

ОСТВАЛЬД-ЛЮТЕР-ДРУКЕР

Физико-
химические
измерения

Физико-
химические
измерения



ОНТИ-ГОСХИМТЕХИЗДАТ-1934
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1



OSTWALD - LUTHER

HAND- UND HILFSBUCH
ZUR AUSFÜHRUNG
PHYSIKO-CHEMISCHER MESSUNGEN

Unter Mitwirkung

von

W. Bothe—Berlin, *W. Gerlach*—München,
R. Gross—Greifswald, *H. v. Halban*—Zürich,
R. Luther—Dresden, *F. Paneth*—Königs-
berg, *F. Weigert*—Leipzig

Herausgegeben von

C. Drucker

Fünfte, neubearbeitete Auflage

1931—Leipzig

ОСТВАЛЬД-ЛЮТЕР — ДРУКЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Перевод с пятого немецкого издания под редакцией

А. И. РАБИНОВИЧА, А. В. РАКОВСКОГО,
П. А. РЕБИНДЕРА, Э. В. ШПОЛЬСКОГО

Часть I

ОНТИ—ГОСХИМТЕХИЗДАТ—1934
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ



0 - 5 - 4

Основное исчерпывающее руководство для научных работников и аспирантов тех исследовательских институтов, которым приходится иметь дело с физико-химическими методами исследования, а также для студентов и аспирантов вузов и втузов и работников заводских лабораторий.

Русский перевод, выходящий в двух частях, сделан с пятого немецкого издания и снабжен дополнениями редакции.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая в русском переводе книга, первоначально написанная В. Оствальдом, являлась в свое время первым руководством к физико-химическим измерениям, вышедшим из недр первой международной физико-химической школы, созданной В. Оствальдом. И до наших дней она осталась классическим руководством в этой области. Со времени выхода в свет первого издания—1893 г.—она в несколько раз увеличилась в объеме и подверглась многократной и коренной переработке, которая позволила ей удержаться на уровне современных знаний.

При позднейших изданиях для работы по редактированию отдельных частей книги были привлечены крупнейшие специалисты. Второе и третье издание вышли под общей редакцией и в переработке проф. Р. Лютера, ближайшего ученика и помощника В. Оствальда, а четвертое и пятое—под редакцией проф. К. Друкера, вышедшего из той же мировой физико-химической школы.

В настоящее время эта книга является непревзойденным руководством и очень ценным справочником по производству точных физико-химических измерений, необходимым во всякой лаборатории, производящей научные исследования в области физической химии, а также в целом ряде смежных областей.

По мере того как физико-химические методы исследования начинают проникать все глубже в контроль самых различных производств, руководство Оствальда-Лютера—Друкера становится необходимым и в заводских лабораториях.

Для редактирования русского перевода книги, выполненного А. Н. Гордоном, П. М. Немзером, М. Скандави-Григорьевой и В. А. Унковской, издательством были привлечены профессора А. В. Раковский, П. А. Ребиндер, А. И. Рабинович и Э. В. Шпольский, работавшие каждый над теми главами, которые ближе всего соприкасаются с областью их собственных исследований. Главы 1—9, 11, 12 и 20 отредактированы А. В. Раковским, гл. 10 и 13—П. А. Ребиндером, гл. 14—19—А. И. Рабиновичем, гл. 21—23—Э. В. Шпольским.

В задание редакторов не входила коренная переработка немецкого текста. Лишь там, где это казалось совершенно необходимым, были произведены сокращения, изменения или дополнения, добавлены ссылки на русскую литературу по отдельным вопросам, выпущены указания фирм, производящих ту или иную аппаратуру, носившие в оригинале рекламный характер, и заменены адресами учреждений, производящих соответствующие приборы в СССР и т. д.

Надеемся, что в таком виде книга Оствальда-Лютера—Друкера принесет пользу всем тем, кому по ходу работы приходится производить точные физико-химические измерения.

Редакция

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие V

Глава первая. Вычисления. Сост. Р. Лютер

Введение 1. Общие понятия точности, верности определения, взаимной связи между точностью, весом, значащими цифрами и т. д. 1. Среднее значение 3. Вычисление среднего значения 4. Отдельные наблюдения различной достоверности 5. Среднее значение отдельных наблюдений различной достоверности 5. Исключение отдельных результатов 6. Протоколирование результатов измерений 7. Отдельные результаты с «ходом» 7. Случайные ошибки 7. Средняя ошибка. Вероятная ошибка. Средняя квадратичная ошибка 7. Средняя, средняя квадратичная и вероятная ошибка средне-арифметического значения 9. Смысл средней, средней квадратичной и вероятной ошибок 9. Точность, чувствительность, зона отклонений отдельных измерений и ошибок 10. Частота отдельных измерений 10. Нулевая ошибка 11. Число значащих цифр в численном результате 12. Случайные и систематические (постоянные) ошибки 12. Установление и учет постоянных ошибок 13. Влияние ошибок измерения на результат 14. Влияние отдельных ошибок измерения на результат. Составление плана измерений 15. Влияние ошибок измерения на результат. Специальные случаи 16. Влияние составных ошибок на результат. Специальные случаи 17. Комбинирование нескольких отдельных средних 19. Область применения способа наименьших квадратов 19. Приближение к достоверности и потраченная работа 21. Задача метрологии 21. Общий способ решения 22. Методы решения 22. Неизвестные воздействия 23. Графическое интерполирование. Введение 23. Применение к примеру 25. Графическое интерполирование 25. Лекала 26. Использование интерполированной кривой 27. Графическое определение неизвестных постоянных 28. Определение неизвестных постоянных путем вычисления. Численное интерполирование 32. Вычисление постоянных в замкнутой форме. Линейная зависимость 33. Средняя ошибка \bar{V} и рассеяние 34. Коэффициент корреляции и рассеяние 35. Приближенное вычисление \bar{V} и $(MF)_{\bar{V}}$ 35. Вычисление A 36. Вычисление постоянной при квадратичной зависимости 36. Поправки 36. Пользование поправками 38. Многократные поправки 38. Правила для численных расчетов 39. Приближенные вычисления 42. Логарифмические вычисления в уме 43. Таблицы логарифмов 43. Логарифмическая счетная линейка 44. Другие формы логарифмической линейки 45. Цифровые счетные таблицы 45. Счетные машины для четырех действий 45. Машины для сложения 46. Другие счетные машины 46. Графические счетные таблицы 46.

