, что сжатие смеси эквивалентно не сжатию при охлаждении, но уменьшению объема с давлением. К несчастью, большая часть смесей изучена при температурах ниже 36° , и данные Бриджмена для них непригодны. Один пример, который можно испробовать, — это смесь спирта с водой; данные для смеси, содержащей 50,94% спирта по объему при 25° , следующие: для смеси при 30° $\eta = 2,02$,

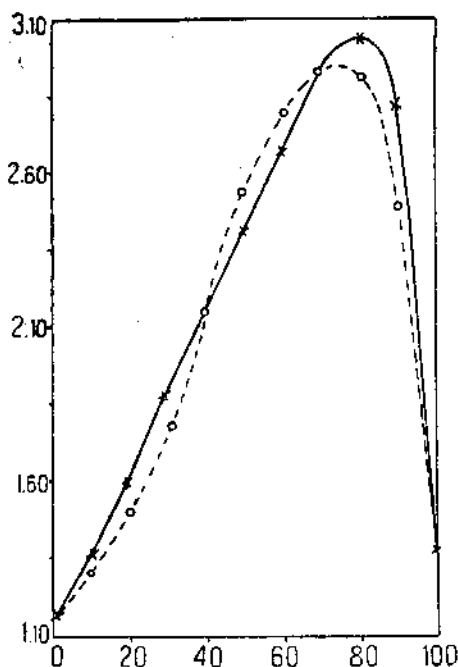
для спирта при 30° $\eta = 1,003$, для воды при 30° $\eta = 0,801$; все величины в сантипуазах. Действительный объем 1 г смеси — $1,0904 \text{ см}^3$ при 30° , тогда как вычисленный объем — $1,13056$, так что сжатие на единицу объема будет $\frac{0,04016}{1,13056} = 0,0354$. Если предположить,

что сжимаемость смеси будет та же, что и для составляющих, т. е. около 69×10^{-6} на атмосферу (из данных Амага для воды и спирта), то сжатие соответствует давлению около 500 ат . Цифры Бридж-



62. Вязкость смесей этилового спирта с водой при 10° (Мак-Леод). Абсциссы — объемные проценты первой компоненты.

мена для вязкости при этом давлении для 30° следующие: для воды $\eta = 0,896$, для спирта $\eta = 1,5348$. Линейная формула смеси с объемными отношениями соответственно дает вязкость смеси 1,235, в



63. Вязкость смесей уксусной кислоты с водой при 15° (Мак-Леод). Абсциссы — объемные проценты первой компоненты.

то время как действительное значение, данное выше, будет 2,02. Вычисление только приближенное, но разногласие так велико, что, как видно, невозможно рассматривать сжатие, происходящее при смешивании, эквивалентным сжиманию под внешним давлением. Изложенный способ конечно также предполагает приложение линейной формулы для смесей, находящихся под давлением; предположение это, как уже было достаточно подчеркнуто, вряд ли справедливо.

Еще остается коротко остановиться на двух типах смесей, а именно: 1) смеси, у которых вязкость составляющих весьма различна, и 2) растворы газов в жид-

костях, которые, поскольку они исследованы, ведут себя так же, как жидкие смеси.

Смеси с составляющими весьма различной вязкости

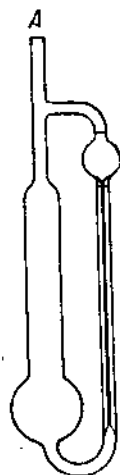
Наиболее характерная из них смесь глицерин — вода, последние данные для которой, найденные Мюллером (E. Müller)³², представлены в табл. 24. Значения убывают слишком быстро, чтобы их можно было представить на графике с подходящей шкалой, но сравнение цифр при 30° показывает крайне быстрое понижение вязкости с увеличением содержания воды. При прибавлении 17% воды вязкость уменьшается менее чем до $\frac{1}{14}$ ее первоначального значения при содержании глицерина $99,19\%$. Этот большой эффект при малой примеси воды и затруднительность ее определения делают глицерин неподходящей жидкостью для калибрования вискозиметров для вязких жидкостей.

24. Вязкость смеси глицерин — вода в сантипуазах (Мюллер)

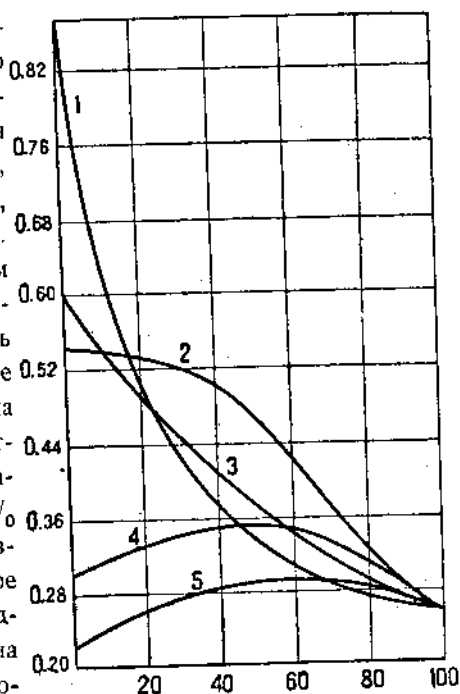
Температура $^{\circ}\text{C}$	Проценты глицерина по весу					
	99,14	81,98	61,44	39,81	20,23	0
17		100,7				
18	1 393,0			3,89	2,03	
20		72,6	12,27		1,90	1,029
30	570,8	40,3	8,57	2,84	1,58	0,817
40	267,5	25,5	5,75	2,11	1,19	0,672
50	175,2	15,1	4,19	1,69	0,97	0,550
60	124,1	12,2	3,23	1,37	0,86	0,455
70	53,3	8,61	2,56	1,16	0,72	0,403
80	32,8	5,63	2,04	1,01	0,64	0,351
90	17,9	5,01	1,69	0,83	0,55	0,317

Вязкость растворов газов в жидкости почти не изучена, однако Льюис (Lewis)³⁴ исследовал растворы сернистого ангидрида в четыреххлористом углероде, метиловом спирте, бензоле, ацетоне и эфире.

При атмосферном давлении растворы исследовались в вискозиметре типа Уошберна (Washburn), растворы, содержащие до 100% SO_2 , — в видоизмененном приборе Оствальда, представленном на рис. 64. Вискозиметр погружался в охлаждающую смесь и напорился через А.



64. Вискозиметр Льюиса для растворов газов в жидкостях.



64 А. Вязкость растворов сернистого ангидрида в органических растворителях по Льюису.

1 — четыреххлористый углерод, 2 — метиловый спирт, 3 — бензол, 4 — ацетон, 5 — этиловый эфир.

растворителем и жидким сернистым ангидридом; состав определялся из взвешивания. Затем отверстие А запечатывалось, прибор помещался в термостат при 25°, и малый резервуар наполнялся путем переворачивания прибора.

Результаты сведены на рис. 64А и показывают, что растворенный газ ведет себя, как жидкость, кривые имеют вид семейства, за исключением, может быть, метилового спирта, имеющего точку перегиба. Вязкость жидкого сернистого ангидрида при 25° найдена равной в 0,2550 сантипуаза, в согласии с основным правилом, что жидкость с высоким давлением паров имеет низкую вязкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. M. Poiseuille, *Ann. Chim. Phys.* (3), 7, 50 (1843).
2. Thomas Graham, *Phil. Trans.*, A, 157, 373 (1861).
3. J. Kendall and K. P. Monroë, *J. Amer. Chem. Soc.*, 32, 1802 (1910).
4. E. C. Bingham, *Amer. Chem. J.*, 35, 195 (1906).
5. Ch. Lees, *Phil. Mag.* (6), 1, 128 (1901).
6. K. Drucker and Kassel, *Zeit. physik. Chem.*, 76, 357 (1911).
7. S. Arrhenius, *ibid.*, 1, 285 (1887).
8. J. Wagner, *ibid.*, 46, 867 (1903).
9. F. Baker, *Trans. Chem. Soc.*, 101, 1416 (1911).
10. O. Faust, *Zeit. physik. Chem.*, 79, 97 (1912).
11. A. Zawidzki, *ibid.*, 39, 129 (1909).
12. A. E. Dunstan and F. B. Thole, *J. Chem. Soc.*, 15, 1553 (1909).
13. F. H. Getman, *J. Chim. phys.*, 4, 386 (1906).
14. E. C. Bingham and R. F. Jackson, *Scient. Pap. Bur. Stand.*, No. 238 (1917).
15. Dunstan and Thole, *The Viscosity of Liquids*, p. 44 (London 1917).
16. G. Senter, *Physical Chemistry*, p. 376 (1908).
17. E. W. Washburn, *Tech. Quarterly*, 21, 399 (1908); см. также *Trans. Chem. Soc.*, 95, 1556 (1909).
18. Loc. cit. (11).
19. N. A. Yajnik, M. D. Bhalla, R. C. Talwar and M. A. Soofi, *Zeit. physik. Chem.*, 113, 305 (1925).
20. A. Findlay, *ibid.*, 69, 203 (1907).
21. R. B. Denison, *Trans. Faraday Soc.*, 8, 20 (1912).
22. D. E. Tsakalatos, *Bull. Soc. chim.* (4), 3, 234 (1908).
23. R. Kremann, *Wien. Ber.*, 113, 878 (1904).
24. N. Kurnakow and S. Shemichushni, *Zeit. physik. Chem.*, 83, 481 (1913).
25. N. S. Kurnakow, *Zeit. anorg. Chem.*, 135, 81 (1924).
26. R. Kremann, loc. cit. (23).
27. J. D. Strathan and J. Strong, *J. Phys. Chem.*, 31, 1420 (1927).
28. D. B. McLeod, *Trans. Faraday Soc.*, 19, 17 (1923).
29. Dunstan, Thole and Hunt, *J. Chem. Soc.*, 91, 1728 (1907).
30. Dunstan, Thole and Hunt, *ibid.*
31. T. E. Thorpe and J. W. Rodger, *Trans. Chem. Soc.*, 71, 360 (1897).
32. A. Bramley, *J. Chem. Soc.*, 109, 434 (1916).
33. E. Müller, *Wien. Ber.*, 133, 133 (1925).
34. J. R. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 626 (1925).

Х. ВЯЗКОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

● Первые исследования вязкости растворов электролитов были предприняты Г. Видеманом (G. Wiedemann)¹ с целью найти связь между вязкостью и электропроводностью. С тех пор этому вопросу было посвящено много внимания, в особенности после возникновения теории электролитической диссоциации. Не вызывает сомнения предположение о том, что скорость ионов, движущихся в вязкой среде, должна быть функцией вязкости; но также очевидны и затруднения, возникающие при попытках найти способ непосредственно изменять только одну из этих величин. Вязкость проводящего раствора может подвергаться изменению: а) путем изменения температуры, б) изменением концентрации электролита, в) добавлением не-электролита и г) изменением давления. Способ (б) неизменно изменяет электропроводность, даже если вязкость остается неизменной, что же касается остальных способов, то о них нельзя а priori сказать обратного: что изменение вязкости не сопровождается непосредственным изменением электропроводности. Изменение давления представляется пожалуй наиболее вероятным способом варьирования вязкости без непосредственного значительного изменения электропроводности, но вследствие экспериментальных трудностей, связанных с этим способом, исследования такого рода весьма немногочисленны.

Влияние не-электролитов

Изменения вязкости и электропроводности, осуществляемые как добавлением не-электролитов, так и изменением температуры, легко поддаются изучению и послужили темой для чрезвычайно многочисленных исследований. По поводу первого из этих способов интересно отметить, что в первоначальных работах делались попытки достигнуть крайних пределов вязкости, применяя в качестве не-

электролита желатину, как это было сделано Аррениусом (Arrhenius)² и вскоре после него Людекингом (Lüdeking)³. В то время очевидно не подозревали об осложнениях, связанных с аномальной вязкостью желатины и с ее влиянием на концентрацию солей. Аррениус добавлял 4,2% желатины в растворы сернокислого цинка и хлористого натра, причем при 24° происходило гелеобразование; электропроводность между 15 и 32° не обнаруживала прерывности при образовании гели. Электропроводность была лишь на 20% ниже электропроводности раствора данной соли той же концентрации, но без желатины, а температурный коэффициент электропроводности был практически одинаков, как в присутствии желатины, так и без нее. Это последнее обстоятельство особенно удивительно, так как температурный коэффициент вязкости желатиновых зелей вблизи точки гелеобразования во много раз превышает температурный коэффициент вязкости воды.

Упомянутое исследование относится к 1885 г. Объяснение полученных результатов, сделанное Аррениусом тридцать лет спустя, будет рассмотрено ниже. В 1889 г. Людекинг вновь измерил вязкость и электропроводность растворов сернокислого цинка, содержащих до 50% желатины. Как и Аррениус, он не обнаружил прерывности в кривых, выражающих температурную зависимость электропроводности, около точки образования гели даже при наиболее высоких концентрациях желатины. Однако влияние концентрации желатины изменялось с концентрацией соли, или, другими словами, температурный коэффициент уже не оставался независимым от содержания желатины, как это было замечено Аррениусом при низких концентрациях желатины.

Несколькими годами раньше Видеман (Wiedemann)⁴ измерил вязкость и электропроводность растворов сернокислого цинка в смесях воды с глицерином; однако то обстоятельство, что последний является диссоциирующим растворителем¹, вносит некоторые осложнения. Видеман не обнаружил линейной зависимости между вязкостью и сопротивлением: для раствора в смеси, содержащей 90% глицерина и 10% воды, относительная вязкость оказалась равной 68,7, а относительное сопротивление 12,1, причем за единицу вязкости и сопротивления были приняты соответствующие значения для раствора той же концентрации в чистой воде.

Аррениус (Arrhenius)⁵ сравнил влияние различных не-электролитов при

¹ См. Getman, p. 120.

слабых концентрациях и нашел, что значения электропроводности при одинаковой вязкости не совпадают. 1%-ный раствор тростникового сахара имеет относительную вязкость, равную 1,046, в то время как метилового спирта для получения той же вязкости требуется 2,2%; электропроводность определенного раствора KCl понижается на 3,0% от сахара и на 3,85% от метилового спирта. Из этого, так же как и из других аналогичных данных, Аррениус заключает, что понижение электропроводности не может быть функцией одной вязкости.

Гебер Грин (Heber Green)⁶, следуя примеру Мартина (Martin) и Массона (Masson)⁷, применял в своем обширном исследовании сахар в качестве не-электролита и хлористый литий в качестве электролита. Он обнаружил отсутствие пропорциональности между электропроводностью и текучестью; когда последняя изменялась путем изменения концентрации сахара при постоянной концентрации LiCl, имело место приблизительно следующее соотношение:

$$\frac{\Lambda}{\varphi^n} = K.$$

Разность между крайними значениями K достигает приблизительно 8% максимального значения. Некоторые значения n , вычисленные Гринем из данных как его собственных, так и нескольких других исследователей приведены в следующей таблице:

Электролит	Не-электролит	n	Авторы
HCl	Сахароза	0,55	Мартин и Массон
KCl	“	0,70	
LiCl	“	0,70	
CuSO ₄	Глицерин	1,0	Массулье (Massoulier) ⁸
NaOH	Мочевина	1,0	Фоситт (Fawcitt) ⁹
KCl	“	1,0	

По поводу рассматриваемого вопроса Грин делает ряд замечаний, заслуживающих цитирования. Работа Аррениуса и Людекинга (по исследованию растворов, содержащих желатину, см. выше) указывает на то, что, по крайней мере в некоторых случаях, две текучести (ионная и физическая) не идентичны; действительно, в этих случаях их можно сравнить, с одной стороны, с просачиванием воды сквозь

поры губки и, с другой стороны, с движением самой губки в трубке с водой при отсутствии скольжения по окружности.

Однако мы видим, что некоторые авторы склонны усматривать здесь прямую пропорциональность и присваивать величине $\frac{\Lambda}{\varphi}$ или $\frac{\Lambda_n}{\Lambda_0} \cdot \frac{\varphi_0}{\varphi_n}$

название коэффициента ионизации. Так, Баусфильд (Bousfield) и Лаури (Lowry)¹⁰, отмечая, что вязкость 50%-ного раствора едкого натра приблизительно в 70 раз больше вязкости воды, высказывают следующие соображения: такое увеличение вязкости должно иметь большое влияние на подвижность ионов; влияние этого фактора можно до некоторой степени исключить, разделив молекулярную электропроводность на текучесть, причем это отношение можно назвать „истинной электропроводностью раствора“.

Обсуждая результаты своего собственного исследования, Грин добавляет: „Если рассматривать каждый ион как независимую частицу, продвигающуюся между молекулами, из которых состоит раствор, тогда в любой момент подвижность иона будет зависеть не от текучести раствора, а от наличия междумолекулярного пространства на пути иона; если пренебречь размерами иона по сравнению с этим пространством, то вероятность наличия междумолекулярного пространства на пути иона будет пропорциональна $\frac{2}{3}$ степени общего свободного пространства в единице объема раствора. Если размеры иона будут больше или междумолекулярное пространство меньше, то потребуются более высокая переменная, степень для выражения этой зависимости“.

Хотя эта попытка количественной формулировки и несколько смела, все же едва ли можно не согласиться с общим взглядом, что система молекул растворителя, растворенного вещества и ионов, к которой добавлены молекулы безразличного вещества больших, но все же сравнимых размеров, не может быть рассматриваема как непрерывная среда, в которой добавление нейтрального вещества изменило лишь вязкость. В связи с этим не лишено интереса объяснение Аррениуса по поводу его ранних опытов по электропроводности растворов солей, предложенное им тридцать с лишком лет спустя¹¹. Указав на то (см. выше), что в кривых, выражающих температурную зависимость электропроводности, отсутствует прерывность в точке гелеобразования и что температурный коэффициент растворов сернистого цинка и хлористого натрия практически не изменяется от присутствия желатины, Аррениус говорит: „Это последнее обстоятельство показывает, что коллоидные частицы желатины не из-

меняют своего объема в вышеуказанном температурном интервале (15—32°) и что гелеобразование не является следствием увеличенной гидратации при падающей температуре. Это можно представить себе следующим образом: частицы желатины как бы образуют решетку с очень большими отверстиями, а при температуре затвердевания они слипаются в твердую систему, что однако не отражается на размерах отверстий“.

Поэтому Аррениус предполагает, что и в золи и в гели желатины ионы движутся сквозь отверстия между частицами желатины, с той только разницей, что в первом случае частицы желатины находятся в движении, а во втором они соединены в твердую систему. Трудно объяснить, почему ионы сахарных растворов не передвигаются подобным образом, хотя в этом случае междумолекулярные пространства имеют совсем другой порядок как в смысле размера, так и числа; достаточно вспомнить, что „молекулярный вес“ желатины имеет порядок 10^4 , а молекулярный вес сахара равен 342.

Попытки связать изменения вязкости и электропроводности в зависимости от температуры стали также весьма многочисленны после того, как Гротриан (Grotrian)¹² нашел, что температурные коэффициенты как вязкости, так и электропроводности приблизительно одинаковы. Дальнейшие исследования показали, что зависимость не так проста. Впрочем Джонстон (Johnston)¹³ вывел для подвижности ионов уравнение параболы на основании измерений электропроводности, сделанных Нуайем (Noyes) с сотрудниками. Оно аналогично вышеприведенной формуле Грина:

$$\mu_{\infty} = K\varphi^n,$$

где μ_{∞} — подвижность ионов при бесконечной разбавленности, а K и n — константы. Ряд значений n приводится в таблице.