Глава вторая. Измерение длин. Сост. К. Друкер

Предварительные сведения 48. Делительная машина 48. Деления на стекле 49. Травление стекла 50. Фотографический способ 51. Проверка делительной машины 52. Другие делительные приспособления 53. Произвольные деления 54. Измерение длин. Масштабы 55. Перенос механическим и оптическим путем. Катетометр 56. Отсчет 59. Тонкий отсчет. Нониус и микроскоп 60. Измерение площадей 61. Измерения объемов 62. Измерение углов 62.

Глава третья. Взвешивание. Сост. К. Друкер

Весы 63. Взвешивание 65. Абсолютное взвешивание 67. Поправка на взвешивание в воздухе 68. Разновески 70. Микровесы 74. Определение массы при помощи весов 76.

Глава четвертая. Измерение температуры. Сост. К. Друкер

Температурные шкалы 76. Сравнение различных шкал 77. Измерительные аппараты 78. Точность измерения температур 78. Ртутные термометры 78. Явления «последствия стекла» 79. Поправка на расширение стекла 82. Поправка на избыточное и недостаточное давление 82. Выступающий ртутный столбик 82. «Мертвый ход» 83. Возгонка ртути 84. Отсчет 84. Инерция установки мениска 84. Определение температуры с помощью термометра поверенного ВИС'ом 85. Термометрия

с последующим определением нулевой точки 86. Определение точки льда 87. Поверка ртутного термометра 87. Сравнение термометра с нормальным термометром 87. Поверка посредством ряда постоянных точек 88. Поверка ртутного термометра посредством калибрования капилляров 89. Ртутные термометры для более высоких температур 89. Определение очень высоких и очень низких температур, а также очень малых температурных разностей 89. Другие жидкостные термометры 90. Воздушные термометры 90. Термометры, использующие давление паров 91.

Глава пятая. Термостаты. Сост. *К. Друкер*

Температуры плавления 92. Температуры кипения 94. Термостаты с постоянным тепловым потоком 97. Автоматическое регулирование температуры 97. Уменьшение колебаний температуры 97. Принцип автоматических регуляторов 98. Механизм регулирования 99. Газовое нагревание 100. Газовые регуляторы 101. Паровые регуляторы 101. Терморегуляторы с твердыми телами 103. Применение электромагнитов 104. Баня 106. Мешалки 107. Малые моторы 108. Передача 110. Нагревание током жидкости 111. Термостаты для температур ниже комнатной 112. Низкие температуры 113. Электрическое нагревание 114. Электрические печи 116. Материал для сосудов 122. Затворы 123.

Глава шестая. Стеклодувные и технические вспомогательные работы. Сост. *К. Друкер*

Стеклодувные работы 123. Отверстия в стекле 131. Впаивание платиновой проволоки 132. Другие соединения стекла с металлом 134. Обработка кварца 134. Сваривание и спаивание платины 134. Отверстия в металле 135. Склеивание 137. Электрические изоляторы 140. Нанесение тонких слоев металла 140. Серебрение стекла 142. Платинирование 143. Гальваностегия 144. Паяние 146. Лакирование 148. Очистка ртути 148.

Глава седьмая. Измерения давления. Сост. *К. Друкер*

Единицы давления 151. Манометры 151. Отсчет высоты столба ртути 152. Вакуум-манометры 154. Барометры 155. Высокие давления 156. Пружинные манометры 158. Поршневые манометры 159. Стеклянные и кварцевые пружинные манометры 160. Малые давления 160. Очень малые давления и разности давлений 161. Абсолютный манометр 168. Реометры 168.

Глава восьмая. Объем, плотность, тепловое расширение и сжимаемость. Сост. *К. Друкер*

Общие понятия 169. Измерение объема 170. Приборы для определения объема 172. Бюретки 176. Градуированные пипетки 179. Пипетки и бюретки для растворов летучих веществ 180. Мерные колбы и цилиндры 180. Плотность или удельный вес 181. Гидростатический способ 182. Пикнометры 182. Взвешивание стеклянных сосудов 184. Определение плотности помощью пипетки 184. Гидростатические весы 184. Погруженный поплавок 186. Твердые тела 186. Волнометр 188. Способ «взвеси» 189. Газы и пары. Общие данные об удельном их весе и объеме 190. Определение плотности газов 191. Работа с газами. Струи воздуха 192. Регулировка давления 194. Воздушные насосы 196. Стеклянные краны и шлифы 201. Косвенное взвешивание газов 204. Измерение объема газа 204. Тепловое расширение жидкостей 205. Тепловое расширение твердых тел 210. Определение молярного объема жидкостей при их температуре кипения 210. Плотности сосуществующих жидкости и газа (ортобарические плотности) 211. Сжимаемость газов 211. Сжимаемость твердых и жидких тел 212. Бомбы (для высоких давлений) 213.

Глава девятая. Температура кипения, давление паров, температура плавления и критические величины. Сост. *К. Друкер*

Давление паров, температура кипения 216. Статическое измерение давления паров 217. Малые давления паров 219. Динамический метод. Температура кипения 221. Температуры кипения жидкостей или смесей 224. Успокоители кипения 225. Измерение давления 226. Приведение к нормальному давлению 227. Маностаты 227. Точность определения температуры кипения 228. Определение парциального давления составных частей смеси 228. Перегонка в вакууме 228. Температура плавления и замерзания 229. Температура плавления и затвердевания

нечистых веществ и растворов. Термический анализ 230. Влияние давления на температуру плавления 231. Изменение удельного объема при плавлении 232. Температура превращения 233. Критическая температура 233. Критическое давление 236. Критический объем 238.

Глава десятая. Вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение и диффузия. Сост. *К. Друкер*

Вязкость 239. Относительная вязкость 240. Теплопроводность 247. Поверхностное натяжение 250. Молярная свободная поверхностная энергия. Коэффициент ассоциации 261. Диффузия 262.

Глава одиннадцатая. Растворимость. Сост. *К. Друкер*

Общая часть 265. Жидкости в газах 267. Твердые вещества 269. Растворы в жидкостях. Газы 270. Чистые газы 274. Газогенераторы 278. Сушка 279. Приготовление жидкостей свободных от газа 282. Определение растворимости газов с помощью анализа 283. Растворимость жидкостей в жидкостях 284. Твердые вещества в жидкостях 285. Определение концентрации ионов по уменьшению растворимости 290. Определение теплоты растворения из температурных коэффициентов растворимости 291. Определение растворимости изменяющихся веществ 291. Коэффициент распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями 291.