И о и	K	Na	NH ₄	Ag	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Ca	Cl
μ	0,887	0,97	0,891	0,949	0,986	1,008	0,88
μ_{∞} при 0°	40,4	26	40,2	32,9	33	30	41,1
	NO ₃	Ацетат	$\frac{1}{2}$ SO ₄	$\frac{1}{2}$ Оксалат			
μ	0,807	1,008	0,944	0,931	—	—	—
μ_{∞} при 0°	40,4	20,3	42,3	39	—	—	—

Показатель тем больше, чем меньше подвижность ионов; другими словами, чем подвижнее ионы, тем больше отклонения от простой пропорциональности между текучестью и подвижностью. Ионы кальция и кислотного остатка имеют $n > 1$. Весьма трудно предположить, что их скорость возрастает быстрее, чем текучесть. Следовательно, если отвергнуть предположение, что размеры ионов изменяются, приходится считать, что здесь вкралась небольшая ошибка. Вышеприведенные данные можно резюмировать следующим образом: для больших ионов изменения их подвижности и текучести взаимно пропорциональны, но для ионов меньших размеров изменение скорости относительно меньше, чем изменение текучести растворителя; оно тем меньше, чем больше начальная скорость ионов.

Температурные коэффициенты электропроводности и вязкости

Зависимость между электропроводностью и текучестью недавно была рассмотрена в новом освещении Вином (M. Wien)¹⁴, который заинтересовался этой проблемой в результате некоторых наблюдений, сделанных им и Мальшем (J. Malsch)¹⁵. Они обнаружили, что растворы, подогретые весьма кратковременным током, дают „начальный температурный коэффициент“ электропроводности, значения которого практически одинаковы для различных электролитов в одном и том же растворителе и кроме того приблизительно совпадают с температурным коэффициентом вязкости среды. Только при включении тока на более продолжительный период температурный коэффициент приближается к своему „постоянному“ значению, наблюдаемому при продолжительном поддержании жидкости при более высокой температуре. Такая картина наталкивает на предположение, что действие температурных изменений складывается из двух факторов: влияние на вязкость растворителя, проявляющееся через ничтожно малое время, и влияние на подвижность ионов, которое сказывается не сразу. Вин полагает, что соотношения становятся яснее всего, если рассмотреть температурные коэффициенты. Он следующим образом определяет температурный коэффициент α текучести φ и температурный коэффициент β электропроводности λ в области температуры t :

$$\alpha = \frac{1}{\varphi_t} \cdot \frac{d\varphi_t}{dt}; \quad \beta = \frac{1}{\lambda_t} \cdot \frac{d\lambda_t}{dt}. \quad 1$$

температурный коэффициент α текучести воды и водных растворов определяется уравнением:

$$\alpha = \frac{1}{a + bt}; \quad 2$$

подставляя это выражение в (1) и интегрируя, находим:

$$\varphi_t = \varphi_\tau [1 + q(t - \tau)]^n, \quad 3$$

где $n = 1/b$ и $q = b/a$. Это уравнение имеет тот же вид, как и одна из формул Слотта, и хорошо согласуется с экспериментальными данными Хоскинга (Hosking) ¹⁸.

Кривая, изображающая зависимость β (температурного коэффициента электропроводности) от температуры, обычно проходит параллельно кривой $\alpha - t$, так что в интервале от 0 до 100° справедливо соотношение $\beta = \alpha + \gamma$. За одним исключением γ отрицательна, а для средних солей равна приблизительно от $-0,2$ до $-0,3$, для оснований от $-0,5$ до $-0,7$ и для кислот от $-0,8$ до $-1,6$. γ — величина, характерная для данного иона.

В большинстве растворов в пределах экспериментальных ошибок γ не зависит от температуры и если и изменяется с концентрацией, то весьма мало. Более значительные изменения имеют место лишь в растворах нескольких кислот и кислых солей и вероятно объясняются изменениями в строении ионов.

Интегрируя уравнение

$$\beta = \alpha + \gamma = \frac{1}{a + bt} + \gamma, \quad 4$$

получаем выражение для электропроводности:

$$\lambda_t = \lambda_\tau [1 + q(t - \tau)]^n e^{\gamma(t - \tau)}, \quad 5$$

где множитель $[]^n$ выражает температурные изменения текучести раствора, а экспоненциальный множитель зависит от природы иона. Отрицательные значения γ означают, что электропроводность растворов электролитов отстает от текучести при изменении с температурой (см. выше: показатели, найденные Джонстоном). Сравнивая кривые λ и φ , необходимо помнить, что константа интегриации и следовательно начало кривых произвольны. Поэтому можно предположить либо, что λ по какой-нибудь причине больше, чем величина, соответствующая данной текучести, и что разница уменьшается с повышением температуры; либо, что λ меньше, чем величина, соответствующая φ , и что разница возрастает с повышением температуры.

При сильно разбавленных растворах, когда для температурного коэффициента вязкости можно без ощутимой ошибки брать значение для чистой воды, γ может быть вычислена непосредственно. При бо-

лее высоких концентрациях α дает значительные расхождения со значением для воды и должна быть определена из непосредственных измерений вязкости. Вин отмечает недостаток в подходящих данных и в качестве наиболее полного примера приводит наблюдения Хоскинга. В табл. 25 даны значения α и β , вычисленные из соответствующих измерений, и их разность γ . Для раствора хлористого лития постоянство γ можно считать удовлетворительным; для раствора хлористого натрия γ достаточно постоянна при высоких температурах, но при низких изменяется нерегулярно.

25. Множители α , β и γ в уравнениях Вина

NaCl, 4N				LiCl, 2,97N			
t°	α %	β %	γ	t°	α %	β %	γ
10	2,72	2,36	0,36	10	2,76	2,54	0,22
20	2,32	2,06	0,26	20	2,34	2,13	0,21
30	2,02	1,87	0,15	30	2,04	1,85	0,19
40	1,79	1,61	0,18	40	1,80	1,62	0,18
50	1,61	1,41	0,20	50	1,62	1,43	0,19
60	1,46	1,23	0,23	60	1,47	1,27	0,20
70	1,34	1,07	0,27	70	1,34	1,13	0,21
80	1,24	0,99	0,25	80	1,24	1,03	0,21
90	1,14	0,87	0,27	90	1,15	0,93	0,22
Среднее			0,25	Среднее			0,20

При низких концентрациях для некоторых электролитов до $\frac{N}{10}$ постоянство γ настолько строго соблюдается, что Вин с уверенностью рассматривает уравнение $\alpha + \beta = \gamma$ как истинную зависимость, свойственную растворам электролитов. Физический смысл γ —эффекта, проявляющегося постепенно, — не ясен, и Вин утверждает, что возникающие объяснения сопряжены с затруднениями. Как диссоциация, так и гидратация могут достигать своих полных значений постепенно, но чтобы объяснить наблюдаемые факты, необходимо, чтобы диссоциация уменьшалась, а гидратация увеличивалась с повышением температуры; оба эти предположения неправдоподобны. Эмпирическая формула, идентичная с уравнением (5), была применена Баусфильдом и Лаури (Bousfield and Lowry)¹⁷, умножившими уравнение Слотта на „степень диссоциации“ $e^{-b(t-t_0)}$.

Резюме Крауса

Наиболее сложным является очевидно случай, который был упомянут выше (стр. 151) — изменение вязкости вследствие изменения концентрации самого электролита. Как упоминает Краус (Kraus)¹⁸ в своем резюме, излагаемом ниже, сложность этого случая начинает проявляться, как только концентрация приближается к нормальной, а во многих случаях и при более низких концентрациях. Нельзя утверждать а priori, что вязкость раствора является единственным фактором, влияющим на скорость ионов.

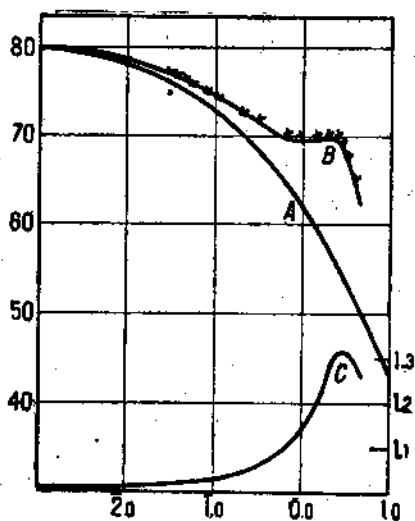
Основное затруднение при разрешении этого вопроса заключается в том, что закон, определяющий связь между концентрацией и электропроводностью водных растворов сильных электролитов, не известен для тех концентраций, при которых вязкость раствора значительно выше вязкости чистого растворителя (стр. 166). Это заставляет обратиться к эмпирическим формулам, одна из которых, найденная Краусом и Брейем (Bray)¹⁹, оправдывается для многих электролитов:

$$\frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = D(c\alpha)^n + K, \quad 6$$

где D , n и K — константы, c — концентрация и α — степень ионизации, т. е. $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$, где Λ — электропроводность при концентрации c , а Λ_0 — электропроводность при бесконечном разбавлении. Ввиду справедливости этой формулы в большом интервале концентраций Краус находит, что ею можно пользоваться для экстраполяции и на те концентрации, при которых вязкость начинает заметно изменяться; тогда влияние этого появляющегося фактора может быть определено сравнением наблюдаемых значений с вычисленными по формуле.

Как отметил Рабинович²⁰, такое применение эмпирической формулы вызывает серьезные возражения. Однако Краус считает, что надежность вычисления может быть проверена применением его к системе с „отрицательной“ вязкостью, как например иодистый калий в воде. Как было упомянуто выше, вязкость такой системы дает минимум и в конце концов опять сравнивается с вязкостью воды; концентрация, при которой повторяется вязкость воды, может служить базой для проверки: соответствующее ей наблюдаемое значение электропроводности должно без всякой поправки совпасть с вычисленным по формуле (6).

На рис. 65 наблюдаемые значения электропроводности отмечены крестами и нанесены в виде ординат, причем по оси абсцисс отложены логарифмы концентрации. Кривая *A* вычислена по формулам Крауса и Брея для $\Lambda_0 = 81,12$. Эта кривая дает значения электропроводности, которые совпадали бы с истинными, если бы изменение концентрации не сопровождалось изменением вязкости. Краус полагает, что, поскольку иодистый калий понижает вязкость, ионы не встретят в растворе агрегатов или молекул большего размера, чем в воде, и что следовательно значения электропроводности можно исправить простым умножением на относительную вязкость η/η_0 . Если подставить исправленные таким образом значения электропро-



65. Электропроводность водных растворов иодистого калия по Краусу. *A* — вычисленная из уравнения Крауса и Брея; *B* — с поправкой на текучесть; *C* — текучесть. Ординаты: справа — η ; слева λ . Абсциссы — логарифмы концентрации.

водности в уравнение (6), получается кривая *B*, чрезвычайно близко совпадающая с экспериментальными точками. Кривая *C* выражает текучесть раствора. Логарифмируя уравнение (6), подставив значения α , получаем:

$$n \lg(c\Lambda) = \lg[c(\Lambda - \Lambda_0)] + \lg D\Lambda_0^{n-1}, \quad 7$$

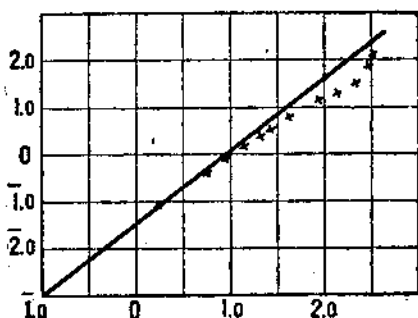
т. е. линейную зависимость между логарифмами. Если в это уравнение подставить значения электропроводности, исправленные на вязкость, то зависимость логарифма электропроводности от логарифма концентрации дает прямую линию (рис. 66); неисправленные значения ложатся на точки, отмеченные крестами.

Наибольшее расхождение достигает 30%.

По мнению Крауса эти результаты подтверждают применимость уравнения (6) к растворам иодистого калия в воде в пределах до 5,66 *N* и показывают, что в этом интервале скорость ионов является линейной функцией текучести. Понижение вязкости, обусловливаемое этой солью при 0°, являлось наибольшим из всех известных в то время случаев, для которых бы имелись данные как по вязкости, так и по электропроводности (впоследствии Рабинович обнаружил, что при высоких концентрациях хлористый цезий дает еще

более низкую вязкость). Тот же метод вычисления был применен к растворам хлористого аммония и хлористого калия при 18° и дал хорошие результаты.

Далее Краус на основании данных Уошберна и Мак-Иннеса (Washburn а. McInnes)²¹ рассматривает раствор хлористого лития, повышающего вязкость при всех концентрациях. Здесь зависимость логарифмов (см. выше) не дает прямой линии, если в уравнении подставлены как неисправленные значения электропроводности, так и исправленные умножением на η/η_0 . Прямая получается в том случае, когда наблюдаемые значения исправлены в предположении, что скорость иона лития изменяется прямо пропорционально текущей, а скорость иона хлора остается постоянной. Эта поправка применима однако только до нормальной концентрации; выше которой возникают дальнейшие осложнения. Соображения, на которых базируется такое различие между ионами лития и хлора, станут понятнее после того, как будут изложены взгляды Крауса на влияние давления.



66. Кривая зависимости логарифма исправленной электропроводности от логарифма концентрации для растворов иодистого калия по Краусу.

Единственными данными по электропроводности растворов солей при высоких давлениях, которыми располагал Краус, были данные Таммана (Tammann)²² для децинормального раствора хлористого натрия под давлением до 4000 кг/см² при 0 и 20°; вязкость воды была затем определена Бриджменом (loc. cit., стр. 77) при 0, 10,3 и 30°. На рис. 67, где по оси абсцисс отложено давление, нанесены кривые относительного сопротивления раствора R/R_0 (сплошными линиями) для 0 и 20° и относительной вязкости воды (пунктиром) для 0 и 10,3°.

Как уже было своевременно упомянуто, вязкость воды при низких температурах обнаруживает заметный минимум, соответствующий давлению около 1000 кг/см², который сглаживается с повышением температуры и исчезает после 30°. Таким образом кривые $\eta—p$ сильно напоминают кривые $\eta—c$ растворов солей, понижающих вязкость воды, и Тамман усматривает здесь параллелизм между действием внешнего давления и действием растворенных веществ

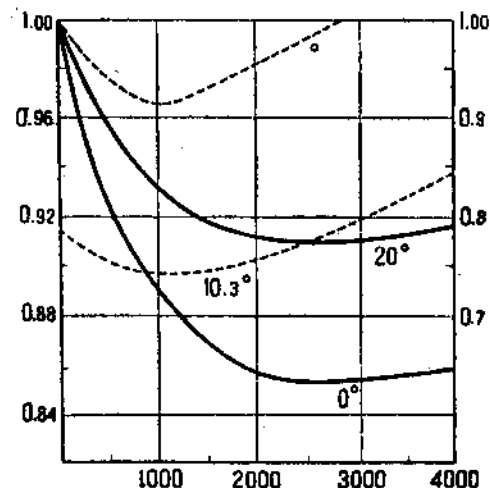
на внутреннее давление. В молекулярном строении жидкости в обоих случаях происходит одинаковое изменение. Всеобщее мнение по этому поводу сводится к тому, что изменение, производимое давлением, заключается в расщеплении молекулярных агрегатов.

Существует очевидное соответствие между кривыми $R/R_0 - p$ и $\eta - p$, но Краус не пытается формулировать его количественно; прежде чем это могло бы быть сделано, необходимо получить больше материала по изменению вязкости растворов под влиянием

давления.

Если вязкость изменяется при атмосферном давлении путем изменения концентраций раствора NaCl, то изменение электропроводности гораздо меньше, чем изменение вязкости, тогда как при изменении давления электропроводность изменяется приблизительно пропорционально текучести. Это указывает на то, что влияние изменения вязкости на подвижность одних и тех же ионов зависит от причин, вызвавших это изменение.

Далее Краус останавливается на растворах солей,



67. Относительное удельное сопротивление растворов хлористого натрия (сплошные линии) и относительная вязкость воды (пунктирные линии).

Ординаты: слева — R/R_0 , справа — η/η_0 . Абсциссы — $кг/см^3$ (по Краусу и Таиману).

повышающих вязкость воды. Эти соли также должны расщеплять молекулярные агрегаты, но обусловливаемое этим уменьшение вязкости с избытком покрывается действием „больших ионов и неонизированных молекул, увеличивающих вязкость; комбинированный эффект заключается в том, что кривая $\eta - c$ медленнее повышается при низких концентрациях, чем при высоких.

Эти соображения объясняют, почему к электропроводности растворов с „отрицательной вязкостью“ применима поправка — умножение

на $\frac{\eta}{\eta_0}$, тогда как к растворам с повышающейся вязкостью она не применима.

Затем Краус переходит к рассмотрению влияния разницы в размерах ионов и заключает, что когда эта разница достаточно велика, то скорость малых ионов „в пределе“ не изменится при изменении текучести, в то время как скорость больших ионов будет изменяться пропорционально текучести. Число переноса должно тогда измениться. Краус находит достаточно экспериментальных подтверждений такого изменения, которое всегда происходит в нужном направлении, т. е. соответствует меньшей относительной скорости более медленно движущихся ионов. Таким образом с увеличением концентрации раствора хлористого лития уменьшается число переноса ионов лития, а в растворе фтористоводородной кислоты уменьшается число переноса ионов хлора. Из этих наблюдений ясно, почему выше было сказано о возможности в известных пределах исправлять значения электропроводности, вводя поправку только для ионов лития.

Обзор Крауса приводит к заключению, что в настоящее время не существует способа учитывать влияние текучести на электропроводность, кроме как для растворов с „отрицательной“ вязкостью, где подстановка значений, исправленных пропорционально изменениям текучести, в эмпирическое уравнение дает хорошую согласованность с экспериментальными данными. В своей недавней статье Рабинович²³ выражает сомнение в надежности заключений, основанных на эмпирической формуле, и описывает исследование сильно концентрированных растворов солей, предпринятое с целью выяснить, нельзя ли пользоваться обыкновенной поправкой. В числе других солей были исследованы хлористый цезий, понижающий вязкость, и кадмиевые соли галоидоводородных кислот, повышающие вязкость воды. Результат сводится к тому, что если применяется обыкновенная поправка, т. е. если наблюдаемые значения электропроводности умножаются на $\frac{\eta}{\eta_0}$, то кривые электропроводности в зависимости от концентрации становятся аномальными; с увеличением концентрации уменьшение молекулярной электропроводности замедляется, электропроводность достигает минимума и снова возрастает. Таким образом простое предположение, что скорость ионов прямо пропорциональна текучести, дает преувеличенную поправку; это предположение не учитывает уменьшения диаметра иона вследствие уменьшенной гидратации. Вопрос о том, объясняется ли аномалия кривой исключительно преувеличенной поправкой, или существуют еще другие причины, выходит за пределы темы этой главы.

Электролиты в органических растворителях

Аномальное поведение воды играет существенную роль в вопросах, рассмотренных выше, и было бы естественно ожидать в других растворителях более простую зависимость между вязкостью и электропроводностью. Вальден (Walden) ²⁴ с большой тщательностью исследовал растворы иодистого тетраэтиламмония — сильного бинарного электролита — в большом количестве органических растворителей. Он нашел, что при бесконечной разбавленности электропроводность прямо пропорциональна текучести (изменяемой варьированием температуры), так что

$$(\eta_{\infty} \Lambda_{\infty})_{25} = (\eta_{\infty} \Lambda_{\infty})_0 = \text{const.}$$

Для упомянутого электролита, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$, константа колеблется от 0,634 до 0,777 со средним значением 0,700.

Дютуа и Дюпертюи (Dutoit et Dupertuis) ²⁵ проверили это соотношение на иодистом натре в качестве электролита и на нескольких спиртах, ацетоне и пиридине в качестве растворителей. Они обнаружили изменение произведения $\eta_{\infty} \Lambda_{\infty}$ с температурой, доходящее до $+47\%$ для изоамилового спирта и 25% для изобутилового спирта при повышении температуры от 0 до 80° . Кроме того они нашли, что значения $\eta_{\infty} \Lambda_{\infty}$ изменяются для разных растворителей, и с повышением температуры это расхождение увеличивается: при 0° крайние значения относятся, как 100:154, а при 80° , как 100:215. Они заключают, что правило Вальдена справедливо — и то только приблизительно — лишь для одного частного случая.