Глава двенадцатая. Определение молярного веса. Сост. *К. Друкер*

Метод истечения 293. Определение плотности пара по методу вытеснения 294. Метод Dumas 296. Метод Gay-Lussac'a и Hoffmann'a 297. Калибрование газоизмерительных трубок 299. Общая часть 300. Метод понижения точки замерзания 301. Термометр Beckmann'a 303. Приготовление растворов 304. Затравки 305. Микроскоп 305. Гигроскопические растворители 307. Вычисление результатов опыта 308. Точность 310. Вымораживание твердых растворов 310. Точки замерзания и понижение точек замерзания очень концентрированных растворов 311. Определения точек замерзания в смесях растворителей 311. Низкие температуры 311. Высокие температуры 311. Более точный способ 312. Методы кипения 314. Эбуллиоскопия с протекающим раствором 320. Эбуллиоскопия с малыми количествами вещества 320. Смешанные растворители 320. Растворы летучих веществ 321. Определение повышения точки кипения при помощи метода струи пара 321. Метод понижения упругости пара 322. Способ точки росы 325.

Глава тринадцатая. Калориметрические работы. Сост. *К. Друкер*

Общая часть 327. Точность калориметрических измерений 328. Калориметр 328. Полная теплоемкость калориметра 330. Единица количества тепла 334. Тепловой обмен с окружающей средой 335. Адиабатические калориметры 345. Термические искажения 346. Металлический калориметр 347. Удельные теплоемкости твердых и жидких тел 347. Теплоемкость газов c_p 355. Измерение при постоянном давлении 356. Теплота плавления 357. Косвенное определение теплоты плавления 359. Скрытая теплота испарения 360. Скрытая теплота возгонки 364. Косвенное определение теплоты испарения 364. Теплота испарения смесей 365. Теплоты растворения 365. Калориметры с особыми реакционными сосудами 366. Реакции в разбавленных растворах 367. Дифференциальный калориметр 369. Струйный калориметр 369. Теплота сгорания 370. Ледяной калориметр 373. Паровой калориметр 377. Калориметр, основанный на объемном расширении 377. Калориметрия при высоких и низких температурах 378. Калориметрическое титрование 378.

Вычисления

Введение. Все опыты, требующие измерений, связаны с соответствующими вычислениями в двух направлениях: с одной стороны, вычисления предшествуют наблюдениям, с другой—они за ними следуют. Цель в обоих случаях совершенно различна: предварительные вычисления должны обосновать постановку и схему измерений, а также установить план исследования таким образом, чтобы при минимальной затрате времени и труда была достигнута намеченная или возможно большая точность результата; последующие вычисления нужны потому, что отсчеты на инструментах не дают непосредственно нужных числовых результатов, а только лишь функцию последних. Только путем введения наблюденного значения в уравнение, содержащее еще некоторые другие численные факторы, мы можем получить искомую величину; во многих случаях приходится производить последовательно целый ряд таких вычислений. Следовательно, вычисления, следующие за опытом, являются главным образом численным решением уравнений. Надо однако заметить, что всегда число уравнений бывает больше числа неизвестных. Таким образом, чтобы найти наиболее вероятное значение результата, необходимы некоторые математические соображения. Кроме того нужно хорошо обдумать ход технически наиболее целесообразного выполнения вычислений.

Предварительные и последующие вычисления, хотя и различным образом, тесно связаны между собой, так как последующие расчеты опытов или числа, взятые из литературы, служат материалом для предварительных вычислений при дальнейших опытах. Обсуждать каждое в отдельности совершенно невозможно, но на основании примеров, из которых легко можно вывести обобщения, необходимо прежде всего обсудить общие понятия и установить правила, целесообразность которых станет очевидной для каждого, кто обдуманно работал над количественными измерениями. Количественная формулировка этих правил будет позднее освещена подробнее. Целесообразное применение даже качественных правил часто бывает уже достаточно для того, чтобы избежать грубых ошибок и бесполезной траты времени.

Общие понятия о точности, верности, определении, взаимной связи между точностью, весом, значащими цифрами и т. д. 1. Если при многократном титровании раствора получаются хорошо согласующиеся числа, то из этого никоим образом не следует, что концентрация раствора определена правильно. При наличии ошибки в исходном титре раствора весь результат окажется неправильным. Точность результата или метода не находится ни в какой зависимости от верности работы. Начинаящий должен хорошо уяснить

себе разницу между точностью и верностью. В нашей работе нам часто приходится сталкиваться с новыми проблемами. Как раз тут излишняя точность имеет маловажное значение и не является доказательством, что результат хотя бы приблизительно получился правильным, другими словами, что он не содержит в себе систематической ошибки.

2. Едва ли кому-нибудь придет в голову взвешивать металлический натрий в открытом сосуде с точностью до 0,1 мг. Точно так же было бы бесполезной тратой времени производить точное исследование какого-либо свойства воды, напр., ее электропроводности, на каком-нибудь случайном образце неизвестного происхождения с чрезвычайной тщательностью и применяя ряд экспериментальных приспособлений. В обоих случаях измеряемый объект нетипичный, слишком «неопределенный» по сравнению с точностью, к которой мы стремились, и с затраченной работой.

В нашей области мы постоянно имеем дело с более или менее изменяющимися объектами. Поэтому «определенные» измеряемого объекта является вопросом наибольшей важности, так как то, чему мы даем одинаковое обозначение, в строгом смысле слова не всегда есть одно и то же.

3. Наоборот, мы будем терять время напрасно, если предпримем установку титра какого-либо раствора с большой тщательностью и с помощью весьма точных исходных растворов, пользуясь в то же время непроверенными пипетками и бюретками.

4. Здесь, как и во всех подобных случаях, чтобы избежать бесполезной затраты времени и получить сравнимые результаты, необходимо добиться правильного соотношения между определением объекта, чувствительностью метода и наивозможной точностью.

5. Соответственно этому требованию допустимо снизить чувствительность метода при определении объекта, если требуется малая точность. Если надо, например, определить объем бутылки с приблизительной точностью до 1%, то спокойно можно удовольствоваться водопроводной водой и обыкновенными техническими весами.