Возражая Дютуа и Дюпертюи, Вальден ²⁶ критикует их выбор иодистого натрия в качестве электролита вследствие имеющих указаний на его разложение; кроме того он отмечает, что эти авторы определяли предельную электропроводность измерениями при весьма малых концентрациях, тогда как он вычислил ее с помощью экстраполяционной формулы Кольрауша, справедливость которой для растворителей кроме воды он считает доказанной работой Филипа и Кортмена (Philip and Courtman) ²⁷. Расхождения исчезают, если подставить значения электропроводности, вычисленные Вальденом. Значения электропроводности иодистого калия в различных органических растворителях, взятые из литературы, также дают постоянное произведение $\eta\Lambda$. Наконец Вальден исследовал иодистый тетраме-

тиламмоний в десяти органических растворителях и нашел, что его правило здесь опять удовлетворительно подтверждается.

В более поздней статье Вальден²⁸ вновь возвращается к этому вопросу и высказывает предположение, что отклонения от правила могут быть вызваны изменениями диаметра ионов, т. е. изменениями размеров обволакивающего слоя растворителя под влиянием температурных колебаний. Поэтому он исследует электролиты, состоящие в одном случае из простых ионов, в другом случае из весьма сложных катионов или анионов, и наконец соль, имеющую сложные как катионы, так и анионы. Он обнаруживает, что его правило прекрасно оправдывается на иодистом тетраамиламмонии, $N(C_5H_{11})_4I$, катион которого содержит 65 атомов, и на пикрате триамиламмония, $CH_3(NO_2)_3OH.N(C_5H_{11})_3$, анион которого состоит из 18, а катион из 50 атомов. В последнем случае правило оказывается справедливым даже для водного раствора.

Вообще Вальден полагает, что его правило тем лучше оправдывается, чем больше размеры ионов по сравнению с молекулами жидкости; поэтому отклонения наблюдаются главным образом в сильно ассоциированных жидкостях.

Для более высоких концентраций в органических растворителях до сих пор не найдено простой зависимости между электропроводностью и вязкостью. Здесь будет достаточно цитировать заключения, к которым пришли Робертсон и Акри (Robertson and Acree)²⁹ в результате весьма обширного исследования различных электролитов в этиловом спирте. Следующие замечания относятся к иодистому натрию: „В настоящее время не найдено ни одного метода, для того чтобы с уверенностью учитывать влияние вязкости на электропроводность. Соотношения вязкости и электропроводности растворов иодистого натрия в концентрациях $N/1$, $N/2$ и $N/4$ при температурах например 25 и 35° таковы, что если бы к ним применить метод Нуайя $\left(\text{умножение на } \frac{\eta_1}{\eta_0} \right)$, получилось бы, что процент ионизации практически одинаков для концентраций $N/1$, $N/2$ и $N/4$ каждой соли. Такой результат дисгармонирует со всеми известными фактами физической химии и, разумеется, не подтверждается никакими другими экспериментальными результатами“. В совсем недавней статье Кинг и Пардингтон (King and Partington)³⁰ приходят к тому же заключению, что поправка умножением на отношение вязкостей ведет к невероятным результатам для растворов тиоцианистого натрия в этиловом спирте.

Сильные электролиты

Недавнее развитие теории сильных электролитов, всесторонне освещенное в общей дискуссии, организованной Faraday Society (Trans., vol. XXIII, 1927), повидимому не приводит к установлению зависимости между „подвижностью иона в растворе заметной концентрации (свободном от не-электролитов) и действительной микроскопической вязкостью раствора“ (Allmand, loc. cit., 349). Читатель, интересующийся данным вопросом, отсылается к этому отчету, в частности к сообщениям Онзагера (Onsager), стр. 356, Реми (Remy), стр. 384, Улиха (Ulich), стр. 388 и 415, и Портера (Porter), стр. 413 и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wiedemann, *Pogg. Ann.*, 99, 221 (1856).
2. S. Arrhenius, *Ofvers d. Stockh. Akad.*, No. 6, p. 121 (1885).
3. Ch. Lüdeking, *Wied. Ann.*, 37, 172 (1889).
4. E. Wiedemann, *ibid.*, 20, 331 (1883).
5. S. Arrhenius, *Zett. physik. Chem.*, 9, 487 (1892).
6. W. H. Green, *J. Chem. Soc.*, 93, 2023 (1908).
7. C. J. Martin and O. Masson, *ibid.*, 79, 707 (1901).
8. Massoulier, *C. R.*, 130, 773 (1900).
9. E. E. Fawcitt, *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 25, 51 (1903).
10. W. R. Bousfield and T. M. Lowry, *Phil. Trans.*, A, 204, 253 (1905).
11. S. Arrhenius, *Meddel. K. Vetenskapakad. Nobelinst.*, 3, No. 13 (1916).
12. O. Grottrian, *Pogg. Ann.*, 157, 133 (1875) 160, 233 (1877).
13. J. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 31, 1010 (1909).
14. M. Wien, *Ann. d. Phys.*, 77, 550 (1925).
15. J. Malsch and M. Wien, *Physik. Zettsch.*, 25, 559 (1924).
16. R. Hosking, *Phil. Mag.*, 49, 274 (1900).
17. Loc. cit. (10).
18. Chas. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 35 (1914).
19. Kraus and Bray, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 25, 143 (1912).
20. A. J. Rabinowich, *Zett. physik. Chem.*, 93, 338 (1921).
21. W. E. Washburn and D. A. McInnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 33, 1686 (1911).
22. G. Tammann, *Wied. Ann.*, 69, 770 (1899).
23. Loc. cit. (20).
24. P. Walden, *Zett. physik. Chem.*, 55, 246 (1906).
25. P. Dutoit et H. Duperthuis, *J. Chim. phys.*, 6, 726 (1903).
26. P. Walden, *Zett. physik. Chem.*, 78, 269 (1911).
27. J. C. Philip and H. R. Courtman, *J. Chem. Soc.*, 97, 1231 (1910).
28. P. Walden, *Zett. anorg. Chem.*, 113, 85 (1920).
29. H. C. Robertson and S. F. Acree, *J. Phys. Chem.*, 19, 413 (1915).
30. F. E. King and J. R. Partington, *Trans. Faraday Soc.*, 23, 531 (1927).

XI. ВЯЗКОСТЬ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

● Многие тела обладают свойством, которое Рентген¹, их первый исследователь, определил как „интересную способность“ вести себя подобно хрупким твердым телам под действием больших кратковременных усилий и течь подобно весьма вязким жидкостям под действием малых длительных усилий. Среди наиболее тщательно исследованных веществ такого рода можно назвать корабельный клей (смесь каучука и шеллака с различными примесями), смеси скипидара и смолу.

Барус (Barus)² измерил вязкость корабельного клея, пропуская его через капилляр, вмазанный в эвакуированную колбу. Опыт продолжался свыше семи месяцев и дал значение $\eta = 2 \times 10^8$ пуазов. В последующей серии экспериментов Барус изучил влияние давления (до 2000 ат) на вязкость, которая возрастала с давлением, и на температурный коэффициент вязкости. Оказалось, что при атмосферном давлении вязкость не изменяется, если повышению температуры на 1° противопоставить добавочное давление около 67 ат; при давлении в 500 ат для этого требуется добавочное давление около 256 ат. Такие результаты согласуются с соотношениями между вязкостью, температурой и давлением, найденными Бридженом для всех жидкостей за исключением воды (стр. 83).

Влияние давления на вязкость корабельного клея было изучено также и Рентгеном (loc. cit.), но однако таким методом, который дает лишь качественные результаты и не позволяет вычислить коэффициент внутреннего трения. Рентген определял скорость погружения в клей латунных стержней, снабженных грузами, и нашел, что, в согласии с данными Баруса, она значительно уменьшалась при давлении около 500 ат.

Рейгер (Reiger)³ исследовал смеси канифоли и скипидара, вязкость которых можно изменять в весьма широких пределах в зависимости от соотношения этих компонент. Измерения производились методом

Пуазейля в трубках с радиусом от 0,3 до 1 см, длиной до 14 см. Давление производилось столбом ртути, высота которого оставалась постоянной благодаря особому, весьма простому приспособлению. При прочих равных условиях объемы протекающего вещества были пропорциональны давлению в очень широких пределах. Смесь, которая при 10° в течение нескольких дней самопроизвольно растекалась по пластинке, дала следующие значения вязкости:

$$\begin{aligned} \text{при } 18,5^\circ \quad \eta &= 3,01 \cdot 10^6, \\ \quad \quad \quad 8,6^\circ \quad \eta &= 67,2 \cdot 10^6. \end{aligned}$$

Другая смесь, не распространившаяся заметно по пластинке при 10° в течение месяца, пропускалась через капилляр под давлением в $1,43 \cdot 10^6$ дин/см² (около 1,5 ат) и обнаружила вязкость $\eta = 1,32 \cdot 10^6$.

После этого был применен интересный метод для выяснения вопроса, подчиняется ли такой поток закону Пуазейля. Трубка была частично наполнена смесью, поверхность которой по охлаждении оказалась почти плоской; после этого смесь была подвергнута давлению, и через некоторое время поверхность ее выгнулась. Профиль слепка этой поверхности был спроектирован на экран, и его ординаты и абсциссы были измерены катетометром, причем оказалось, что профиль весьма близок к параболе, что указывает на применимость закона Пуазейля к рассмотренному случаю.

Ладенбург (R. Ladenburg) ⁴ исследовал ту же смесь как методом капилляров, так и методом падающих шариков. Совпадение между полученными результатами оказалось хорошим после того, как к данным второго метода были применены поправки, рассмотренные на стр. 34.

Наиболее полное, в смысле температурных пределов, а также наиболее позднее исследование было произведено Покеттино (Pochettino) ⁵ со смолой. Это исследование особенно интересно потому, что для трех различных температурных интервалов были применены три различных метода, результаты которых точно укладываются на одну плавную кривую.

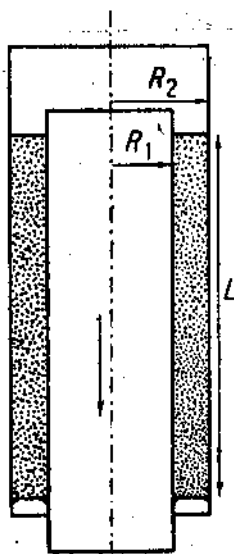
В интервале от 9 до 50° вязкость определялась следующим образом: смола помещалась между двумя вертикальными коаксиальными цилиндрами с радиусами R_1 и R_2 при высоте столба смолы L (рис. 68). Внутренний цилиндр нагружался грузом P ; после чего измерялась скорость v_1 , с которой он опускался.

Дифференциальное уравнение для такой системы очевидно будет:

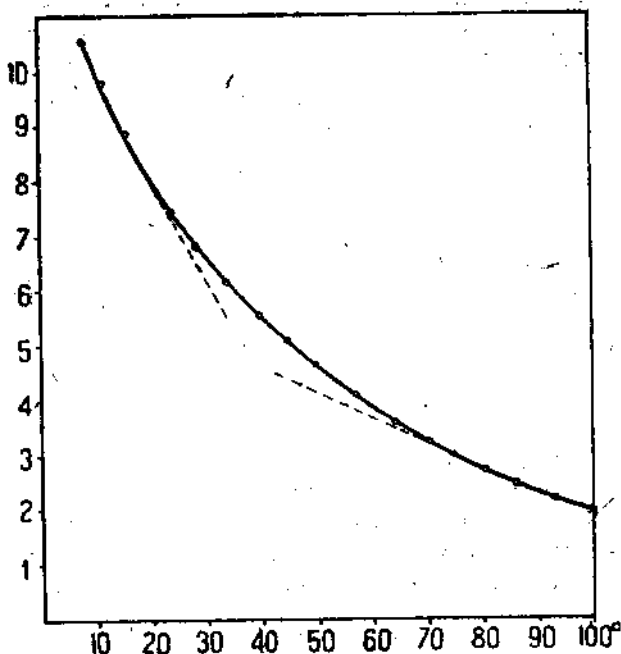
$$\frac{P}{2\pi r} = -\eta L \frac{d\sigma}{dr}$$

Интегрируя это уравнение при пограничных условиях $\sigma = 0$ для $r = R_2$ и $\sigma = \sigma_1$ для $r = R_1$, находим:

$$\eta = \frac{P}{2\pi L \sigma_1} \lg \frac{R_2}{R_1}$$



68. Определение вязкости из продольного смещения концентрических цилиндров по Покеттино.



69. Кривая зависимости логарифма вязкости от температуры для смолы по Покеттино.

Для интервала от 34 до 80°, частично охватывающего первый интервал, был применен метод падающего шарика. Смола помещалась в узкую алюминиевую трубку, причем отмечалось время падения свинцового шарика с помощью рентгеновских лучей. Наконец при температурах выше 80° применялся метод истечения из капилляров.

В табл. 26 приведены значения вязкости в пределах от 0 до 99,9°, а также логарифмы вязкости, которые нанесены на кривой (рис. 69), дающей температурную зависимость $\lg \eta$. Упомянутое выше обстоя-

тельство, что все точки хорошо ложатся на одну кривую, представляет особый интерес по той причине, что все три метода применимы лишь для случая вязкого потока, когда η является величиной постоянной, не зависящей от градиента скорости. Малейшее отклонение от этого постоянства не замедлило бы сказаться ввиду большой разницы в градиентах скорости.

26. Вязкость смолы

(Покеттино)

Температура	η (в пуазах)	$\lg \eta$	Температура	η (в пуазах)	$\lg \eta$
9,0°	$2,35 \cdot 10^{10}$	10,371	45,1°	$1,64 \cdot 10^5$	5,215
13,3	$5,02 \cdot 10^9$	9,701	50,1	$4,91 \cdot 10^4$	4,691
15,1	$2,57 \cdot 10^9$	9,409	59,0	$1,26 \cdot 10^4$	4,100
17,9	$6,33 \cdot 10^8$	8,801	65,1	$5,77 \cdot 10^3$	3,761
19,0	$4,52 \cdot 10^8$	8,655	70,2	$3,10 \cdot 10^3$	3,491
20,1	$3,30 \cdot 10^8$	8,518	75,4	$1,65 \cdot 10^3$	3,217
25,2	$3,49 \cdot 10^7$	7,543	80,3	$9,23 \cdot 10^2$	2,965
29,8	$7,30 \cdot 10^6$	6,863	86,2	$4,89 \cdot 10^2$	2,689
34,8	$1,75 \cdot 10^6$	6,243	92,8	$2,30 \cdot 10^2$	2,362
39,4	$6,17 \cdot 10^5$	5,790	99,9	$1,19 \cdot 10^2$	2,075

Несмотря на то, что в интервале от 9 до 92,8° вязкость уменьшается в 10^8 раз, кривая $\lg \eta - t$ не обнаруживает прерывности. Покеттино отмечает, что отрезки кривой между 9 и 32° и 75 и 99,9° почти совершенно прямые, и ссылается на более раннее исследование Гейдвиллера (Heydwiller)⁸, который нашел, что для ментола соотношение $\lg \frac{\eta}{t} = \text{const}$ справедливо как для жидкого, так и для твердого состояния. В противоположность смоле ментол является вполне определенным веществом, кристаллизующимся при 41,4°, но способным переохлаждаться до 34,9°. Здесь наблюдается резкая прерывность между вязкостью в твердом и жидком состоянии в том температурном интервале, где оба состояния возможны. Здесь мы помещаем данные Гейдвиллера, не претендующие однако на большую точность:

Твердый ментол	Жидкий ментол
η при 34° = $6,15 \cdot 10^6$	η при 34,9° = 0,2505
η при 37,2° = $2,41 \cdot 10^6$	η при 37,8° = 0,2036

пуазах

Покеттино высказывает предположение, что область между 75 и 99,9° соответствует „жидкому состоянию“, но оставляет открытым вопрос о том, каково может быть состояние в интервале между 9 и 32°. Даже если предположить, что зависимость $\lg \eta - t$ имеет общий характер, — что вряд ли можно утверждать на основании одной серии измерений, — сравнение безусловно невозможно за отсутствием прерывности.

Гораздо существеннее отсутствие разрывов кривой в точках, где меняется метод измерений. Как уже было упомянуто, это повидимому доказывает, что коэффициент внутреннего трения не зависит от градиента скорости. Смола вероятно представляет дисперсную систему, и от нее можно ожидать аномалий вязкости, свойственных таким системам, в особенности изменения кажущейся вязкости с градиентом скорости. То, что смола ведет себя не так, как идеальные или обычные вязкие жидкости, было доказано более ранними исследованиями Траутона (Trauton) и Эндрьюса (Andrews)⁷. Эти авторы измеряли вязкость смолы, сформированной в цилиндры. Один из концов цилиндра укреплялся неподвижно, а другому сообщался постоянный закручивающий момент T .

Вязкость вычислялась из угловой скорости ω относительного смещения двух поперечных сечений, отстоящих на единицу длины:

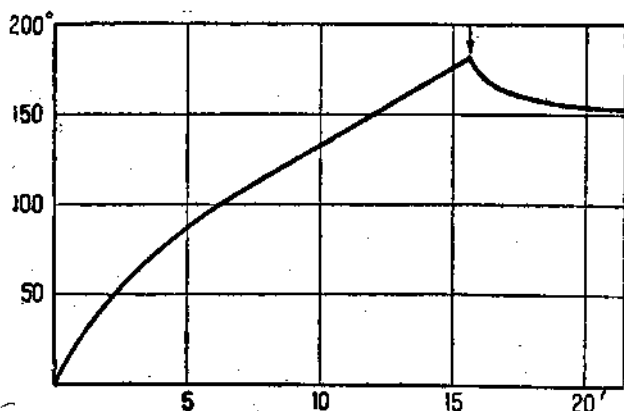
$$\eta = \frac{2T}{\pi \omega R^4},$$

где R — радиус цилиндра, а η предполагается независимой от градиента скорости. Эта формула была испытана для цилиндров разных радиусов, причем оказалось, что ω пропорциональна четвертой степени радиуса.

Упругие свойства

Испытания при постоянной температуре обнаруживают два отклонения от обычной вязкой деформации с постоянной η , как можно видеть на рис. 70 и 71. На первой кривой наблюдается увеличение закручивания (отложенного по оси ординат) со временем (отложенным по оси абсцисс), пока образец испытывает постоянный закручивающий момент: в начальный период закручивание происходит быстрее, после чего наступает линейная зависимость от времени. В точке, отмеченной стрелкой, закручивающий момент был прекращен полностью, после чего цилиндр не остался неподвижным, а

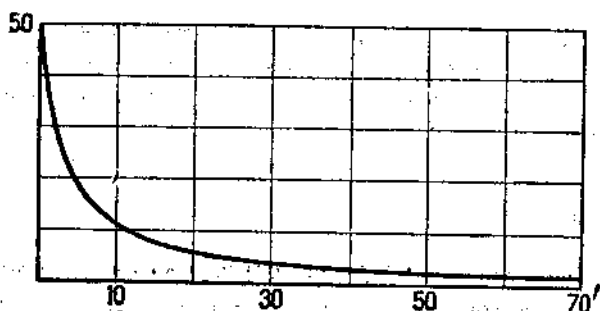
несколько раскрутился, доказывая, что в нем была заключена энергия в форме упругих сил. Скорость отдачи этой энергии, или релаксации, может быть определена уменьшением закручивающего момента через определенные интервалы с таким расчетом, чтобы



70. Действие постоянного закручивающего момента на цилиндр из смолы по Траутону и Эндрьюсу.