Часто и главным образом при измерении изменяющихся во времени объектов, путем понижения чувствительности метода достигается повышение точности результата. Так, при титровании быстро изменяющихся растворов выгодно употреблять пипетки с большой скоростью вытекания, которые хотя и не дают такого правильного отмеривания объема, как пипетки с малой скоростью вытекания, но зато уменьшают ош.бку, получающуюся благодаря изменению раствора во время измерения.

6. Отдельные измерения, дающие, в своей совокупности, искомый результат, также должны находиться в таком же правильном соответствии между собой, как и определяемый объект — с точностью методики.

Начинающий химик напрасно теряет время, если он, чтобы приготовить солевой раствор известного содержания, будет взвешивать на тех же точных весах соль в количестве примерно в 1 г и воду в количестве 100 г с точностью до 0,2 мг, потому что в обоих случаях при определении такого количества воды и манипуляциях в открытых сосудах, переливании и т. д., вследствие испарения вес воды становится неверным на несколько миллиграммов.

Далее ошибка на 0,2 мг в весе соли обуславливает ошибку в содержании раствора, такую же, как во сто раз большее отклонение в весе воды, т. е. равное 20 мг. Следовательно, при взвешивании воды совершенно бесполезно стремиться к точности большей, чем 5—10 мг.

7. Подобным же образом надо поступать, если из нескольких измерений одной и той же величины должно быть выведено вероятное среднее значение. Например, точка плавления какого-либо хорошо очищенного препарата определена с большой тщательностью в $80,0^\circ$ в среднем из нескольких опытов при помощи проверенного термометра. В другом случае точка плавления продажного препарата того же названия при помощи непроверенного термометра установлена в 76° . Очевидно, что вероятным средним значением надо считать не арифметическое среднее (78°), а значение, более близкое к 80° . Другими словами, первое тщательно измеренное число мы должны считать более достоверным, имеющим больший «в е с».

8. Предположим, что при установке титра едкого натра помощью $\frac{1}{1}$ н. HCl найдено, что

$$10,00 \text{ мл } \frac{1}{1} \text{ н. HCl} \doteq 12,11 \text{ мл NaOH}_1.$$

Тогда титр едкого натра должен быть обозначен не 0,8257638 н., а самое большее 0,8258 н., так как при отсчете бюретки уже сотые доли куб. миллиметра = 10^{-6} не «осторожны». Равным образом и титр будет достоверным приблизительно только до 10^{-6} , и вычисления и приписка дальнейших знаков потребуют большой тщательности, являясь в то же время бесполезной потерей труда и бумаги. Начинаящий часто грешит против этого правила.

Среднее значение. В общем каждую наблюдаемую величину нужно измерять неоднократно, — отчасти чтобы предохранить себя от грубых случайных погрешностей при отсчете и записи, отчасти — чтобы получить возможность изучить точность метода измерений.

Ког. а одна и та же величина или, вернее, величина, которой мы даем одно и то же обозначение, повторно измеряется при возможно одинаковых условиях, то, несмотря на это, результаты отдельных измерений не являются строго идентичными.

В соответствии с этим говорят, что отдельные значения дают расхождение, неточность, ошибку, или погрешность.

Последнее выражение может повести к неверному представлению о том, что может существовать с т и н н ы й, абсолютно точный результат.² Так как выражения «погрешность», «ошибка» широко укоренились, то они будут употребляться в дальнейшем. (Рекомендуется выражение «ошибка» мысленно заменять одним из вышеприведенных названий).

П р и м е р: Пусть величиной, подлежащей измерению, является «вес 10 мл дистиллированной воды при 20°C ».

Берем признанную нами правильной пипетку, емкостью 10 мл, на-сасываем из сосуда с дистиллированной водой 10 мл воды, имеющей температуру 20°C , вливаем ее в склянку с притертой пробкой, заранее

¹ Знак \doteq обозначает «соответствует» или «эквивалентно».

² Как «введение в вычисление ошибку» см. монографию R. v. M i s e s, *Wahrscheinlichkeit, Statistik und Wahrheit*. Wien (1928).

взвешенную, и взвешиваем вторично. Весы и разновес также признаны нами правильными.

При десятикратном повторении опыта, отдельные результаты взвешивания десяти порций воды пусть будут в граммах: 9,9656; 9,9628; 9,9832; 9,9684; 9,9782; 9,9758; 9,9699; 9,9738; 9,9570; 9,9774.

В вышеприведенном примере могут быть установлены следующие причины расхождения отдельных приведенных чисел: различное количество остающейся в пипетке воды, неравномерная температура воды или коромысла весов, недоброкачественность призм весов (объективные причины); различное положение глаза относительно метки на пипетке и стрелки весов в соединении с неспредельной остротой зрения человеческого глаза, различная оценка отсчитанных интервалов, ловкость при установке мениска на метке, ошибки при написании результатов и расчетах (субъективные причины).

Так как в общем ¹ все эти разнородные причины одинаково часто влияют на результат как в одном, так и в обратном смысле, то ни одному из полученных значений нельзя давать большее или меньшее предпочтение: каждое отдельное измерение имеет совершенно одинаковое значение. Среднее значение, т. е. арифметическое среднее отдельных чисел является целесообразным выражением целого ряда опытов. В этом случае алгебраическая сумма отклонений отдельных чисел от среднего значения равна 0, а сумма квадратов отклонений—минимальная. ²

Вычисление среднего значения. Из n повторных измерений $a_1, a_2, a_3 \dots$ одной и той же величины следует, как наиболее вероятное среднее значение A , среднее арифметическое:

$$A = \frac{a_1 + a_2 + a_3 \dots + a_n}{n} = \frac{\sum a}{n}$$

При вычислении является бесцельным складывать полные значения a ; большей частью складываются только отклонения a от близлежащего округленного числа, выводится из них среднее, которое и прибавляется к этому округленному числу. Другими словами, разлагают каждое a на постоянное значение A_0 плюс небольшое добавление $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$,

¹ Об исключениях см. ниже.