Абсцисса — продолжительность действия силы в минутах. Ордината — угол закручивания в градусах.

избежать раскручивания. Затем уменьшенные значения закручивающего момента откладываются по времени, как это сделано на рис. 71.



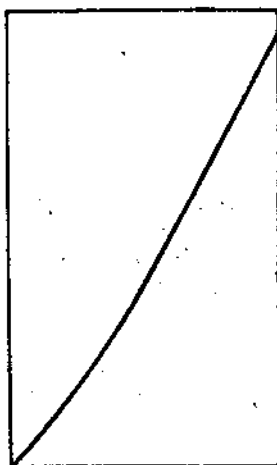
71. Кривая релаксации закрученного смоляного цилиндра по Траутону и Эндрьюсу.

Абсцисса — время в минутах. Ордината — остаточный закручивающий момент.

Авторы отмечают, что кривая релаксации не является, как можно было бы ожидать, логарифмической, но что нижняя ее часть легко может быть представлена, как гипербола с прямоугольными координатами.

Наконец кривая (рис. 72) изображает зависимость между сообщаемым закручивающим моментом (отложенным по оси абсцисс) и скоростью закручивания (отложенной по оси ординат) в градусах в минуту. Сначала скорость возрастает медленнее, чем закручивающий момент, но по достижении некоторого значения момента устанавливается линейная зависимость. Причину аномалии авторы усматривают в том, что в течение первого этапа деформации (пока она возрастает скорее, чем время приложения постоянного закручивающего момента) постепенно накапливается запас упругой энергии, сохраняющейся целиком при равномерном вращении, но освобождающейся по прекращении усилия и обуславливающей раскручивание.

Значение этого исследования в связи с современными взглядами на этот вопрос заключается в том, что многие коллоидные растворы обнаружили свойства, чрезвычайно близкие к описанным выше. Аномалия не связана с каким-нибудь определенным интервалом вязкости. В то время как Траутон получил для вязкости смолы при 0° $\eta = 5,1 \cdot 10^{11}$ пуазов, кажущаяся вязкость многих коллоидных растворов, обнаруживающих аномалию, выражается сантипуазами при определении обычными методами.



72. Скорость закручивания (ординаты) смоляного цилиндра в зависимости от закручивающего момента (абсциссы) по Траутону и Эндриусу.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Röntgen, *Wied. Ann.*, 45, 98 (1892).
2. C. Barus, *Phil. Mag.* (5), 29, 337 (1890); *Sillim. J.* (3), 45, 87 (1893).
3. R. Reiger, *Drude's Ann.*, 19, 935 (1906).
4. R. Ladenburg, *Ann. d. Phys.*, 22, 287 (1907).
5. A. Pochettino, *Nuovo Cimento*, 8, 77 (1914).
6. A. Heydwiller, *Wied. Ann.*, 63, 56 (1897).
7. F. T. Trouton and E. S. Andrews, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 19, 47 (1909)

ХII. ВЯЗКОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

● Опыты, проведенные за последние двадцать лет, несомненно указывают, что выведенные в главе II простые соотношения для потока через капилляр и для величины момента в приборе с концентрическими цилиндрами не удовлетворяются для обширной области коллоидных растворов, а также грубодисперсных систем, как например суспензий микроскопических частиц. Объем, протекающий через капилляр в единицу времени, в этом случае не будет прямо пропорционален давлению, но увеличивается быстрее, чем давление. Аналогично момент в приборе с концентрическими цилиндрами не пропорционален угловой скорости внешнего цилиндра, но увеличивается медленнее, чем эта скорость. Такого эффекта можно ожидать, если коэффициент вязкости в отличие от нормальных жидкостей не остается постоянным, но уменьшается с увеличением давления в капилляре или с увеличением угловой скорости в приборе с концентрическими цилиндрами. Переменной, общей для обоих методов измерения, очевидно является градиент скорости, который увеличивается с увеличением давления в капилляре и с увеличением угловой скорости в приборе с цилиндрами; таким образом аномалию дисперсных систем можно обсуждать во всяком случае формально, рассматривая коэффициент вязкости как функцию градиента скорости, причем можно считать экспериментально установленным, что вязкость всегда уменьшается с увеличением градиента скорости. Что за свойство будет в таком случае вязкость, или что можно этим словом обозначать, это — вопрос, который будет рассмотрен далее; сначала представляется необходимым обсудить, насколько можно полагаться на обширный экспериментальный материал, полученный при помощи методов, применимых для нормальных жидкостей.

Измерения производились путем определения количества $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$, протекающего через капилляр под давлением $P_1, P_2, \dots, P_n$, и

из этих данных коэффициенты вязкости $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ вычислялись по формуле Пуазейля. Равным образом в приборе с концентрическими цилиндрами измерялись отклонения $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$ и угловые скорости $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$, и ряд коэффициентов вязкости вычислялся по формуле $\eta = \frac{\theta}{K\omega}$.

Уравнения для обоих типов приборов были выведены в предположении, что η постоянная. Если однако вязкость является функцией

$\frac{dv}{dr}$ или $\frac{r d\omega}{dr}$, то очевидно дифференциальные уравнения должны быть отличны от тех, которые удовлетворяются для нормальных жидкостей. Таким образом методы, описанные выше, позволяют вычислять ряд „фиктивных“ коэффициентов вязкости, или, другими словами, значение η нормальных жидкостей, которые бы соответствовали величинам Q (или отклонениям θ) при данном давлении P (или при данной угловой скорости ω) в приборе определенных размеров. Поэтому обширный экспериментальный материал имеет только качественное значение, что не следует забывать при его обсуждении. Однако необходимо прибавить, что разбавленные суспензионные золи лиофобного типа и эмульсии, т. е. лиофильные золи, при температуре 40° и выше не показывают аномалии, превосходящей вероятную ошибку измерения ¹.

Измерения вязкости коллоидных растворов впервые произвел Томас Грэм ². При исследовании зелей кремневой кислоты он обнаружил основное свойство желатинирующихся зелей — непрерывное увеличение вязкости с возрастом. „Окончательному желатинированию кремневой кислоты предшествовало постепенное сгущение в самой жидкости. Истечение жидкого коллоида через капилляр всегда сравнивалось с истечением истинного раствора, так что трубка капиллярного вискозиметра могла служить в качестве коллоидоскопа. У коллоидов с изменяющейся вязкостью, как например у кремневой кислоты, увеличение сопротивления при протекании сквозь коллоидоскоп можно было наблюдать изо дня в день. Перед желатинированием кремневая кислота текла, как масло“.

Измерения вязкости, главным образом при помощи вискозиметра Оствальда, впоследствии стали одним из наиболее употребительных методов исследования коллоидных растворов, но интерпретация значительной части собранного таким образом материала затруднительна. В многочисленных исследованиях в этой области, например по вопросу об изменении вязкости с прибавлением электролитов

результаты иногда объяснялись ad hoc или специально для данного случая придуманными гипотезами, часто не допускающими независимой проверки; громадное число работ с золями протеинов дает весьма замечательный пример в этой области. Предпринималось много попыток с технической целью связать, хотя бы эмпирически, такое легко измеряемое свойство, как вязкость, с технически важными, но менее легко измеряемыми и даже определяемыми свойствами, как например „сила сцепления“, муки или вяжущее свойство клея. Впрочем некоторые обобщения представляются возможными с достаточной независимостью от частной химической природы дисперсной фазы.

Общая характеристика

Вязкость стабилизированных суспензионных или лиофобных зелей является функцией только концентрации и не зависит от их возраста и предшествующей истории. Однако у многих зелей концентрация так мала, что разница в вязкости между золями и дисперсионной средой того же порядка, что и ошибки наблюдений. Небольшие изменения вязкости с возрастом, как это указывалось некоторыми авторами ³, вполне объясняются наступлением коагуляции или изменениями в самой дисперсионной среде.

У зелей, допускающих высокие концентрации, но имеющих наиболее резко выраженный характер суспензий, как например золь гликогена ⁴ или серы ⁵, вязкость увеличивается с концентрацией со скоростью, сравнимой с обыкновенными растворами не-электролитов, например раствором сахара.

Температурный коэффициент вязкости суспензионных зелей — опять-таки в пределах ошибок измерений — тот же, что у дисперсионной среды. Существует удобный способ исследования изменения температурного коэффициента: если η_i и η'_i — соответственно вязкость дисперсионной среды и золи при температуре t , то отношение $\frac{\eta'_i}{\eta_i}$, нанесенное на график вместе с t , должно дать прямую линию, параллельную оси t , если температурный коэффициент золи и дисперсионной среды одинаков.

На рис. 73 представлен один из таких графиков золи серы по Одну (Oden) ⁶ концентрации 7,68%. Вязкость золи уменьшается несколько медленнее, чем для воды, так что $\frac{\eta'_i}{\eta_i}$ увеличивается

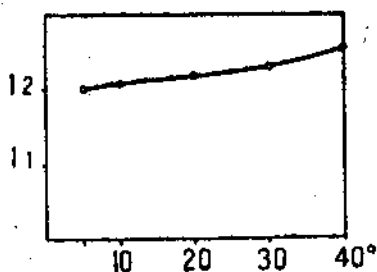
с повышением температуры. И смысл и величина этого изменения резко отличаются от того, что наблюдается для эмульсионных золей.

У последних температурный коэффициент всегда значительно больше чем у дисперсионной среды. Рис. 74 представляет график $\frac{\eta'}{\eta_0}$ для 9,39%-ной золи казеина (точнее — казеината натрия) по данным Чика и Мартина (Chick a. Martin) 7.

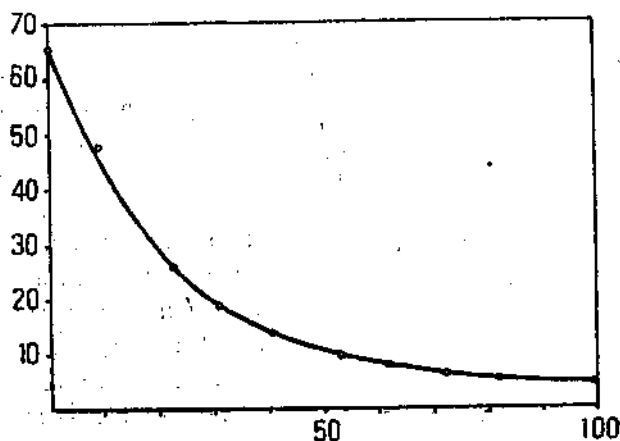
Форма кривой указывает, что вязкость золи уменьшается с повышением температуры гораздо быстрее, чем вязкость воды.

Те же золи, которые в отличие от золи казеина желатинируются при низких температурах, обладают еще большим температурным коэффициентом, особенно вблизи температуры желатинирования.

С другой стороны, лиофильные золи характеризуются резким увеличением вязкости с концентрацией даже при обыкновенных температурах и в отсутствии гелей.



73. Кривая зависимости относительной вязкости от температуры для золи серы по Одну.



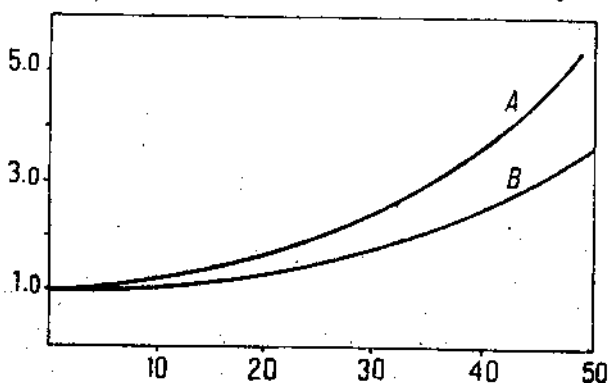
74. Кривая зависимости относительной вязкости от температуры для золи казеина по Чика и Мартину.

Особенно замечательна большая вязкость, получаемая при незначительных концентрациях в органических растворителях, где вязкость

10%-ного раствора может быть от шестидесяти (каучук в бензоле) до тысячи (взрывчатая растворимая нитроцеллюлоза в ацетоне) раз больше, чем у растворителя.

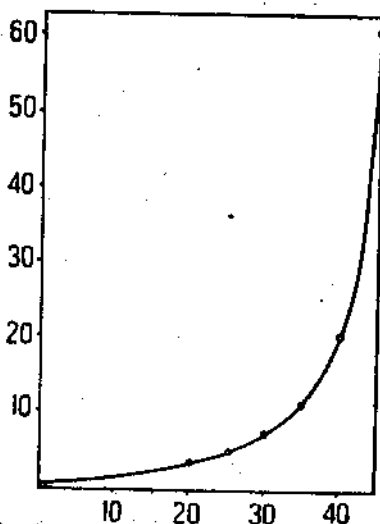
Эффект концентрации у различных типов золей

Кривые на рис. 75—78 иллюстрируют изменение относительной вязкости с концентрацией (вязкость дисперсионной среды принята



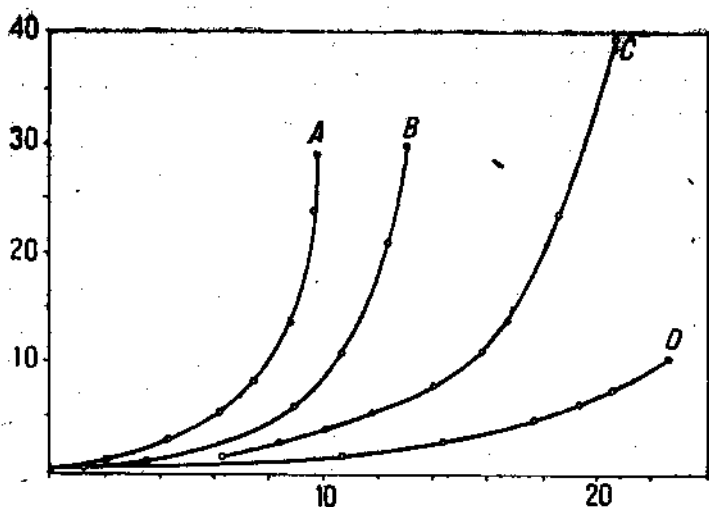
75. Кривые зависимости относительной вязкости от концентрации золи серы по Одну.

А — амикроскопические, В — субмикроскопические частицы. Абсциссы — гр. в 100 см³ золи.

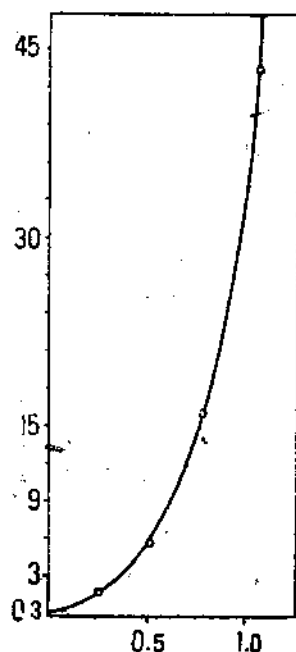


76. Кривая зависимости относительной вязкости от концентрации золи гликогена по Боттацци и д'Эррико (Bottazzi и d'Errico). Абсциссы — гр. в 100 см³ золи.

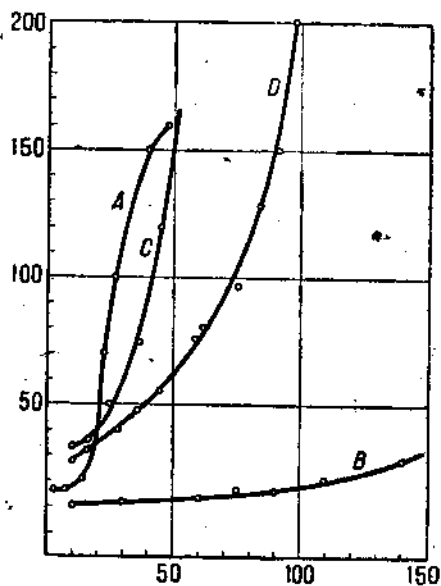
за единицу) для двух лиофобных золей гликогена и серы и ряда лиофильных золей. Относительная вязкость всегда вычислялась по формуле Пуазейля, и так как у лиофильных золей особенно резко проявляется аномалия, описанная в начале этой главы, то приведенные там соображения распространяются и на эти данные. Наблюдения Грахама, уже ранее упомянутые, показывают, что вязкость золи кремниевой кислоты непрерывно увеличивается по мере желатинирования. Это увеличение вязкости — характерное свойство всех золей, превращающихся в гели. Однако оно проявляется даже



77. Кривые зависимости относительной вязкости от концентрации различных зелей протеинов по Чингу.
 А — казеинат натрия; В — айглобулин (с NaCl); С — псевдоглобулин; D — сывороточный белок.
 Абсциссы — проценты по весу.



78. Кривая зависимости вязкости от концентрации золи нитроцеллюлозы в ацетоне по Бекеру. Абсциссы — гр. в 100 см³ золи. Ординаты — сантипуазы.



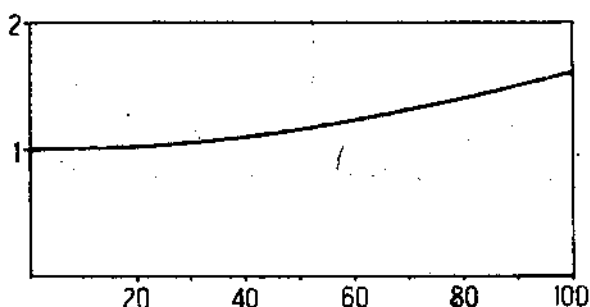
79. Увеличение вязкости золи ацетата целлюлозы в бензиловом спирте со временем по Мардльсу.

А — 3%-ная золь при 13,5°; В — то же при 18°;
 С — 10%-ная золь при 2,0°; D — то же при 23,0°.
 Абсциссы — минуты. Ординаты — время истечения в секундах.

тогда, когда концентрации очень малы, или в некоторых случаях, когда температуры слишком высоки, чтобы происходило полное превращение. Рис. 80 представляет зависимость относительной вязкости золи желатины от времени⁸, тогда как на рис. 79 представлены те же данные для золь ацетата целлюлозы в бензиловом спирте⁹.

Зависимость от концентрации

Первые попытки математически обосновать вязкость дисперсных систем предпринял Эйнштейн (Einstein)¹⁰, рассматривавший суспензию твердых шаров в вязкой жидкости. Предполагая, что общий объем шаров мал сравнительно с объемом жидкости и что шары доста-



80. Увеличение относительной вязкости золи желатина при 25° со временем (в минутах) по Левитсу (Levites).

точно удалены, так что не оказывают друг на друга никакого влияния, Эйнштейн пришел к следующему уравнению:

$$\eta_s = \eta (1 + 2,5 \phi), \quad 1$$

где η_s — вязкость суспензии, η — вязкость дисперсионной среды и ϕ — общий объем шаров в единице объема суспензии. В 1920 г. Эйнштейн в коротком сообщении в „Kolloid Zeitschrift“ указывает, что этот результат получается непосредственно из основных уравнений гидродинамики.

Наиболее замечательное следствие формулы Эйнштейна заключается в том, что радиус шаров не играет роли, а имеет значение только их общий объем, т. е. концентрация; вязкость увеличивается линейно с концентрацией, при условии, если система удовлетворяет предположениям, сделанным при выводе формулы.

Прежде обсуждения различных попыток проверки формулы, необходимо здесь указать, что через десять лет после ее опубликования

Гемфри и Гатчеком (Humphrey a. Hatzscek) ¹¹ было показано, что вязкость суспензий при малых концентрациях (от 2 до 8%) аномальна, т. е. изменяется с градиентом скорости. Таким образом и здесь можно сомневаться в возможности интерпретировать результаты, полученные по формуле Пуазейля.

Основное затруднение при проверке формулы для суспензионных золь заключается в том, что эта формула содержит объем дисперсной фазы, тогда как обыкновенно известен только вес. Даже если плотность частиц та же самая, как и средняя плотность материала, что например возможно для золи золота, то частицы не состоят целиком из чистого вещества. Золь серебра, приготовленная по способу Кэри Ли (Carey Lea), которая может быть получена сравнительно высокой концентрации, обладает частицами, содержащими заметное количество примесей. Также весьма вероятно, что большинство золь обволакивается слоями жидкости, увеличивающими их эффективный объем. Эйнштейн приложил свою формулу к разбавленным растворам тростникового сахара и нашел, что необходимо предположить гидратацию молекул сахара, чтобы получить согласие с данными опыта.

Первую экспериментальную проверку формулы Эйнштейна предпринял Банселен (Bancellin) ¹², определивший вискозиметром Оствальда вязкость суспензий гуммигута, приготовленных по способу Перрена (Perrin) и содержащих шарики радиусом 0,3, 1,0, 2,0 и 4,0 μ . Радиус частиц не оказывает влияния, что и требуется по формуле. Вязкость представляет линейную функцию концентрации с коэффициентом пропорциональности от 2,9 до 2,5, как это видно из следующей таблицы, в которой даны результаты для частиц радиусом 0,3 μ при 20° (вода при 20° принята за единицу):

ϕ %	η_r	ϕ %	η_r
0,00	1,000	0,53	1,0128
0,09	1,002	0,66	1,0167
0,24	1,0069	1,05	1,0276
0,33	1,0088	2,11	1,0570

В этих пределах концентрации формула справедлива, поскольку дело касается увеличения вязкости с концентрацией. Более обширный интервал изучил Оден (Oden) ¹³, измеривший вязкость золи серы, приготовленной по способу Раффо (Raffo). Эта золь может достигать высокой концентрации, но однако представляется сомнительным, что частицы серы могут рассматриваться как твердые шары.

Оден исследовал две золи, у одной из которых частицы, определенные обыкновенным ультрамикроскопическим методом, оказались 100 μ диаметром, тогда как частицы другой золи оказались амикроскопичны диаметром приблизительно в 10 μ . На рис. 75 представлены результаты до концентрации в 50%. Увеличение η_s при малых концентрациях почти линейно, но становится заметно быстрее при концентрациях выше 10%. Кривая для золи с малыми частицами лежит везде выше, чем у грубозернистой золи, причем отношение ординат остается приблизительно постоянным. Таким образом здесь вязкость не является независимой от размеров частиц, но данный общий объем малых частиц производит большее увеличение вязкости, чем тот же самый объем больших частиц. Гатчек¹⁴ показал, что влияние радиуса может быть легко объяснено, если предположить, что частицы окружены адсорбированными слоями жидкости, увеличивающими их эффективный объем. Если предположить, что толщина этих слоев одинакова для частиц обоих размеров, увеличение эффективного объема будет пропорционально полной поверхности и потому будет больше для золи с малыми частицами. Из данных Одена была вычислена толщина 0,87 μ , величина в общем правдоподобная, которая однако не может быть проверена за отсутствием третьего ряда измерений. Необходимо еще добавить, что у зольей высокой концентрации основное предположение Эйнштейна о том, что частицы не влияют друг на друга, не вполне справедливо. Дальнейшее осложнение вызывает присутствие электрических зарядов частиц, как например у большинства гидрозольей и суспензий, для которых уравнение Эйнштейна не может приниматься в расчет. Уже Вольфганг Оствальд (Wo. Ostwald)¹⁵ высказал предположение, что такие заряды должны увеличивать вязкость; математическую теорию системы заряженных шаров в жидкости развил Смолуховский¹⁶, который вывел видоизмененное уравнение Эйнштейна:

$$\eta_s = \eta \left\{ 1 + 2,5 \phi \left[1 + \frac{D^2}{2\pi\lambda\eta r^2} \right] \right\} \quad 2$$

В этом уравнении новые символы имеют следующие значения: λ — удельная электропроводность 1 см^3 жидкости; r — радиус частиц; ζ — разность потенциалов в двойном слое; D — диэлектрическая постоянная жидкости.

Необходимо отметить, что радиус частиц входит в эту формулу и что член в квадратных скобках увеличивается с уменьшением ра-

диуса, т. е. вязкость при прочих равных условиях увеличивается таким же образом. Формула была проверена на опыте Крюи (Kruyt) и его учениками¹⁷ на ряде золей.

Гесс (Hess)¹⁸ пытался вывести синтетически уравнение, выражающее вязкость суспензий. Предполагая простое расположение частиц в жидкости, истекающей из капилляра, он пришел к следующему выражению:

$$\eta_s = \frac{\eta}{1 - a\phi}, \quad 3$$

в котором все обозначения прежние, а a численный коэффициент > 1 . Гесс вычислил a из ряда измерений суспензий красных кровяных шариков, которые ввиду их особой формы и способности деформироваться не вполне подходят для проверки приложимости формулы для суспензий, и нашел, что a изменяется приблизительно от 2,25 при низких концентрациях ($\phi = 0,10$) до 1,15 при высоких концентрациях ($\phi = 0,79$). Весьма вероятно, что коэффициент a изменяется также с градиентом скорости.

Теоретическое обоснование поведения эмульсоидных или лиофильных золей представляет значительно больше трудностей, чем суспензий, так как необходимы некоторые рабочие гипотезы для объяснения ненормального увеличения вязкости при прибавлении небольшого по весу количества дисперсного материала. Обыкновенно делаются предположения двух родов. Одно предположение состоит в том, что частицы дисперсной фазы соединяются друг с другом в нити или „ветвистые агрегаты“ [предположение Мак-Бэйна (McBain),¹⁹], образуя таким образом непрерывную сетку из дисперсной фазы. Никаких математических оснований такой системы не было предложено. Другое предположение то, что частицы дисперсной фазы сильно гидратированы (или сольватированы), занимая таким образом многократно увеличенный объем против того, который вычисляется из весовой концентрации и плотности. Отсюда следует, что эти сольватированные агрегаты будут если не жидкими, то по крайней мере легко деформируемыми, так как иначе вся система не могла бы продолжать вести себя, как жидкость.

Аррениус²⁰ предполагал присутствие гидратации и приложил свою эмпирическую логарифмическую формулу к ряду измерений вязкости золей протеинов, выполненных Гарриет Чик (Harriete Chick) с сотрудниками²¹. При этом предположении формула принимает следующий вид:

$$\lg \eta = \eta \frac{100 p}{100 - (n + 1) p} \quad 4$$

где ρ — вес чистого вещества, диспергированного в 100 г золи, θ — постоянная, а n — коэффициент гидратации, т. е. число граммов воды, ассоциированной с 1 г чистого веса дисперсной фазы и таким образом изъятая из свободной дисперсионной среды.

Значения θ и n , вычисленные из экспериментальных данных, показывают замечательное постоянство, за исключением одного или двух случаев при низких концентрациях, и формула выражает вязкость различных золь протеинов с большой точностью. Аррениус подчеркивает тот факт, что коэффициент гидратации практически постоянен, тогда как у истинных растворов гидратация всегда уменьшается с увеличением концентрации. Причину этого различия Аррениус предполагает в том, что давление паров у истинных растворов значительно понижается с увеличением концентрации, тогда как это понижение незаметно у коллоидных растворов.

Логарифмическая формула не удовлетворяется для очень вязких золь в органических растворителях, таких, как золь нитроцеллюлозы, исследованная Бекером (Baker)²², или золь ацетата целлюлозы, изученная Мардлем (Mardles)²³. Коэффициент сольватации становится непостоянным и иногда отрицательным²⁴. Бекер с большой точностью выразил свои результаты параболической формулой:

$$\eta = \eta_0 (1 + ac)^n,$$

где η_0 — вязкость растворителя, a и n — постоянные, c — концентрация в граммах на 100 см³ золи.

Гатчек²⁵ геометрическим методом исследовал проблему диспергирования жидких или упругодеформирующихся частиц, занимающих более чем половину всего объема. В случае сдвига такой системы частицы испытывают деформацию и при малом градиенте скорости возвращаются к первоначальной форме благодаря междумолекулярным натяжениям или упругости. Если однако превзойден известный градиент скорости, предполагается, что все они остаются деформированными. Тогда в первом случае вязкость системы изменяется с градиентом скорости; во втором случае вязкость постоянна и выражается следующим уравнением:

$$\eta_s = \frac{\eta}{1 - \sqrt[3]{\phi}}, \quad 5$$

где все обозначения прежние, а ϕ предполагается $> 0,5$. Формула почти не была проверена для эмульсий, которые представляют собою системы, удовлетворяющие предположениям, сделанным при выводе формулы. Она не содержит коэффициента вязкости дис-

персной фазы, хотя и представляется, что эта вязкость должна играть роль при определении вязкости системы. Формула весьма точно воспроизводит вязкость суспензий красных кровяных шариков, которые легко деформируются, как это было показано Треваном (Trevan) ²⁸, данные которого приведены ниже. В первом столбце представлена вязкость суспензий (измеренная вискозиметром Оствальда), во втором — ϕ , определенная обычным путем (центрифугированием в калиброванных трубках), а в третьем столбце — ϕ , вычисленная по формуле:

$$\phi = \frac{(\eta_s - \eta_1)^2}{\eta_s} \quad 6$$

η_s	ϕ (измеренная)	ϕ (вычисленная)
4,42	0,470	0,462
4,96	0,515	0,500
4,97	0,521	0,510
6,01	0,583	0,580
6,53	0,593	0,608
7,10	0,625	0,635
11,13	0,735	0,745
15,05	0,791	0,789
30,50	0,905	0,910

Значения для η_s получаются относительные, так как η принята за единицу. Измеренные и вычисленные значения концентрации совпадают с точностью $\pm 1\%$; экспериментальные ошибки определений объема имеют тот же самый порядок. Формула дает также хорошее согласие с исследованиями Гесса (стр. 183).

Приложение формулы к лиофильным золям представляется затруднительным, поскольку допускается предположение, что эти золи состоят из отдельных жидких или упругодеформирующихся частиц. Эти частицы предполагаются состоящими из диспергированного вещества плюс некоторая часть дисперсионной среды, ассоциированных вместе при помощи пока неопределенного механизма. Таким образом у дисперсной фазы объем увеличивается, а у дисперсионной среды уменьшается.

Гидратация

Коэффициент гидратации может быть вычислен из измеренной вязкости и известной весовой концентрации ϕ' :

$$h\phi' = \frac{(\eta_s - 1)^2}{\eta_s}; \quad 7$$

k — коэффициент, на который весовая концентрация должна быть умножена, чтобы получилась объемная концентрация, входящая в формулу.

Если приложить эти вычисления к типичным эмульсионным золям, например протеннам, то постоянство k приемлемо только в ограниченном интервале концентраций. Абсолютное значение например для казенната натрия превосходит в 8—9 раз вес сухого вещества. Это резко расходится с мнением Аррениуса, который нашел для разных протеннов коэффициент гидратации 2 и менее.

Вопрос о том, какое значение более вероятно, не может быть разрешен, пока не будет предложен какой-либо независимый метод измерения гидратации и сольватации, на что пока нельзя надеяться. Однако некоторые соображения заставляют предполагать, что этот коэффициент может быть и более 9. Большая часть коллоидов набухает в растворителе прежде диспергирования, и естественно предполагать, что ассоциация продолжает оставаться в частицах и тогда, когда вещество размельчилось окончательно. Огромное число коллоидов, диспергированных в органических растворителях, проявляет себя таким образом. Каучук например образует золи в углеводородах лучше, если они являются продуктами соединений хлора, таких, как четыреххлористый углерод или тетрахлорэтан. Количество растворителя, поглощаемого при набухании до диспергирования, может быть определено, если каучук заключить в сосуд со стенками, проницаемыми для растворителя и непроницаемыми для каучука. Посняк (Posnjak)²⁷ произвел соответствующие опыты и нашел, что каучук набухает значительно больше в растворителях, содержащих хлор, чем в простых углеводородах. Кирхоф (Kirchhof)²⁸ заметил параллелизм между степенью набухания и вязкостью зольей, т. е. растворители, в которых происходит большее набухание, образуют более вязкие золи при равных концентрациях. Это подтверждает качественно тот взгляд, что причиной большой вязкости является большая сольватация. Уайтби (Whitby)²⁹ заключает из величины абсорбции при набухании, что такой фактор сольватации, как 40, вполне вероятен для зольей каучука.

Липатов (Liepatoff)³⁰ пытался разрешить проблему другим путем. Он изучал золи краски (геранина) в воде и в смеси спирта с водой, которая при соответствующей концентрации превращалась в гель. Эти гели испытывают синерезис (сжатие с выделением жидкости), причем количество жидкости увеличивается по мере того, как концентрация краски уменьшается. Количество воды, удержи-

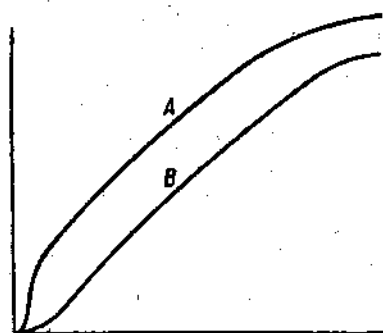
ваемое краской при наступлении синерезиса, Липатов рассматривает как воду гидратации в том же смысле, как это рассматривалось здесь; отношение вода — краска вполне постоянно для различных начальных концентраций и в среднем составляет 46 см³ воды на 1 г краски. Значение коэффициента гидратации, 55, вычисленное при помощи уравнения Гатчека из результатов измерений вязкости, является величиной того же порядка. Более точные сравнения затруднительны, так как при опытах употреблялась неочищенная краска, а присутствие солей оказывает на вязкость большее влияние, чем синерезис.

Аномалия коллоидных растворов

Ввиду безуспешности попыток определить при всех концентрациях функциональную зависимость вязкости истинных растворов и гомогенных жидких смесей, попытки найти функцию концентрации для дисперсных систем, у которых объемное соотношение в значительной степени дело догадок, представляются мало вероятными. Также неизвестно, какой смысл может иметь такая функция ввиду аномального поведения таких систем, которое было рассмотрено в начале этой главы и более подробно может быть обсуждено здесь. Аномальное поведение коллоидных растворов впервые наблюдали Гаррет (Garret)³¹ и А. Дюпре Деннинг (A. du Pré Denning)³², исследовавшие ряд золь методом колеблющегося диска. Коэффициент вязкости, определенный таким образом, оказался изменяющимся с амплитудой колебания, будучи меньше при больших амплитудах, т. е. при большой угловой скорости или градиенте вязкости. Они нашли также систематические изменения в продолжение опыта и разницу со значением, определенным методом капилляров. Условия этих измерений слишком сложны, чтобы допускать простую интерпретацию. Далее в 1906 г. Гесс³³ исследовал кровь, сыворотку и некоторые золи в капиллярном вискозиметре, причем измерялись относительные объемы, истекающие при различных давлениях. Гесс нашел, что объем увеличивается с давлением не в линейном отношении, но более быстро, как будто вязкость жидкости уменьшается увеличением давления. В 1913 г. Гатчек³⁴ исследовал золи желатины в приборе с концентрическими цилиндрами и нашел, что угол отклонения внутреннего цилиндра увеличивается не линейно с увеличением угловой скорости, а медленнее: другими словами, золь опять ведет себя таким образом, как будто вязкость уменьшается с увеличением угловой скорости. Переменная, сравнимая для этих двух методов,

— это конечно градиент скорости, и аномалия золь может быть описана как уменьшение вязкости при увеличении градиента скорости. Гатчек и Гемфри (Hatschek and Edith Humphrey) ²⁵ несколько лет спустя показали, что это явление не ограничивается желатинирующимися золями, но также обнаруживается и у суспензий твердых частиц в индифферентной жидкости. Результат был вновь подтвержден Гатчеком и Дженом ²⁶ для суспензий с концентрацией до 80% в приборе с концентрическими цилиндрами, а для суспензий с концентрацией до 250% — Келером (Köhler) ²⁷.

Прибор с концентрическими цилиндрами и вискозиметр Гесса впоследствии употреблял Фрейндлих (Freundlich) со своими учениками



81. График, полученный с вискозиметром Оствальда и Ауэрбаха.

Ординаты — средняя скорость истечения. Абсциссы — давление. A — 2,5-процентная золь сульфосалициловой кислоты; B — 1%-ная золь желатин.

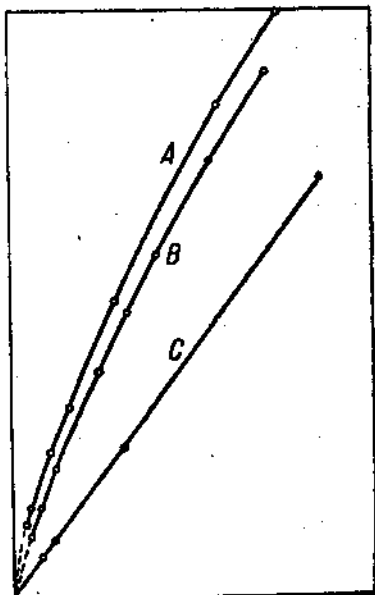
во многих сериях измерений различных золь, тогда как Вольфганг Оствальд со своими учениками ²⁸ произвел большое число наблюдений при помощи приборов, уже описанных выше (рис. 5, стр. 24). В этих приборах давление изменяется непрерывно по мере опустошения резервуара и, определяя время, в течение которого уровень в градуированной трубке падает на одинаковый интервал, можно найти функцию, связывающую давление с истечением в единицу времени. Пример представлен на рис. 81. Весьма большое число

работ проделано Бингамом и его сотрудниками, а также другими американскими исследователями ²⁹, с различными системами, показывающими аномальное истечение, многие из которых, например краски, не являются коллоидными растворами и даже не образуют непрерывного перехода к ним.

Прежде обсуждения выводов из этих исследований представляется правильным дать экспериментальные результаты для золь и суспензий, свободных от всяких неясностей. На рис. 82 изображены результаты, полученные в приборе с концентрическими цилиндрами; кривая A представляет полупроцентную золь желатини возрастом 72 часа при 15,5°, кривая B — суспензию, содержащую 6% по объему зерен рисового крахмала в смеси той же плотности вязкого парафина и четыреххлористого углерода, а C представляет эту смесь

отдельно, причем оба измерения сделаны при температуре 16° . Ординаты — отклонения внутреннего цилиндра, а абсциссы — угловые скорости внешнего цилиндра. Линия *C* — прямая, проходящая через начало координат, что и соответствует теории; *A* и *B* слегка вогнуты к оси скоростей, но нет никакого сомнения, что они проходят через начало координат (*A* несравнима по абсолютным значениям с *B* и *C*, так как употреблялись различные нити подвеса).

Рис. 83 представляет результаты, полученные Гершелем и Балклеем ⁴⁰ (Herschel and Bulkley) для золь каучука различных концентраций в вискозиметре Бингама с переменным давлением; ординаты — объемы, протекающие в единицу времени; абсциссы — давления в $г/см^2$. Для нормальных жидкостей такой график дает прямые линии, проходящие через начало координат, здесь же для золь каучука кривые выпуклы к оси давлений, т. е. объем, протекающий в единицу времени, увеличивается быстрее, чем давление, или кажущаяся вязкость уменьшается. Все кривые однако проходят через начало координат, так же как и уже описанные кривые зависимости угла отклонения от угловой скорости в приборе с концентрическими цилиндрами. Это также подтверждается для большого числа

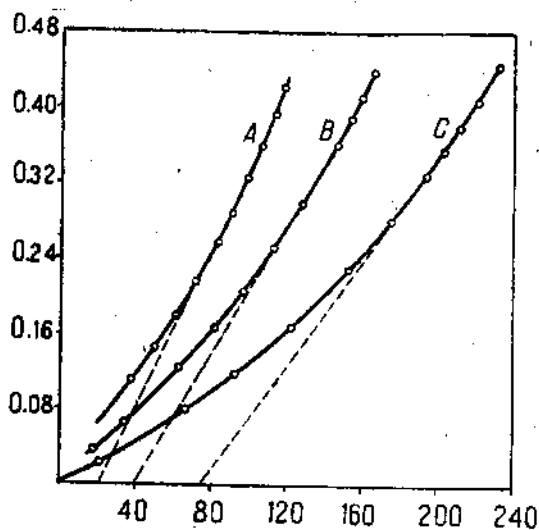


82. Кривая зависимости угла закручивания от угловой скорости, полученная в приборе с концентрическими цилиндрами Гатчеком.