² По теории вероятностей, теории ошибок и статистике имеется обширная литература. Наиболее подходящими являются: см. V. H a r p a c h. Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate; F. R. H e l m e r t. Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate; F. K o h l r a u s c h: Lehrbuch der praktischen Physik. (Первы: семь глав); J. Z. C o o l i d g e — Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung; G. P o l y a: Wahrscheinlichkeitsrechnung; F. H a c k — Wahrscheinlichkeitsrechnung; P. L o r e n z: Höhere Mathematik; Z. M i c h a e l i s Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker. [Лучшие книги в этой области на английском языке: E. T. W h i t t a k e r and G. R o b i n s o n. The Calculus of observations (1924 г.). На русском языке: а) имеется перевод немецкой книги F. R. H e l m e r t'a. б) Л. К. Л а х т и н. Курс теории вероятностей. Гиз, 1924 (превосходная книга для первого знакомства с теорией вероятностей и ошибок). в) А. А. М а р к о в. Исчисление вероятностей. Гиз, 1924. (Основной солидный курс). г) Э. Б о р е л ь. Случай. Гиз, 1923 (популярное, богатое мыслями изложение теории вероятностей). д) Н. И д е л ь с о н. Способ наименьших квадратов. 2 изд. Лен. 1932 г. (там же новейшая литература). е) В. Х о т и м с к и й. Выравнивание статистических рядов по методу наименьших квадратов (способ Ч е б ы ш е в а), 1925 г. *Прим. ред.]*

так что $a_1 = A_0 + \alpha_1$, $a_2 = A_0 + \alpha_2$ и т. д., откуда непосредственно следует: $A = A_0 + \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}$. Чтобы избежать нулей, часто приходится выражать α в меньших единицах.

В нашем примере мы должны были бы отнять от всех чисел значение $A_0 = 9,9600$ г и выразить остаток хотя бы в миллиграммах.

Тогда получится:

$$\begin{aligned} \frac{\sum \alpha}{n} &= \frac{5,6 + 2,8 + 23,2 + 8,4 + 18,2 + 15,8 + 9,9 + 13,8 - 3,0 + 17,4}{10} \text{ мг} = \\ &= \frac{112,1}{10} \text{ мг} = 11,2 \text{ мг}. \end{aligned}$$

Отсюда среднее значение

$$A = A_0 + \frac{\sum \alpha}{n} = 9,9600 \text{ г} + 11,2 \text{ мг} = 9,9712 \text{ г}.$$

Мы должны выводить среднее из непосредственно полученных результатов измерений, а никак не из функций, вычисленных по этим данным.

Если, например, мы повторно измеряем угол отклонения тангенс-буссоли, то совсем не нужно отыскивать тангенс каждого отклонения и из этих значений выводить среднее, а мы должны вывести последнее из непосредственных отсчетов и отыскать тангенс для среднего значения угла. Это не только наиболее удобный, но также и теоретически наиболее правильный метод.

Отдельные наблюдения с различным весом. В интересующей нас области физико-химических измерений как раз часто случается, что подлинному определению предшествуют действия, требующие некоторой ловкости (напр., газовый анализ, сжигание на паяльной трубке). Поэтому мы можем уже до данного измерения с известной приближенностью установить относительную достоверность отдельных результатов измерений.

При нахождении среднего значения подобных наблюдений различной значимости более надежные наблюдения должны оказывать большее влияние на среднее, чем предположительно менее надежные.

Также часто случается, что различные неподдающиеся проверке или непринятые в соображение влияния изменяют результат измерения преимущественно в одном определенном смысле. Например, это имеет место при определении точки плавления разлагающихся веществ, или при определении плотности выкристаллизованных из воды солей. В первом случае слишком высокие точки плавления являются менее вероятными, чем слишком низкие, во втором — слишком большая плотность менее вероятна, чем слишком малая. В подобных случаях, если такое влияние известно,¹ не все отдельные измерения обладают одинаковым значением, и следует считать наиболее высокие точки плавления и плотности наиболее надежными.

Среднее значение отдельных наблюдений с различным весом. Мера достоверности — «вес» наблюдения — указывает, скольким отдельным опытам равнозначно данное измерение.

¹ В случае надобности, путем умышленного преувеличения источника ошибок, мы должны убедиться в величине их влияния.

Если поэтому $p_1, p_2, p_3 \dots$ и т. д. представляют собою вес отдельных опытов, то среднее будет:

$$A = \frac{a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 \dots}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots} = \frac{\sum ap}{\sum p}$$

Пр и м е р. Повторно определена точка плавления какого-либо органического вещества на препаратах различного происхождения.

Вес, который придают отдельным опытам, равно как и способ расчета, ясны из следующей схемы:

Т. плавления a	Вес p	Основание	$a \cdot p$	Внешний вид
240,0°	1	т. пл. высока	240,0	бесцветный
235,0°	0	« очень низка	0	желтый
236,6°	1/4	« низка	59,2	желтоватый
240,5°	1	« высока	240,5	бесцветный
237,8°	1/4	« низка	59,4	желтоватый
239,8°	1	« высока	239,8	бесцветный
$\Sigma p = 3,5$			$\Sigma ap = 838,9$	

$$\text{Среднее значение} = A = \frac{\Sigma ap}{\Sigma p} = 239,7^\circ.$$

Если наблюдается, вдобавок, резкое изменение внешнего вида вещества (последняя графа), то этим самым оценка некоторых весов получает еще дополнительное подтверждение.

В вышеупомянутом примере вместо того, чтобы представить веса менее точных измерений в дробных числах наиболее достоверного измерения ($p = 1$), конечно можно для получения целых чисел нормальному опыту придать вес, равный 4. Тогда Σp и Σap увеличиваются в 4 раза, а их частное—среднее значение—не изменится.

Наконец можно также применить способ, описанный на стр. 5, вычитая из всех отдельных чисел округленное число.

При численной оценке точности отдельных измерений нельзя поступать произвольно, так как эта оценка основывается на своих собственных и чужих (почерпнутых из литературы) наблюдениях. Поэтому такой способ, особенно в руках опытного и добросовестного экспериментатора дает лучшие результаты, нежели лишнее критики выведение среднего числа данных совершенно различной ценности.

Если при нахождении среднего мы убедились, что надо придать различные «веса» отдельным наблюдениям, то мы должны особым образом отметить это с указанием основания в лабораторном дневнике и подчеркнуть это в соответствующем печатном сообщении.

Исключение отдельных результатов. При нахождении среднего не допускается произвольно оставлять без внимания одно или несколько измерений или же не придавать им значения только потому, что они сильно отклоняются от арифметического среднего или от ожидаемого значения, если у нас нет для этого других оснований. Согласно вышеизложенному, мы лишь тогда имеем на это право, когда мы на основании веских соображений считаем данные измерения совершенно ненадежными. Для полной уверенности надо в подобных случаях сильно увеличить число отдельных измерений.