A — 0,5% золь желатин; *B* — суспензия рисовой крахмала; *C* — парафин + CCl_4 .

подобных кривых коллоидных растворов, известных в литературе. Весьма важным представляется вопрос о том, каким образом можно рассматривать в качестве вязкости сопротивление потока, который в противоположность нормальным жидкостям является функцией градиента скорости. Главная особенность коэффициента вязкости, не считая постоянства коэффициента вязкости, заключается в том, что малейший сдвиг вызывает поток. Бингам считает, что для ряда суспензий высокой концентрации, например масляных красок, с которыми автору этой книги не приходилось сталкиваться, а также

и для многих других золей, течение будет не вязкое, но „пластичное“; течение не начинается до тех пор, пока напряжение сдвига (shearing stress) не достигло известного предела. Это находится в согласии с представлениями Максвелла о различии между двумя видами течения: „Если форма тела начинает непрерывно изменяться, когда напряжение (stress) превосходит известный предел, то тело является мягким или пластичным, и состояние тела, при котором это изменение как раз начинается, называется пределом идеальной упругости. Если некоторое постоянное напряжение вызывает деформацию (strain) или смещение, непрерывно увеличивающееся со вре-



83. График зависимости истечения от давления золей каучука по Гершелю и Балклею.

A — 0,800%; B — 0,98%; C — 1,210%. Абсциссы — г/см². Ординаты — см³ в секунду.

менем, то вещество называется вязким“.

Гершель (Herschel)⁴², принимавший участие в дискуссии по поводу работы Бингама, считает, что Бингам не имеет права употреблять „предел идеальной упругости“ в качестве критерия начала течения. Это не представляется возможным также потому, что даже некоторыми усовершенствованными методами, изложенными ниже, нельзя показать, что многие системы с аномальной вязкостью вро-

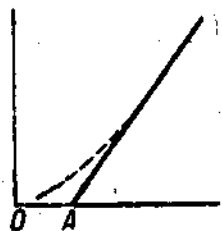
де суспензий крахмала обладают упругостью сдвига, т. е. рассматриваемым здесь видом упругости.

Даже и для таких золей, как золи желатины, имеющих определенную упругость сдвига, весьма затруднительно определить „предел идеальной упругости“. Бингам устанавливает термин „предельное значение“ (yield value), т. е. минимальное напряжение сдвига на единицу площади, ниже которого течение не возникает, и считает, что, после того как достигнуто „предельное значение“, зависимость между потоком и давлением (в капилляре) будет линейная. Таким образом график зависимости потока от давления имеет вид, представленный

на рис. 84, и расстояние от начала координат OA представляет давление, определяющее „предельное значение“ напряжения сдвига. Эта диаграмма, установленная а priori, не была реализована экспериментально ни для тестообразных систем, исследованных Бингамом, ни для каких-либо типичных зольей, насколько это известно автору. Кривые Бингама в общем имеют вид, представленный на рисунке пунктиром, т. е. течение имеет место при напряжении сдвига меньшем, чем „предельное значение“. Бингам полагает, что „предельное значение“ может быть получено из пересечения „прямолинейной части кривой“ с осью давлений, хотя это и противоречит его определению. Не считая неясности физического смысла этих толкований, представляется затруднительным возможность геометрического метода определения константы эмпирического уравнения ввиду следующих соображений: или кривые на самом деле не вполне становятся прямыми и выбор „прямолинейной части кривой“ произволен и зависит от шкалы, или кривые в некоторой точке вполне выпрямляются, что указывает на прерывность или изменение типа течения, как это было установлено Брейером (Breyer) ⁴² при обсуждении результатов Бингама и Грина.

На графике Гершеля и Балклея (Herschel and Bulkley) отмечена прямолинейная часть кривых и их пересечение с осью давлений (рис. 83). Так как течение имеет место при давлениях более низких, чем это требуется, и даже, очевидно, начинается, лишь только давление превосходит нуль, то точки пересечения во всяком случае не определяют предельного значения.

Ввиду вышензложенного автор считает, что нет никаких оснований называть переменное сопротивление, существующее в коллоидных растворах, „пластичностью“, или, иначе, „консистентностью“ (consistency). До сих пор ни один из этих терминов не принят европейскими исследователями; Оствальд и его школа говорят просто о „вязкости“, но впадают в другую крайность, применяя этот термин к сопротивлению в области турбулентного движения. Фрейдлих и его ученики, а именно Щегвари (Szegvari) ⁴⁴, разграничивают коэффициент вязкости нормальных жидкостей и „величину сопротивления“ (Widerstandsgroesse), или коэффициент сопротивления зольей, т. е. величину, вычисленную из уравнений данного прибора.



84. График идеальной зависимости пластичного течения от давления по Бингаму.

таким же путем, как вязкость для нормальных жидкостей. Этот коэффициент сопротивления или кажущаяся вязкость неизменно уменьшаются с увеличением давления в капилляре или с увеличением угловой скорости в приборе с концентрическими цилиндрами, как это видно из рисунков 81, 82 и 83.

Этот коэффициент конечно определяет поведение золи только для данного прибора, а не является постоянной, позволяющей вычислить объем, протекающий в единицу времени для другого прибора. Так как этот фактор изменяется с градиентом скорости, то ясно, что поведение жидкости не может быть определено уравнением, содержащим один коэффициент, чем и обуславливается мнение, что независимо от предположений о природе течения термин „вязкость“, хотя бы с добавлением „переменная“ или „кажущаяся“, не должен употребляться для аномальных жидкостей.

Автор не видит убедительности этих доводов. В учении о вязком течении нет до сих пор новых идей после первоначального определения Максвелла, включающего изменение вязкости с градиентом скорости, хотя в предельном случае для нормальных жидкостей это изменение всегда точно равно нулю. Возможно новый термин был бы желательным, но автор не считает себя компетентным предложить таковой.

Однако, поскольку возникают некоторые формальные математические истолкования, позиция, занятая Портером (Porter)⁴⁵, представляется автору вполне правильной: „Нет никаких основных причин, почему он (коэффициент вязкости) должен быть постоянным. В конечном итоге почти все физические факторы (как например теплопроводность, упругие постоянные и т. д.) найдены изменяющимися. Представляется недостаточным общее определение вязкой силы на единице площади, как произведение некоторой постоянной на $\frac{dv}{dr}$, и необходимо предположить более сложную зависимость от скорости“.

Вязкость как функция градиента скорости

Ясно, что коэффициент вязкости должен быть определен по отношению градиента скорости, несмотря на неудобство этой переменной, и этот вопрос не следует смешивать с вопросом терминологии. До сих пор еще не было попыток определить экспериментально скорость в некоторой точке золи, находящейся в движении, хотя

такое исследование представляется вполне осуществимым. Если на-
пример в основном уравнении для капилляра

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{rp}{2l\eta}$$

• η будет не константа, а функция $\frac{dv}{dr}$, то v будет конечно функцией r ,
отличной от параболы, полученной для постоянной η . Если можно
определить экспериментально распределение скоростей в аномальной
жидкости, то возможно найти и функцию, связывающую η и $\frac{dv}{dr}$,
идя обратным порядком от кривой скоростей.

Кроме этого пути разрешения проблемы есть еще два направления
для возможного истолкования. Во-первых, можно найти эмпириче-
ское уравнение, выражающее поток через капилляр или угол откло-
нения в приборе с концентрическими цилиндрами в виде функций
размеров прибора* и постоянных, характеризующих жидкость; как
это будет необходимо; с другой стороны, можно ввести функцию
 $\eta = F\left(\frac{dv}{dr}\right)$ в дифференциальное уравнение прибора и попробовать
проинтегрировать экспериментально полученное уравнение. Оба эти
способа уже применялись,

Различные формулы

Формула, выражающая математически зависимость, изображенную
на рис. 84, была предложена Бингамом ⁴⁰ для потока через ка-
пилляр:

$$Q/t = k(P + p); \quad 8$$

k — постоянная и p — тоже постоянная, имеющая размерность дав-
ления, т. е. для данного прибора p определяет то давление, кото-
рое соответствует предельному значению напряжения сдвига. Это
уравнение прямой линии, как уже было указано, эксперимен-
тальными данными не подтверждается; кривые зависимости Q от
 P при малых давлениях всегда загибаются по направлению к на-
чалу координат. Опыты с крахмальным клейстером и золями свинца
приводят к заключению, что „следует пренебрегать нижней частью
графика“, чтобы определить предельное значение (Гершель и Берг-
квист — Herschel and Bergquist), или что необходимо найти другое
математическое уравнение (Порст и Москович — Porst and Mosko-
witz) ³⁹.

$$Q/t = kP^n$$

было предложено Фарроу (Farrow) ⁴⁷, де-Вилем (de-Waele) ⁴⁸ и Вольфгангом Оствальдом ⁴⁹ для выражения потока через капилляр; оно прилагалось к многочисленным экспериментальным данным вышеуказанных авторов с весьма хорошим совпадением. Уравнение такое дает зависимость между объемом, протекающим в единицу времени, и давлением для данного прибора, т. е. постоянные k и n не являются константами золи. Оствальд нашел, что аналогичное соотношение справедливо для прибора с концентрическими цилиндрами, а именно:

$$\Psi = k\Omega^n,$$

где Ψ — угол закручивания внутреннего цилиндра, Ω — угловая скорость.

Гершель и Балклей (Herschel and Bulkley, loc. cit., стр. 189) предложили аналогичное уравнение для выражения их результатов с золями каучука в бензоле:

$$\frac{d^4(P-K)^n}{lq} = I, \quad 10$$

где d и l — соответственно диаметр и длина капилляра, q — объем, протекающий в единицу времени, тогда как K , I и n — постоянные. Из них n и I — постоянные для данного материала, увеличивающиеся с концентрацией; K весьма мало, так что его нельзя определить при употреблявшихся концентрациях, как это ясно из природы кривых, проходящих через начало координат.

Букингам (Bukingham) ⁵⁰ первый сделал попытку вывести уравнение для капилляра и для прибора с концентрическими цилиндрами, предполагая некоторое соотношение между напряжением сдвига и градиентом скорости, отличное от простой пропорциональности. Букингам принял предположение Бингама и ввел его в дифференциальное уравнение течения. Если F — напряжение на единицу площади, то уравнение для нормальной жидкости (стр. 4) будет:

$$\eta \frac{dv}{dy} = F.$$

Букингам полагает, что смещение не наступает до тех пор, пока напряжение сдвига на единицу площади не превзойдет значение f , так что уравнение принимает вид:

$$\eta \frac{dv}{dy} = F - f. \quad 11$$

Дифференциальное уравнение для скорости потока в капилляре таким образом будет:

$$-\frac{dv}{dr} = \frac{1}{\eta} \left(\frac{pr}{2l} - f \right).$$

Согласно гипотезе сдвига нет, пока $\frac{pr}{2l} < f$, так что вещество внутри радиуса $r_0 = \frac{2lf}{p}$ двигается, как твердый цилиндр.

Если рассматривать это уравнение так же, как и для нормальной жидкости (стр. 16), то интегрирование дает следующее значение v для радиуса r :

$$v = \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} [(R^2 - r^2) - f(R - r)].$$

Подставляя значение r_0 , можно найти скорость движения центрального цилиндра:

$$v_0 = \frac{1}{\eta} \left(\frac{pR^2}{4l} + \frac{lf^2}{p} - fR \right).$$

Постоянная скорость v_0 будет от центра до радиуса $r = r_0$.

Объем, протекающий в единицу времени, определится следующим образом:

$$\frac{Q}{t} = \pi r_0^2 v_0 + \int_{r_0}^R 2\pi r v dr.$$

Подставляя значения r_0 и v_0 и интегрируя, получим:

$$\frac{Q}{t} = \frac{\pi R^4 p}{8 \eta l} \left(1 - \frac{8lf}{3pR} + \frac{16l^2 f^2}{3p^2 R^4} \right). \quad 12$$

Таким образом протекающий объем меньше, чем для нормальной жидкости, но с увеличением давления увеличивается быстрее, чем давление, в согласии с экспериментальными результатами.

Предположение, что течение начинается лишь тогда, когда напряжение сдвига превосходит некоторое значение, было вновь сделано Щегвари (Szegvari) и также принято Фрейндлихом⁵¹. Однако Щегвари просто вводит приближенное выражение в уравнение, связывающее момент в приборе с концентрическими цилиндрами с угловой скоростью, что равносильно предположению, что градиент скорости неизменный. Это предположение не верно, за исключением нормальных жидкостей, а для аномальных приводит к неправильному разре-

шению проблемы. Правильный путь, как и в случае капилляра, ввести выражение для напряжения сдвига в дифференциальное уравнение, которое в таком случае принимает следующий вид:

$$M = 2 \pi r^2 l \left(\theta + \eta r \frac{d\omega}{dr} \right), \quad 13$$

где θ — постоянная, аналогичная f в уравнении Букингама. Рейнер и Ривлин (Reiner and Rivlin) ⁵², изучавшие проблему концентрических цилиндров, называют это „FlieBfestigkeit“, считая, что это имеет характер остаточного последствия; пока напряжение не достигло этого значения, жидкость, приставшая к внешнему цилиндру, вращается как одно целое, так же как движется твердый цилиндр вблизи оси капилляра. Когда же усилие всюду в жидкости превосходит θ , интеграл уравнения (13) при тех же пограничных условиях, что и для нормальных жидкостей, дает выражение момента для аномальных веществ:

$$M = \frac{4\pi R_1^2 R_2^2 l r_1}{R_2^2 - R_1^2} \Omega + \frac{\theta}{\eta} \lg_e \frac{R_2}{R_1}. \quad 14$$

Легко видеть, что момент увеличивается медленнее, чем угловая скорость, что находится в согласии с опытами. Формула эта до сих пор еще не проверена. В предыдущих работах Рейнер ⁵³ независимо от Букингама рассматривал проблему капилляра и получил результат, совпадающий с уравнением (12). Он проверил формулу на одной серии опытов Фрейндлиха и Шалека (Freundlich and Schalek) ⁵⁴, причем получил хорошее совпадение.

Предположение, сделанное при вышеуказанных выводах, о том, что напряжение сдвига должно превзойти известный предел, прежде чем начинается течение, на первый взгляд находит себе подтверждение в фактах, которые можно продемонстрировать на опытах. Так, некоторые золи могут выдерживать небольшое напряжение в течение короткого времени, т. е. они обладают измеримым модулем упругости. Будет ли это идентично или по крайней мере одного порядка со значениями f и θ в уравнениях Букингама и Рейнера, нельзя заключить из имеющихся данных. Эти постоянные, так же как и η , вычислялись из измерений одной и той же золи, сделанных в различных приборах, прежде выяснения вопроса о правильности этих констант для данной золи независимо от размеров и особенностей приборов.

Даже если указанная упругость таких зольей, как например золь желатины, может быть найдена количественно из их переменной вязкости, эти объяснения не подходят для суспензий твердых частиц, для которых упругость никем не была доказана и представляется весьма невероятной. Только одна попытка математического истолкования такой системы была сделана Рейнером и Ривлиным⁵⁵, которые взяли за основу предположение Гатчека⁵⁶, заключающееся в том, что частицы окружены жидкими оболочками, имеющими максимальный объем, когда жидкость находится в покое и сдвигается ускоренно по мере увеличения градиента скорости. Основная математическая формулировка Рейнера и Ривлина содержит два предположения: 1) для суспензий частиц с неизменным радиусом удовлетворяется линейное уравнение Эйнштейна (стр. 180) и 2) действительный объем частиц f (объем частиц плюс объем жидкой оболочки) с увеличением градиента скорости g уменьшается экспоненциально между двумя предельными значениями, а именно: f_0 для жидкости в покое и f_{∞} , когда градиент скорости бесконечно велик:

$$f = (f_0 - f_{\infty}) e^{-cg} + f_{\infty}. \quad 15$$

Если подставить это значение переменного объема в формулу Эйнштейна, то она преобразуется следующим образом:

$$\eta' = \eta [1 + 2,5 (f_0 - f_{\infty}) e^{-cg} + 2,5 f_{\infty}]. \quad 16$$

Это выражение можно подставить в дифференциальное уравнение для прибора с концентрическими цилиндрами или для капилляра, а градиент скорости G выразить, как $\frac{rdw}{dr}$ или $\frac{dv}{dr}$. Точную интеграцию произвести не представляется возможным, но полученное выражение может быть разложено в ряд. Окончательные уравнения для „коэффициента сопротивления“ или кажущейся вязкости будут: для прибора с концентрическими цилиндрами:

$$w = (\eta_0 - \eta_{\infty}) \exp \left(-c \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega \right) - \eta_{\infty}; \quad 17$$

для капилляра:

$$w = (\eta_0 - \eta_{\infty}) \exp \left(-\frac{2cRp}{\eta_0 l} \right) + \eta_{\infty}, \quad 18$$

где η_0 и η_{∞} — две постоянные, т. е. вязкость в состоянии покоя и вязкость при бесконечно большом градиенте скорости, а $c =$

третья постоянная, определяющая быстроту уменьшения действительного объема с увеличением градиента скорости.

Уравнения (17) и (18) до сих пор не проверены при помощи экспериментальных данных, однако экспоненциальные уравнения с тремя постоянными представляются вполне подходящими для выражения сравнительно простых кривых зависимости η от p или η от $\dot{\gamma}$. Однако вывод содержит предположение, что для неизменного объема частиц удовлетворяется линейная формула Эйнштейна, тогда как все подходящие экспериментальные данные показывают, что это ошибочно уже при очень умеренных концентрациях. Отклонение от линейного закона может быть конечно отчасти объяснено несомненным изменением самого градиента скорости, относительно которого в старых исследованиях не делалось никаких допущений; однако формула представляется весьма ненадежной основой, на базе которой произведены весьма сложные математические преобразования. Пока уравнение не проверено измерениями одной и той же золи в различных приборах, невозможно решить, насколько приемлемы предположения, сделанные при выводах.

Единственная попытка выразить результаты измерений вязкости в различных приборах в зависимости от напряжения и градиента скорости была недавно предпринята Фарроу, Лау и Нилем (Farrow, Lowe and Neale) ⁵⁷. Этот путь позволяет непосредственно сравнивать результаты и решить, действительно ли постоянные величины будут константами жидкости и не зависят от особенностей приборов.

Фарроу, Лау и Ниль предположили, что вместо линейного соотношения между напряжением сдвига и градиентом скорости, которое хорошо удовлетворяется для нормальных жидкостей, для зольей справедливо следующее соотношение:

$$FN = \eta' \frac{dv}{dy}, \quad 19$$

в котором N и η' — константы жидкости. Такое же предположение, несколько иначе выраженное, было сделано Портером (Porter) ⁵⁸ приблизительно в то же время. Он положил вязкость η переменной в виде функции градиента скорости:

$$\eta = \eta' \left(\frac{dv}{dy} \right)^{-n}, \quad 20$$

Напряжение сдвига на единицу поверхности в этих предположениях будет:

$$F = \eta' \left(\frac{dv}{dy} \right)^{1-n}$$

Если положить, что η' одинакова, в обоих уравнениях получится согласие с выводом Фарроу при $1/N = 1 - n$.