Ни одно из этих правил не должно нас связывать. На практике о том или другом действии решает здравый смысл. Если бы в примере на стр. 4

результат был равен 9,720, то можно было бы с полной уверенностью сказать, что он получился благодаря ошибке при подсчете веса или при записи. Тогда мы имели бы право такое число оставить без внимания.

Протоколирование результатов измерений. Каждое вычеркивание или изменение результата измерения, сделанное «чутьем», должно быть особо отмечено в лабораторном дневнике или подчеркнуто в соответствующем печатном сообщении. Подлинные числа не могут быть ни изменены, ни исключены.

Начинающий должен главным образом привыкнуть к мысли, что только непосредственно отсчитанные на приборе числа или отметки являются действительно документальными данными. Каждое переписывание начисто, корректура, исключение, пересчет, могут быть предприняты во всякое время с подлинными числами дополнительно, но ни в каком случае — наоборот. Поэтому то подлинные числа, строго говоря, незаменимы.

Соответственно с этим подлинные числа должны быть занесены в лабораторный дневник отдельно от других записей. Либо подлинные числа и заметки записываются на правой странице дневника, а дальнейшие вычисления и заметки — на левой, либо с самого начала для подлинных чисел и заметок отводится особая тетрадь, в которую ничто другое не вписывается.

Отдельные результаты с «ходом». Если подлежащий измерению объект претерпевает изменения во времени и таким образом в этом смысле недостаточно определим (с чем мы часто будем встречаться в нашей области), то последовательные измерения показывают неправильные колебания вокруг среднего значения, и однозначные повышения или понижения, — показывают «ход», т. е. отсутствие закономерности.

В подобных случаях выведение среднего, конечно, не имеет смысла. Нам скорее надо отмечать на ряду с измеренным в данный момент значением также и соответствующее время, тогда мы получим ряд «пар измерений», о связи которых будет сказано ниже.

Случайные ошибки. Если отдельные измерения не показывают и не имеют различного веса, то, как уже было упомянуто, арифметическое среднее является наиболее вероятным значением общего результата всех отдельных измерений.

Различие между отдельными измерениями и средним мы назовем «рассеянием» или «случайными ошибками», или короче «ошибками отдельных измерений или отдельных наблюдений». Их алгебраическая сумма равна 0, как выражение того, что положительные и отрицательные отклонения одинаково вероятны, и что большие ошибки встречаются реже, чем малые.

В примере на стр. 4 и 5 ошибки составляют в мг: —5,6; —8,4; +12,0; —2,8; +7,0; +4,6; —1,3; +2,6; —14,2; +6,2.

Средняя ошибка. Вероятная ошибка. Средняя квадратичная ошибка.

Случайные ошибки отдельных измерений появляются вследствие упомянутых на стр. 4 влияний, которые мы сознательно или бессознательно недооценили или упустили из вида. Если сделано достаточное количество отдельных наблюдений, не менее 5, а самое лучшее, не менее 10, то наглядное выражение ошибок отдельных измерений дает понятие о «точности» измерений или «чувствительности метода». Чем меньше ошибки, чем лучше совпадают между собой отдельные из-

мерения, тем лучше воспроизводимо измерение, тем оно «точнее», тем чувствительнее метод. Если предположить, что проделано достаточное количество отдельных измерений, то можно вычислить для этой «точности» численные выражения и получить определенные выводы о «чувствительности» метода.

1. Самое простое и часто достаточное для нашей цели это — вычисление средней ошибки ($d. f.$) отдельного измерения, для чего берут арифметическое среднее абсолютных значений отдельных ошибок $|f|$, не обр а щ а я в н и м а н и я на стоящий перед ними з н а к.¹

В примере на стр. 4 и 9 получаем (в мг):

$$(d. f.) = \frac{5,6 + 8,4 + 12,0 + 2,8 + 7,0 + 4,6 + 1,3 + 2,6 + 14,2 + 6,2}{10} = \\ = \frac{\Sigma |f|}{n} = \frac{64,8}{10} = 6,48.$$

Этот способ применим только тогда, когда n не слишком мало, так как для одного отдельного измерения ($n = 1$), согласно сказанному ($d. f.$), была бы равна 0, тогда как на самом деле она совершенно неопределенна. Но даже не считаясь с этим, надо всегда помнить, что только в том случае имеет смысл выводить среднее значение и вычислять ошибки, если проделано большое число отдельных измерений.

2. Целесообразнее, — так как в этом случае все вычисления представляются в алгебраической форме, — но несколько кропотливее вычислять среднюю ошибку ($m. f.$) отдельного измерения по формуле теории ошибок:

$$(m. f.) = \frac{\sqrt{f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + \dots + f_n^2}}{\sqrt{n-1}} = \sqrt{\frac{\Sigma (f^2)}{n-1}}$$

В упомянутом примере получим (f выражено в мг):

$$(m. f.) = \frac{\sqrt{(-5,6)^2 + (-8,4)^2 + \dots + (6,2)^2}}{\sqrt{9}} = \frac{\sqrt{572,45}}{3} = \frac{23,93}{3} = 7,97.$$

Средняя ошибка для $n = 1$ оказывается по смыслу равной 0 : 0, т. е. неопределенной; вычисление такой «средней квадратичной» ошибки также целесообразно только в том случае, если количество отдельных наблюдений не слишком мало. Тогда можно большей частью с достаточной приближенностью $\sqrt{n-1}$ в знаменателе заменить на \sqrt{n} .

При достаточном количестве отдельных измерений средняя квадратичная ошибка (согласно теории распределения ошибок) равна 1,253 или весьма близка к $5/4$ средней ошибки:

$$(m. f.) = 1,253 (d. f.) \approx 5/4 (d. f.).^2$$

3. В е р о я т н а я ошибка ($w. f.$) равна 0,6745 или округленно $2/3$ средней квадратичной ошибки. Теоретически она должна быть приблизительно равна 0,845 (или округленно $4/5$) средней ошибки:

$$(w. f.) = 0,845 (d. f.) \approx 4/5 (d. f.) \approx 2/3 (m. f.).$$

¹ Обозначение $|f|$ показывает, что берется «абсолютная величина f ». О принятых символах см. справочники, напр., DIN- Taschenbuch № 1 «Grundnormen».

² Знак \approx означает: приблизительно равно.

В нашем примере теоретическое соотношение выполнено довольно близко, так как из средней ошибки вычисляется средняя квадратичная в 7,9 мг (найдено 8,0); вероятная ошибка — в 5,3 мг (найдено 5,4).