Подставляя это значение F в дифференциальное уравнение для капилляра, Портер и Фарроу приходят к одинаковому выражению для объема, протекающего в единицу времени, которое при употреблении обозначений Фарроу принимает следующий вид:

$$\frac{Q}{t} = \left(\frac{p}{l} \right)^N \frac{\pi R^{N+3}}{(N+3)2^N \eta'} \quad 21$$

и переходит в уравнение Пуазейля при $N = 1$.

Портер проверял это уравнение для золь растворимого крахмала с содержанием 6,8 и 10⁰/₀ и нашел хорошее согласие.

Фарроу пишет уравнение (21) таким образом:

$$\left(\frac{pR}{2l} \right)^N = \eta' \frac{Q(N+3)}{t\pi R^3}$$

Если $\frac{pR}{2l}$ напряжение сдвига на стенке при установившемся движении, то из (19) следует, что градиент скорости на стенке будет:

$$\frac{dv}{dr} = \frac{Q(N+3)}{t\pi R^2} \quad 22$$

Следовательно можно выразить результаты измерений в капиллярных трубках в зависимости от напряжения и максимума градиента скорости и получить решение, не зависящее не только от размеров, но и от типа употреблявшегося прибора. Тогда можно произвести сравнение с результатами измерений в приборе с концентрическими цилиндрами, и если N и η' — действительно константы жидкости, они должны удовлетворять уравнению, найденному для этого прибора. Подставляя выражение (19) в дифференциальное уравнение прибора с концентрическими цилиндрами, мы получим уравнение:

$$\left(\frac{M}{2\pi R_1^2 L} \right) = 2N\eta' \frac{R_2^{2N}}{R_2^{2N} - R_1^{2N}} \quad 23$$

в котором все обозначения прежние. Из простых статических предположений можно заключить, что член в скобках представляет напряжение сдвига на единицу площади внутреннего цилиндра, и таким образом градиент скорости на этой поверхности выразится формулой:

$$2N\Omega \frac{R_2^2 N}{R_2^2 N - R_1^2 N} \quad 24$$

Если внутренний цилиндр подвешен на проволоке с постоянной кручения τ , то $M = \varphi\tau$, где φ — угол отклонения внутреннего цилиндра.

Измерения одной и той же золи (крахмального клейстера с примесью формальдегида, препятствующего оседанию частиц и не допускающего спонтанного изменения вязкости) были произведены в капиллярном вискозиметре и в приборе с концентрическими цилиндрами. Напряжение сдвига на стенках капилляра и на поверхности внутреннего цилиндра, а также и градиент скорости на этих поверхностях были вычислены из вышеуказанных уравнений. Приближенное значение N было получено нанесением на график $\lg p$ вместе с $\lg 1/t$ (для капилляра) и $\lg M$ с $\lg 1/\Omega$.

В результате исследований, которые нет необходимости приводить полностью, оказывается, что ни N ни η' не являются постоянными для данного вещества при концентрациях выше 1%. Значение для однопроцентной золи показывает удовлетворительное согласие.

Для измерений в приборе с концентрическими цилиндрами: $N = 1,04$; среднее значение $\eta' = 0,0373$; максимальное отклонение составляет 6% от среднего значения.

Для измерений в капиллярном вискозиметре: $N = 1,11$; среднее значение $\eta' = 0,0353$; максимальное отклонение — 1,1% от среднего значения.

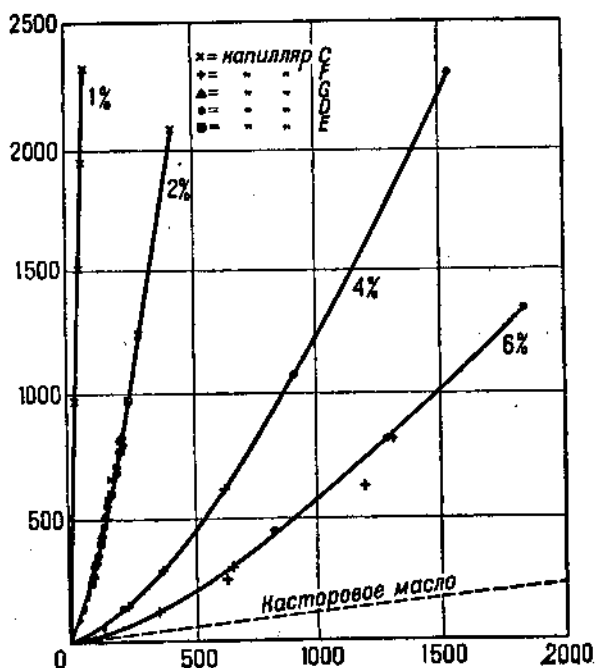
Двухпроцентная золь показывает уже значительно большие разногласия.

Для измерений в приборе с концентрическими цилиндрами: $N = 1,46$; среднее значение $\eta' = 3,19$; максимальное отклонение — 16,3% от среднего значения.

Для измерений в капиллярном вискозиметре: $N = 1,40$; среднее значение $\eta' = 2,16$; максимальное отклонение — 2,8% от среднего значения.

При больших концентрациях разногласия между значениями, измеренными двумя типами приборов, становятся весьма велики.

Фарроу приводит два графика (рис. 85 и 86), на первом из которых градиент скорости нанесен в зависимости от напряжения, а на втором представлена та же зависимость для логарифмов. Фарроу выводит следующие заключения из результатов своих наблюдений. Тот факт, что экспериментальные точки для клейстера ложатся на плавную кривую, указывает на успешность применявшегося метода согласования результатов измерений, сделанных



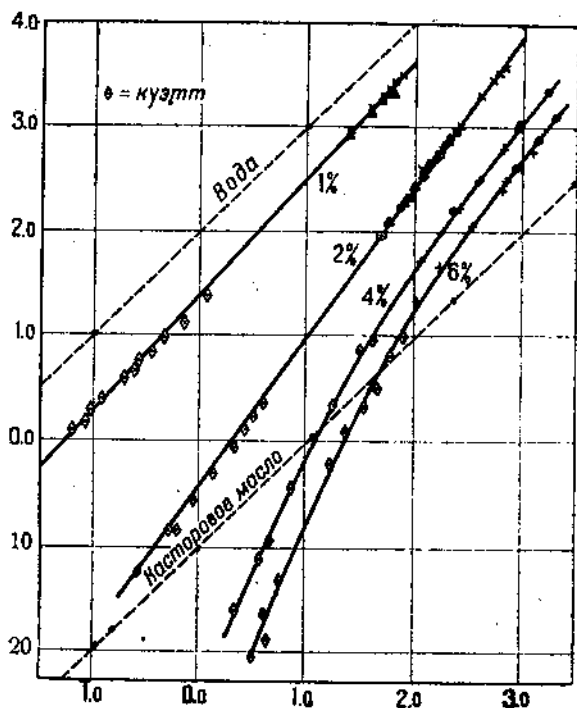
85. График зависимости напряжения от градиента скорости крахмального клейстера в различных капиллярах по Фарроу, Лау и Нилу (Farrow, Lowe and Neale).

в вискозиметрах различных типов и размеров во всем интервале градиента скорости, изменявшемся в 300 000 раз. Таким образом представляется возможность измерять течение аномальных жидкостей в капиллярных вискозиметрах и выражать условия для данного градиента скорости при помощи констант простого уравнения (19) независимо от размеров прибора.

В небольшом интервале, весьма незначительном по сравнению со всем интервалом измерений, точки на кривой зависимости логарифма градиента скорости от логарифма напряжения ложатся на прямую

линию. Весьма вероятно, что предположения, соответствующие уравнению (19), в ограниченных пределах приближенно удовлетворяются, и таким образом метод вычисления градиента скорости для некоторых областей течения дает хорошее приближение.

Однако в широких пределах линии, выражающие связь логарифма напряжения с логарифмом градиента скорости, которые должны быть прямыми, в случае если уравнение (19) справедливо, имеют



86. График зависимости $\lg$ напряжения от $\lg$ градиента скорости крахмального клейстера в капиллярах и в приборе Кузтта с концентрическими цилиндрами по Фарроу, Лоу и Нилу (Farrow, Lowe and Neale).

некоторую кривизну, увеличивающуюся для более вязких жидкостей. Другими словами, N — наклон линии остается постоянным только в небольших пределах и у более вязких жидкостей весьма медленно увеличивается с уменьшением градиента скорости. На этом основании для той же самой жидкости получаются различные значения N , а также η' : в капиллярном вискозиметре, когда градиент больше, а в приборе с концентрическими цилиндрами, когда градиент меньше. Таким образом оказывается, что первоначальные предположения служат главным образом для исключения размеров прибо-

ров и для получения значения действительного напряжения сдвига и градиента скорости в жидкости с достаточным приближением. Конечно не представляется возможным вычислить точное значение градиента скорости, пока не найдено точное соотношение между ним и напряжением сдвига, и так как такое соотношение должно само по себе зависеть от измерений в вискозиметре, то единственным эффективным методом является метод последовательных приближений. Этот метод вполне осуществим, так как, в особенности в приборе с концентрическими цилиндрами, изменение зависимости напряжения от градиента скорости требует лишь поправки второго порядка по отношению к вычисленному градиенту скорости. Фарроу, Лау и Ниль прибавляют, что они не обнаружили никакого „предельного значения“, как это очевидно из самого графика. Заслуживает упоминания то положение, что графики не дают прямых указаний на непостоянство η' , довольно значительное при высоких концентрациях.

Хотя метод исследования указанных авторов, по их собственным словам, представляет только лишь первое приближение, это без сомнения весьма верный шаг к рациональному координированию реальных переменных напряжения сдвига и градиента скорости взамен предложенных многочисленных эмпирических соотношений, выполнимых только для данного прибора.

Если прямое измерение распределения скоростей, о котором уже было упомянуто, окажется невыполнимым, то необходимо попробовать определить тем же путем, что и Фарроу, некоторую более сложную функцию.

Теория вязкости Максвелла

Как уже указано выше, многие золи обладают измеримой упругостью сдвига, и это открывает широкие теоретические возможности для определения метода отыскания их истинной вязкости. Связь между модулем упругости и коэффициентом вязкости была формулирована Максвеллом⁵⁹ следующим образом: в некотором теле (относительно структуры и агрегатного состояния которого не делается никаких предположений) возникла деформация некоторого рода S ; вместе с тем возникает и напряжение или упругая сила F , и между напряжением и деформацией может быть написано следующее соотношение $F = ES$, где E — модуль упругости для данного

рода деформации. Если тело не обладает вязкостью, то F остается равным ES , и можно написать:

$$\frac{dF}{dt} = E \frac{dS}{dt}. \quad 25$$

Если тело вязкое, то напряжение F не останется постоянным, но имеет тенденцию исчезать со скоростью, зависящей от F и от природы тела. Простейшее предположение состоит в том, что скорость исчезновения пропорциональна напряжению, и уравнение примет следующий вид:

$$\frac{dF}{dt} = E \frac{dS}{dt} - \frac{F}{T}. \quad 26$$

Если S полагать постоянным, то интегрирование приводит к уравнению:

$$F = ES e^{-\frac{t}{T}}, \quad 27$$

где T — константа интеграции, имеющая размерность времени. При $t = T$ значение напряжения F уменьшилось до $1/e$ своей первоначальной величины. При $t = \infty$ тело потеряло все внутреннее напряжение.

Если S переменна, то наиболее интересный случай, когда $\frac{dS}{dt}$ постоянно, т. е. существует устойчивое движение с непрерывным увеличением смещения. Интегрируя уравнение (26), получим:

$$F = ET \frac{dS}{dt} + C e^{-\frac{t}{T}}, \quad 28$$

где C — константа интеграции. Уравнение показывает, что F стремится к постоянному значению, когда второй член первой части стремится к нулю при увеличении t . Максвелл заключает: „Выражение ET , на которое скорость смещения должна быть умножена, чтобы получить силу, можно назвать коэффициентом вязкости. Оно представляет произведение модуля упругости E и времени T , которое можно назвать как „время релаксации“ упругой силы. В подвижных жидкостях T представляет весьма малый промежуток времени, и E весьма затруднительно определить экспериментально. В вязких средах T может составлять несколько часов или дней, и таким образом E легко измеряется. Возможно, что в некоторых телах T будет функция F “ (разрядка Гатчека).

Оказывается, что для тел, обладающих и упругостью сдвига и вязкостью, удовлетворяется такое простое соотношение:

$$\eta = ET, \quad 29$$

где E — модуль сдвига, а T — „время релаксации“, как это определено выше.

Таким образом представляется возможным определить истинный коэффициент вязкости материалов, обладающих упругостью сдвига („деформация данного рода“ в рассматриваемом случае будет сдвиг), определяя модуль и период релаксации; прежде всего необходимо проверить, будет ли закон релаксации удовлетворять предположениям Максвелла. Это можно осуществить, задавая определенную постоянную деформацию S и определяя через некоторые интервалы времени напряжение F , необходимые для ее поддержания; если уравнение (27) удовлетворяется, то кривая зависимости F от t должна быть логарифмическая. Мы уже описывали исследования такого рода Траутона и Эндрюса (Trouton and Andrews) со смолой, кривая релаксации которой оказалась не логарифмической. Подобное определение кривых релаксации, так же как и модулей упругости, выполненное для ряда коллоидных растворов, может быть описано здесь.

Упругость сдвига коллоидных растворов

Шведов⁶⁰ первый определил модуль сдвига и релаксацию золи, причем исследовал только одну золь желатинны. Цилиндр подвешивался на длинной проволоке коаксиально с цилиндрическим сосудом, содержащим испытуемую жидкость. Верхний конец проволоки закручивался на угол φ ; если жидкость была просто вязкая, цилиндр следовал за проволокой с убывающей скоростью, пока не поворачивался на угол φ , т. е. пока кручение проволоки не прекращалось. Если жидкость обладает упругостью сдвига, цилиндр не следует за проволокой, но поворачивается лишь на угол ω ($< \varphi$) и сохраняет это положение в течение некоторого времени. Тогда упругая деформация в жидкости, уравновешенная закручиванием проволоки, определится из уравнения $N(\varphi - \omega) = N\delta$, где N — момент кручения проволоки на единицу угла. Математические преобразования приводят к уравнению, имеющему ту же самую форму, что и для вязкой жидкости между концентрическими цилиндрами:

$$E = \frac{N}{4\pi h} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \frac{\delta}{\omega}, \quad 30$$

где E — модуль сдвига жидкости, а остальные обозначения прежние; h — эффективная высота внутреннего цилиндра, которую необходимо предварительно определить.

Внутренний цилиндр не останавливается на отклонении ω , но благодаря релаксации постепенно поворачивается за проволокой. В некоторых случаях это продолжается до тех пор, пока проволока совсем не раскручивается. В других случаях в жидкости остается остаточная деформация ($< \omega$), не исчезающая неопределенно долгое время. Можно исследовать релаксацию, или по определению Максвелла напряжение, необходимое для поддержания деформации ω . Для этого необходимо время от времени производить закручивание проволоки так, чтобы цилиндр сохранял деформацию ω , и полученные величины закручивающей силы $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n$ нанести на график вместе с соответствующими значениями времени $t_1, t_2, \dots, t_n$. Если простая закономерность, предположенная Максвеллом, удовлетворяется, то кривая $\delta - t$ должна быть логарифмической, и усилие сдвига равно нулю при $t = \infty$. В золи, изученной Шведовым (полупроцентная золь желатины), а также и в некоторых других золях, исследованных Гатчеком и Дженом⁸¹, релаксация однако не соответствует этому типу, но всегда в золи остается небольшая остаточная деформация. Величина этой деформации весьма неопределенна, так как весь прибор и условия в жидкости чрезвычайно чувствительны к малейшим вибрациям. По Шведову релаксация его золи может быть выражена следующим соотношением, которое по его утверждению отлично от уравнения Максвелла:

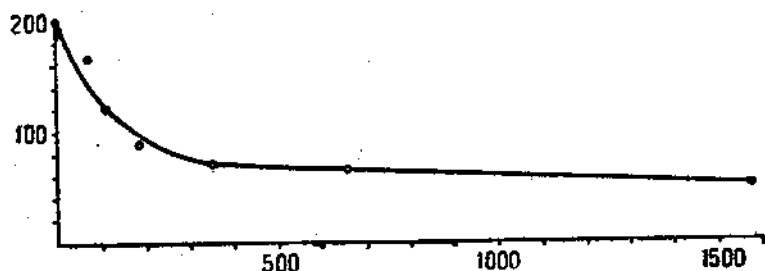
$$\delta_t = a(1 + be^{-at}); \quad 31$$

в этом уравнении δ_t — закручивание проволоки в момент времени t , а a , b и α — постоянные; для $t = \infty$, $\delta_\infty = a$ представляет собою остаточную деформацию. Постоянные могут быть определены из трех серий значений δ и t ; Гатчек и Джен произвели такие вычисления для одной из исследованных ими золь (золь, содержащая 0,3% бензопурпурина) и нашли, что a не является постоянной даже в весьма малом интервале. Релаксация этой, а также и других золь не подчиняется ни максвелловскому, ни шведовскому соотношениям. Одна из кривых релаксации представлена на рис. 87. Так как по Максвеллу время релаксации — это промежуток времени, в течение которого деформация уменьшается на $1/e$ значения первоначальной величины, то, определяя этот период, Гатчек и Джен

из своих исследований вычислили вязкость некоторых зелей из соотношения:

$$\eta = ET,$$

причем модуль E определялся предварительно. Вязкость была найдена порядка от 10^2 до 10^4 пуазов, что в общем совпадает достаточно хорошо с порядком кажущейся вязкости, определенной непосредственно при весьма малых градиентах скорости порядка 10^{-5} — 10^{-6} сек $^{-1}$. Это едва ли будет истинная вязкость, и в качестве первого шага к разрешению этой проблемы необходимо определить действительный закон релаксации и соответственно преобразовать уравнения Максвелла.



87. Кривая релаксации золи бензопурпурина. Абсциссы — секунды. Ординаты — остаточный момент закручивания в произвольных единицах.

В настоящий момент экспериментальные данные вряд ли достаточно многочисленны для того, чтобы представить надежное основание для этих исследований. Представляющиеся здесь затруднения весьма подробно рассмотрены в новой работе Фрейндлиха и Равитцера (Freundlich und Rawitzer)⁶².