Часто ошибки выражают в относительных величинах, т. е. в процентах или «promillе» ($1^1/_{00}$ есть 1 на 1000). В нашем примере ($m. f.$) = 0,80‰; ($w. f.$) = 0,54‰; ($d. f.$) = 0,65‰. Подобный способ выражения только тогда в общем целесообразен, если мы в праве предположить и хотим выразить, что ошибка пропорциональна измеряемой величине. Но это должно быть особо исследовано и обдуманно: так как к выбранному примеру оно не применимо.

Средняя, средняя квадратичная и вероятная ошибка средне-арифметического значения. Если разделить ($d \cdot f.$), ($m \cdot f.$) или ($w \cdot f.$) отдельных измерений на \sqrt{n} , то получатся соответствующие ошибки среднего арифметического значения результата:

$$(D.F.) = \frac{\sum(f)}{n \sqrt{n}}$$

$$(M.F.) = \frac{\sqrt{\sum(f^2)}}{\sqrt{n(n-1)}} \approx \frac{5}{4} (D.F.)$$

$$(W.F.) = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\sum(f^2)}{n(n-1)}} \approx \frac{4}{5} (D.F.)$$

Смысл средней, средней квадратичной и вероятной ошибок. Вероятная ошибка имеет самый простой смысл, так как она показывает, что отдельные ошибки при достаточном числе опытов численно часто бывают как больше, так и меньше вероятной ошибки. Другими словами, можно с одинаковым успехом утверждать, что отклонение одного отдельного измерения от среднего значения будет больше (или меньше) вероятной ошибки.

Для ($d. f.$) и ($m. f.$) относительная частота больших и меньших ошибок будет выражена другими числами, и здесь имеют место следующие приблизительные соотношения:

$$\left(\frac{\text{Число абсолютно меньших отдельных ошибок}}{\text{Число абсолютно больших ошибок}} \right) \begin{matrix} \text{для } (w. f.) & (m. f.) & (d. f.) \\ \approx & 1 : 1 & 2 : 1 & 1,3 : 1 \end{matrix}$$

В нашем примере найдено: 0,7:1 2,3:1 1,5:1

Далее существует соотношение: при менее, чем 20 измерениях, в среднем только одно отклонение от среднего превысит величину 3 ($w. f.$), или 2,5 ($d. f.$) или 2 ($m. f.$). В нашем примере это равнялось бы 16 мг. Вероятность понижается еще больше с $1/20$ до $1/100$ для отклонений от среднего, которые больше 4 ($w. f.$), или 3 ($d. f.$) или 2,5 ($m. f.$) (в нашем примере круглым счетом 20 мг).

Это действительно и для ошибок среднего значения. Опять таки вероятная ошибка среднего значения ($W. F.$) имеет простейший смысл. Она показывает, что одинаково вероятно то, что после чрезвычайно многочисленных дальнейших опытов окончательное среднее значение заключено в пределы, которые указаны в ($W. F.$), так и то, что оно выходит за пределы этих ошибок.

В нашем примере $(D. F.) = 2,04$ мг; $(M. F.) = 2,52$ мг $(W. F.) = 1,70$ мг. Следовательно одинаково вероятно, что окончательное среднее значение лежит между 9,9395 и 9,9729 г, и что оно лежит вне этих пределов.

Соответственно с этим мы пишем результат в таком виде:

$$9,9712 \pm 0,0017 \text{ г.}$$

Но, согласно сказанному, относительно отдельных ошибок можно с гораздо большей уверенностью, с 20-ю шансами против одного, утверждать, что окончательное среднее значение будет лежать в пределах, в три раза больших, или принять с вероятностью на 99%, что пределы эти будут в четыре раза больше.

Если мы для изображения воспроизводимости среднего значения выберем среднюю ошибку $(M. F.)$ и представляем среднее значение в виде:

$$9,9712 \pm 0,0025 \text{ г,}$$

то шансы, что искомое среднее лежит в пределах этих границ, приблизительно равны 2 : 1 (точнее 5 : 3).

Если соединяются отдельные измерения с различными весами p (ср. стр. 6), то вероятная ошибка среднего будет:

$$(W.F.) = \frac{2}{3} (M.F.) = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\sum (p \cdot f^2)}{(\sum p - 1) \sum p}}$$

В примере на стр. 6.

$$(W.F.) = \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{0,09 + 2,4 + 0,64 + 0,9 + 0,01}{4 \cdot 3,5}\right)} = 0,35^\circ.$$

Следовательно, мы должны написать среднее следующим образом:

$$239,7^\circ \pm 0,35^\circ.$$

Точность, чувствительность, зона отклонений отдельных измерений и ошибок. Из первого численного примера можно вывести, что измерения, отклоняющиеся от среднего значения больше, чем на 16 мг, хотя и могут быть «случайными», в то же время достаточно мало вероятны (вероятность = $1/20$). Вероятность, что это зависит от «случая», понижается до $1/100$ для отклонений по величине до 20 мг. Таким образом подобное отклонение укажет с вероятностью, граничащей с достоверностью, на участие других фактических влияний. Путем сравнения двух отдельных измерений мы можем с уверенностью распознать и различить лишь такие влияния, которые в измерениях обуславливают разницу по крайней мере в 20 мг.

В этом смысле величина круглым счетом в 20 мг [или вообще 4 ($w. f.$), 3 ($d. f.$), 2,5 ($m. f.$)] может служить (взаимной) мерой для (разностей) чувствительности каждого отдельного измерения и может быть также поставлена в параллель с так называемой зоной отклонений в психо-физике.

Частота отдельных измерений. Согласно формулам на стр. 8 и 9, путем повторных измерений ошибка отдельного измерения не уменьшается, но величина ошибки будет определяться с возрастающей точностью.

Из чисто схематического, необдуманного применения формул можно было бы заключать, что путем увеличения числа отдельных измерений мы можем по желанию уменьшать величину ошибки среднего значения. Вряд ли это заключение будет близко к истине в практике измерений. Причина этого очевидно лежит в том, что условия, для которых выводятся эти формулы, на практике никогда вполне не выполняются. Нами принято, что различные нераспознанные «случайные» воздействия могут влиять на отдельные измерения совершенно закономерно как в том, так и в другом смысле, при чем нельзя получить в каком-либо отношении предпочтительные значения. К нашим примерам, где имеют место взвешивания тел и измерения температур, это не вполне относится. Невозможно с уверенностью определить вес с точностью до 10^{-7} г на обыкновенных аналитических лабораторных весах (даже практически неизменяющегося вещества) путем повторяемых любое число раз взвешиваний, или твердо установить подобную весовую разницу, так как вследствие несовершенства даже самых лучших призм и чашек весов получаются определенные положения коромысла. То же самое можно сказать и об измерении температур ртутным термометром и вообще пожалуй обо всех методах измерений (см. ниже).