Аномальное турбулентное движение

В заключение может быть рассмотрена аномалия зелей, имеющая большое теоретическое значение, а именно аномальное турбулентное движение. Гатчек и Джен при исследовании олеата аммония в приборе с концентрическими цилиндрами нашли, что кажущаяся вязкость (как и у всех прочих зелей) вначале уменьшается с увеличением угловой скорости, а затем внезапно возрастает при угловой скорости гораздо более низкой, чем угловая скорость, вызывающая турбулентное движение чистой воды. Оствальд предположил, что причина этого кажущегося возрастания заключается в турбулентном движении. Правильность этого предположения

доказана Андраде и Льюисом (Andrade and Lewis) ⁶³ в их прозрачном приборе с концентрическими цилиндрами, в котором можно наблюдать вид движения при помощи малых взвешенных частиц алюминия. Турбулентное движение началось при угловой скорости, составляющей всего $\frac{3}{4}$ критической скорости воды, хотя вязкость золи, измеренная вискозиметром Оствальда, оказалась немного больше, чем вязкость воды, а плотность приблизительно одинаковая. Оствальд ⁶⁴ рассматривает это явление не изолированно, а ставит вопрос, возможно ли вообще, имея в виду „структуру“ золи, т. е. присутствие в ней частиц, осуществить истинное ламинарное движение в коллоидных растворах. Этот интересный вопрос может быть разрешен в том случае, если будет найден способ для определения градиента скорости в любой точке золи. Пока это не достигнуто, нельзя ожидать дальнейшего существенного прогресса.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Bungenberg de Jong, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 42, 1 (1923).
2. Thomas Graham, *Trans. Chem. Soc.*, 618 (1864).
3. H. W. Woudstra, *Zeit. physik. Chem.*, 63, 619 (1908).
4. E. Bottazzi and G. d'Errico, *Pflüger's Archiv*, 115, 359 (1906).
5. S. Oden, *Nov. Act. reg. soc. scient. Upsal.* (4), 3, No. 4 (1913).
6. Ibid.
7. H. Chick and C. J. Martin, *Koll. Zeitsch.*, 9, 102 (1913).
8. S. J. Levites, *ibid.*, 2, 210 (1907).
9. E. W. J. Mardles, *Trans. Faraday Soc.*, 18, pt. 3 (1923).
10. A. Einstein, *Ann. d. Physik* (4), 19, 289 (1905).
11. E. Humphrey and E. Hatschek, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 28, 274 (1916).
12. M. Bancelin, *C. R.*, 152, 1582 (1911).
13. Loc. cit. (5).
14. E. Hatschek, *Koll. Zeitsch.*, 9, 280 (1912).
15. Wo. Ostwald, *Handbook of Colloid Chemistry*, p. 180 (2 nd. ed., (1919).
16. M. v. Smoluchowski, *Koll. Zeitsch.*, 18, 194 (1916).
17. H. R. Kruyt und H. G. B. de-Jong, *Zeit. physik. Chem.*, 100, 250 (1922); H. R. Kruyt, *Koll. Zeitsch.*, 31, 338 (1922).
18. W. R. Hess, *ibid.*, 27, 1 (1920).
19. J. W. McBain, *J. Phys. Chem.*, 30, 239 (1926).
20. S. Arrhenius, *Meddel. K. Vetenskapakad. Nobelinstitut*, 3, No. 13 (1916).
21. H. Chick, *Biochem. J.*, 8, 261 (1914); H. Chick and E. Lubrzynska, *ibid.*, 8, 59 (1914).
22. F. Baker, *Trans. Chem. Soc.*, 103, 1655 (1913).
23. Loc. cit., (9).
24. E. Hatschek, *Biochem. J.*, 10, 325 (1916).
25. E. Hatschek, *Koll. Zeitsch.*, 8, 34 (1911).
26. J. W. Trevan, *Eiochem. J.*, 12, 60 (1918).

27. E. Posnjak, *Koll. Beih.*, 3, 417 (1912).
28. F. Kirchof, *Koll. Zeitsch.*, 15, 30 (1914).
29. G. S. Whitby, Colloid Symposium (Fourth) Monograph, p. 203 (1926).
30. S. Liepatoff, *Koll. Zeitsch.*, 43, 396 (1927).
31. H. Garret, *Dissert. Heidelberg; abstract in Phil. Mag.* (6), 6, 374 (1903).
32. A. du Pré Denning, *Dissert. Heidelberg.* (1903).
33. W. R. Hess, review of earlier papers in *Koll. Zeitsch.*, 27, 154 (1920).
34. E. Hatschek, *ibid.*, 13, 88 (1913).
35. Loc. cit. (11).
36. E. Hatschek and R. S. Jane, *Koll. Zeitsch.*, 40, 53 (1926).
37. R. Köhler, *ibid.* 43, 187 (1927).
38. Wo. Ostwald, *ibid.*, 36, 99 (1925); Wo. Ostwald and R. Auerbach, *ibid.*, 38, 261 (1926); 41, 56, 112 (1927); Wo. Ostwald, R. Auerbach and I. Feldmann, *ibid.*, 43, 155, 181 (1927); Wo. Ostwald, *ibid.*, 43, 190, 210 (1927).
39. E. C. Bingham, Fluidity and Plasticity (New York 1922); summary in Bogue, *Theory and Application of Colloidal Behaviour*, 1, 430 (1924); E. C. Bingham and H. C. Green, *Proc. Amer. Soc. Test. Materials*, 19, 641 (1919); W. H. Herschel and C. Bergquist, *J. Ind. and Eng. Chem.*, 13, 703 (1921); CH. E. G. Porst and M. Moskowitz, *ibid.*, 14, 49 (1922).
40. W. H. Herschel and R. Bulkley, *Proc. Amer. Soc. Test. Materials*, 26, pt. 2 (1926).
41. W. H. Herschel, *ibid.*, 23, pt. 2, 466 (1923).
42. F. G. Breyer, *ibid.*, 19, pt. 2, 669 (1919).
43. F. D. Farrow, G. M. Lowe and S. M. Neale, *J. Text. Inst.*, 19, t. 18 (1928).
44. H. Freundlich und E. Schalek, *Zeit. physik. Chem.*, 108, 167 (1924); A. Szegvari, *ibid.*, 153.
45. A. W. Porter and P. A. M. Rao, *Trans. Faraday Soc.*, 23, 311 (1927).
46. Loc. cit. (39).
47. E. D. Farrow and G. M. Lowe, *J. Text. Inst.*, 14, t. 414 (1923).
48. A. de-Waele, *J. Oil and Colour Chem. Assoc.*, 4, 33 (1923).
49. Wo. Ostwald, *Koll. Zeitsch.*, 36, 99 (1925).
50. E. Buckingham, *Proc. Amer. Soc. Test. Materials*, 21, 1154 (1921).
51. Loc. cit. (44).
52. M. Reiner und R. Riwlin, *Koll. Zeitsch.*, 43, 1 (1927).
53. M. Reiner, *ibid.*, 39, 80 (1926).
54. Loc. cit. (44).
55. M. Reiner und R. Riwlin, *Koll. Zeitsch.*, 43, 72 (1927); 44, 9 (1928).
56. E. Hatschek, *ibid.*, 40, 53 (1926).
57. Loc. cit. (43).
58. Loc. cit. (45).
59. J. C. Maxwell, *Phil. Mag.* (4), 35, 133 (1868).
60. Th. Schwedoff, *J. de Physique* (2), 8, 341 (1889).
61. E. Hatschek und R. S. Jane, *Koll. Zeitsch.*, 39, 300 (1926).
62. H. Freundlich und W. Rawitzer, *Koll. Beih.*, 25, 231 (1927).
63. E. N. Da C. Andrade und J. W. Lewis, *Koll. Zeitsch.*, 38, 261 (1926).
64. Wo. Ostwald, *ibid.*, 43, 199 et seq. (1927).

ХIII. ТЕХНИЧЕСКИЕ ВИСКОЗИМЕТРЫ

В нефтяной промышленности применяются различные типы приборов, посредством которых измеряется время истечения определенного объема жидкости из коротких трубок (длиной порядка 7 диаметров). Данные для времени истечения в соединении с названием употребляемого прибора характеризуют вязкость рассматриваемого нефтепродукта. Существуют три основных типа таких приборов: вискозиметр Редвуда (Redwood), принятый в Британской империи, универсальный вискозиметр Сейбольта (Saybolt), применяемый в Соединенных штатах, и вискозиметр Энглера, употребляемый в Германии и других континентальных странах. При работе с вискозиметром Энглера данные наблюдений выражаются двояко: либо как время истечения определенного объема (секунды Энглера), либо как его отношение к времени истечения стандартного объема воды (градусы Энглера).

Во всех этих приборах жидкость вытекает наружу и поступает в колбу с отметкой, ограничивающей стандартный объем. Поток здесь не подчиняется закону Пуазейля, время истечения не связано линейной зависимостью с вязкостью и градусы Энглера не дают даже приблизительных значений относительной вязкости.

Несмотря на то, что авторы большинства последних работ¹, посвященных нефтепродуктам, решительно высказываются в пользу выражения их вязкости в абсолютных единицах, все же трудно ожидать вытеснения вышеупомянутых приборов правильными методами, по общему убеждению связанными с большими затратами трудов и времени. Что касается последнего соображения, то в этом смысле возражения против правильных капиллярных вискозиметров следует признать необоснованными: прибор Редвуда градуируется очищенным сурепным маслом, время истечения которого для 50 см³ при 15,5° равно 535 сек. Капиллярный вискозиметр емкостью

210

в 5 см³, рассчитанный на 200 сек, давал бы экономию времени и масла и выражал бы вязкость в абсолютных единицах.

Во всяком случае уже возникла необходимость в сравнении данных, полученных посредством прибора этих трех стандартных типов, и в выражении этих данных в абсолютных единицах. Такое сравнение естественно должно производиться между значениями не вязкости, а кинематической вязкости, как это и было сделано Гершелем (Herschel)², который находит, что кинематическая вязкость может быть представлена как функция времени истечения, измеренного посредством технических вискозиметров:

$$\frac{\eta}{\rho} = At - \frac{B}{t},$$

где A и B — константы прибора, определяемые из измерений времени истечения жидкостей известной вязкости. Табл. 27—30 содержат все данные, необходимые для сравнения результатов, полученных.

27. Модули перехода от времени по Редвуду к времени по Сейболту и к градусам по Энглери

(составлена Гершелем)

Время по Редвуду в сек.	Кинематическая вязкость	Отношение времени по Сейболту к времени по Редвуду	Отношение градусов по Энглери к времени по Редвуду	Время по Редвуду в сек.	Кинематическая вязкость	Отношение времени по Сейболту к времени по Редвуду	Отношение градусов по Энглери к времени по Редвуду
30	0,0154	1,08	0,0365	80	0,1845	1,16	0,0349
32	0,0245	1,09	0,0363	85	0,1989	1,16	0,0349
34	0,0332	1,09	0,0361	90	0,2131	1,17	0,0348
36	0,0414	1,10	0,0360	95	0,2272	1,17	0,0348
38	0,0493	1,10	0,0359	100	0,2412	1,17	0,0348
40	0,0570	1,11	0,0358	110	0,2689	1,17	0,0347
42	0,0645	1,11	0,0357	120	0,2964	1,17	0,0347
44	0,0717	1,12	0,0357	130	0,3236	1,17	0,0347
46	0,0788	1,12	0,0356	140	0,3506	1,18	0,0347
48	0,0854	1,13	0,0355	150	0,3775	1,18	0,0347
50	0,0924	1,13	0,0354	160	0,4043	1,18	0,0346
55	0,1088	1,14	0,0354	180	0,4576	1,18	0,0346
60	0,1247	1,14	0,0353	200	0,5106	1,18	0,0346
65	0,1401	1,15	0,0352	225	0,5766	1,18	0,0346
70	0,1552	1,15	0,0351	250	0,6425	1,18	0,0345
75	0,1700	1,16	0,0350	—	—	—	—

**28. Модули перехода от времени по Энглеру
к времени по Сейбольту и к времени по Редвуду**

(составлена Гершелем)

Время по Энглеру	Кинемати- ческая вязкость	Отношение времени по Сейбольту к времени по Энглеру	Отношение времени по Редвуду к времени по Энглеру	Время по Энглеру	Кинемати- ческая вязкость	Отношение времени по Сейбольту к времени по Энглеру	Отношение времени по Редвуду к времени по Энглеру
56	0,0155	0,578	0,535	130	0,1624	0,641	0,557
58	0,0210	0,581	0,537	140	0,1793	0,645	0,558
60	0,0260	0,585	0,538	150	0,1956	0,649	0,559
62	0,0309	0,588	0,540	160	0,2121	0,652	0,559
64	0,0357	0,592	0,541	180	0,2438	0,654	0,560
66	0,0403	0,595	0,542	200	0,2753	0,656	0,560
68	0,0449	0,598	0,543	225	0,3140	0,658	0,561
70	0,0496	0,601	0,544	250	0,3525	0,659	0,561
75	0,0604	0,605	0,546	275	0,3904	0,660	0,562
80	0,0709	0,611	0,547	300	0,4282	0,661	0,562
85	0,0811	0,616	0,549	325	0,4660	0,662	0,563
90	0,0907	0,621	0,550	350	0,5038	0,663	0,563
95	0,1004	0,625	0,552	375	0,5413	0,664	0,564
100	0,1095	0,629	0,553	400	0,5784	0,665	0,564
110	0,1279	0,633	0,555	500	0,7271	0,666	0,565
120	0,1453	0,637	0,556	600	0,8753	0,667	0,565

с различными стандартными вискозиметрами, и для определения по ним кинематической вязкости.

Задача определения кинематической вязкости из данных потока сквозь короткие трубки, к которым закон Пуазейля не может быть применен, была аналитически исследована Шиллером (Schiller) ³. В технических вискозиметрах метод вращающихся коаксиальных цилиндров представлен вискозиметром Мак-Майкеля (McMichael) ⁴, в котором отсутствуют охранные приспособления, и влияние как дна, так и поверхности не исключено. Этот прибор претендует на точность до 5%. Автор не располагает сведениями о достаточно тщательных испытаниях, но полагает, что Британская палата мер и весов (Bureau of standards) не нашла до сего времени способа выражать в абсолютных единицах данные этого вискозиметра, так же как и других приборов, основанных на закручивании.

29. Модули перехода от градусов по Энглеру к времени по Сейбольту и к времени по Редвуду
(составлена Гершелем)

Градусы по Энглеру	Кинематическая вязкость	Отношение времени по Сейбольту к градусам по Энглеру	Отношение времени по Редвуду к градусам по Энглеру	Градусы по Энглеру	Кинематическая вязкость	Отношение времени по Сейбольту к градусам по Энглеру	Отношение времени по Редвуду к градусам по Энглеру
1,10	0,0165	29,7	27,5	2,30	0,1416	32,8	28,5
1,15	0,0234	29,9	27,6	2,40	0,1506	32,9	28,5
1,20	0,0299	30,1	27,6	2,50	0,1593	33,0	28,5
1,25	0,0358	30,3	27,7	2,60	0,1677	33,1	28,6
1,30	0,0420	30,5	27,8	2,70	0,1764	33,2	28,6
1,35	0,0476	30,7	27,8	2,80	0,1849	33,3	28,6
1,40	0,0534	30,9	27,9	2,90	0,1935	33,4	28,6
1,45	0,0590	31,1	27,9	3,00	0,2019	33,5	28,7
1,50	0,0646	31,3	28,0	3,50	0,2432	33,6	28,7
1,60	0,0750	31,5	28,1	4,00	0,2833	33,7	28,8
1,70	0,0853	31,7	28,1	4,50	0,3228	33,9	28,8
1,80	0,0953	31,9	28,2	5,00	0,3624	33,9	28,8
1,90	0,1046	32,1	28,3	6,00	0,4404	34,0	28,9
2,00	0,1143	32,3	28,3	7,00	0,518	34,1	28,9
2,10	0,1236	32,5	28,4	8,00	0,595	34,1	28,9
2,20	0,1326	32,6	28,5	9,00	0,671	34,2	29,0

Наконец заслуживает упоминания вискозиметр Михеля (Michell)⁵, вследствие простоты его конструкции и новизны принципа, лежащего в его основе. Он состоит из стального шарика диаметром 25,4 мм и полого сферического сегмента (рис. 88); прикрепленного к полому стержню с эбонитовой ручкой, предназначенному для помещения в нем термометра. Полая сферическая поверхность снабжена тремя выступами, точно отшлифованными и выступающими на 0,025 — 0,050 мм, так что между поверхностями шарика и сегмента остается зазор такой же толщины. По краю чашки выточен зазор в 4 мм ширины и глубины. Для грубых определений при обычных температурах в чашку вводится несколько капель масла, после чего чашка нажимается сверху на шарик; прибор затем поднимается, и с помощью секундомера отсчитывается



88. Вискозиметр Михеля

30. Модули перехода от времени по Сейбольту к градусам по Энглеру и к времени по Редвуду

(составлена Гершедем)

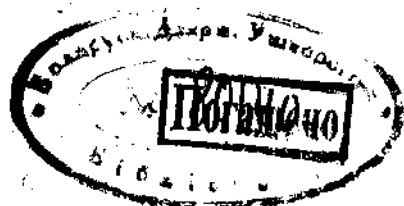
Время по Сей- больту в сек.	Кинематиче- ская вязкость	Отношение градусов по Энглеру к времени по Сейбольту	Отношение времени по Редвуду к времени по Сейбольту	Время по Сей- больту в сек.	Кинематиче- ская вязкость	Отноше- ние градусов по Энглеру к времени по Сейбольту	Отноше- ние времени по Редвуду к времени по Сейбольту
32	0,0142	0,0337	0,928	85	0,1658	0,0305	0,862
34	0,0219	0,0334	0,920	90	0,1780	0,0304	0,860
36	0,0292	0,0332	0,914	95	0,1901	0,0303	0,858
38	0,0362	0,0330	0,909	100	0,2021	0,0302	0,856
40	0,0430	0,0328	0,905	110	0,2256	0,0301	0,855
42	0,0495	0,0326	0,901	120	0,2490	0,0300	0,854
44	0,0559	0,0324	0,897	130	0,2722	0,0299	0,853
46	0,0621	0,0322	0,893	140	0,2951	0,0299	0,852
48	0,0681	0,0319	0,889	160	0,3408	0,0298	0,851
50	0,0740	0,0317	0,885	180	0,3860	0,0297	0,850
55	0,0983	0,0315	0,881	200	0,4310	0,0296	0,849
60	0,1020	0,0313	0,871	225	0,4870	0,0295	0,848
65	0,1153	0,0312	0,873	250	0,5428	0,0294	0,847
70	0,1283	0,0310	0,870	300	0,6540	0,0293	0,847
75	0,1410	0,0308	0,867	350	0,7648	0,0293	0,846
80	0,1535	0,0307	0,865	400	0,8755	0,0292	0,846

время с момента поднятия прибора до момента отрыва шарика. Значение времени, деленное на „константу“ прибора, дает вязкость в абсолютных единицах. Для более точных измерений при определенной температуре или на протяжении некоторого температурного интервала вся процедура (т. е. прижимание чашки и отрыв шарика) производится в жидкости, поддерживаемой при желаемой температуре, в подходящем сосуде.

Время, необходимое для отрыва шарика, контролируется скоростью проникновения жидкости из кольцеобразной полости вокруг края чашки в пространство между чашкой и шариком. Прибор градуируется подходящей жидкостью и претендует на точность порядка 4%. Приближенная теория прибора была разработана Михелем⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. D. Holde, *Kohlenwasserstofföle und Fette*, 6th ed. (Berlin 1924).
 2. W. H. Herschel, *Bur. Stand. Technolog. Papers*, No. 100 (1918); No. 112 (1918); No. 210 (1922).
 3. L. Schiller, *Zeitsch. f. angew. Math. und Mechanik*, 2, 93 (1922).
 4. Made by Elmer & Amend, New York (Bulletin 280).
 5. *The Engineer* (London), 134, 532 (1922).
 6. *The Mechanical Properties of Fluids*, p. 119 et seq. (London: Blackie & Sons, Ltd., 1923).
-



СОВРЕМЕННАЯ ФИЗИКА

ВЫШЛА В СВЕТ

П. ДЕБАЙ
ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Перевод с немецкого
Н. К. ЩОДРО
м., — л. 1931 стр. 217 ц. 3 р. 50 к., пер. 60 к.

ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ

С. Я. ГАМОВ,
СТРОЕНИЕ АТОМНОГО ЯДРА И
РАДИОАКТИВНОСТЬ

Б. РАБИНОВИЧ и В. ТИЛЛО,
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

А. Ф. ИОФФЕ,
ФИЗИКА КРИСТАЛЛОВ
(издание 2-е)

Я. И. ДОРФМАН
ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ

Э. В. ШПОЛЬСКИЙ
ФОТОХИМИЯ

П. БРИДЖМЕН
ФИЗИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Я. И. ФРЕНКЕЛЬ
ВОЛНОВАЯ МЕХАНИКА