Следовательно каждый метод измерения находящимися в нашем распоряжении приборами имеет зону чувствительности или отклонений,¹ и увеличение числа отдельных измерений, в целях уменьшения ошибки среднего значения, лишь до тех пор имеет смысл, пока случайные нерегулярные колебания велики по сравнению с «постоянными» влияниями аппаратуры. Наступление этого момента можно заметить по прекращению закономерного распределения отдельных ошибок.

Возможно ли путем применения большого количества различных неточных весов по желанию увеличить точность взвешивания,—это вопрос, едва ли имеющий практическое значение.

Дальнейшие сведения по этому вопросу даны в параграфах о случайных и систематических ошибках.

Нулевая ошибка. Может случиться, что в ряду измерений отдельные измерения вообще не показывают заметных различий. Напр., это имеет место тогда, когда точность отсчета на приборе мала, а величина подлежащая измерению, велика.

П р и м е р. Надо проверить точку таяния льда на $1/1^{\circ}$ термометре. Повторные отсчеты при определении точки таяния льда в тех же или разных порциях льда при отсчитывании невооруженным глазом дали постоянное указание $+0,7^{\circ}$. Десятые доли градуса в этом случае были отсчитаны на глаз.

Согласно обычному вычислению, все отдельные ошибки и ошибки среднего были бы равны 0. Это не означает, конечно, что измерения являются абсолютно воспроизводимыми, а показывает только, что ошибка меньше, чем $0,1^{\circ}$ или $0,05^{\circ}$, или что на этом месте термометр имеет особенно сильный «мертвый ход», или имеется налици прилипание ртути к стенкам термометра. Это особенно вероятно, если и при более точных отсчетах отклонения останутся незаметными. Мы должны добиваться все большей точности отсчета до тех пор, пока не достигнем

¹Ср. с В. Е. Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Photographie 9, 320, (1911); далее о разнице между пустым и полезным увеличением в микроскопии.

отклонений в последних значащих цифрах, конечно, если нет особых обстоятельств, препятствующих этому.

Число значащих цифр в численном результате. Начинаящий должен отметить следующее важное правило. В цифровых данных предпоследнее число (справа) должно быть точно, последнее (справа) должно служить только для характеристики предпоследнего; таким образом оно само по себе может быть неточно на несколько единиц.

Если вероятная ошибка отдельного измерения известна из собственных опытов или из других источников, то мы пишем лишь столько цифр, чтобы вероятная ошибка могла влиять на последнюю из них. Это же самое относится и к среднему значению и к вероятной ошибке среднего значения.

Соответственно с этим, в нашем примере мы написали бы результат:

$$9,971 \pm 0,0017$$

и с самого начала при дальнейших отдельных опытах отказались бы от определения и записи децимиллиграммов, так как вероятная ошибка каждого отдельного измерения уже составляет ± 5 мг.

Если у нас нет ни собственных измерений, ни других правдоподобных исходных точек для суждения о величине вероятной ошибки отдельного измерения, то при отсчете на измерительном инструменте мы записываем непосредственно указанные деления на предпоследнем месте, а интерполированные на-глаз подразделения — на последнем. Отсчет по бюретке с делениями в 0,1 мл на которой мы интерполируем на глаз сотые доли, записывается примерно так: 17,63 мл. Емкость проверенной пипетки в 10 мл выражается 10,000 мл³, если известно, что емкость ее неточна только в пределах нескольких микролитров.

Соответственно с этим, обозначения 1,5 г и 1,5000 г имеют совершенно различное значение. В первом случае взвешивание производилось на тарирных весах с точностью до 0,1 г, сантиграммы были интерполированы на глаз. Действительный вес можно было с таким же успехом обозначить 1,47 или 1,54 и т. д. Во втором случае взвешивали на аналитических весах с точностью до 1 мг, неточны были лишь децимиллиграммы, и это случайность, что 2-е, 3-е и 4-е место после запятой равнялось 0. Было бы ошибкой обозначать это взвешивание числом в 1,5 г. Мы не имеем права отбрасывать значащие нули.

С другой стороны лишние нули могут произвести нежелательное впечатление большой точности. В таком случае мы выбираем достаточно большую величину, чтобы последние значащие цифры вошли в десятичную дробь. Если же такая соответственно большая величина окажется громоздкой, то можно выразить это число степенью 10.

Возьмем пример из литературы, указывающий, что эквивалентный заряд равен 96490 кулонам. Известно, что это число неточно — по крайней мере на ± 10 кулонов. Согласно с этим было бы много правильнее писать 96,49 килокулонов или $96,49 \times 10^3$ кулонов.

Случайные и систематические (постоянные) ошибки. Вероятная ошибка дает ценную меру того, насколько точно может быть воспроизведено измерение при одинаковых условиях опыта. Чем меньше ошибки, тем однообразнее отдельные результаты, тем точнее может быть воспроиз-

веден результат; чем больше ошибки, тем больше неточность, несходство (или, как говорят, «рассеяние») отдельных результатов, тем меньше «производительность».

Наоборот, ошибка отдельного измерения так же, как и ошибка среднего значения, ничего не говорит о верности результата.

Если (в примере на стр. 3) пипетка или разновес неверны, или весы неравноплечны, то чистота повторных отдельных измерений и при этом очень малая ошибка среднего все равно представляют неверный результат.

Величина ошибки таким образом дает меру точности метода, а отнюдь не основание для суждения о верности. Начинаящий должен, по возможности, хорошо уяснить себе эту разницу ¹ и всегда помнить, что в нашей области постоянные ошибки, в большинстве случаев, больше влияют на результат, чем случайные.

В то время как измерение предписанной величины может быть проведено за определенное время по определенному методу с почти безгранично большой точностью, результат, несмотря на затрату времени и ловкость манипулирования, может быть еще очень далек от истины. Отыскивание и оценка постоянных ошибок является поэтому неизбежной и необходимой предварительной работой при каждом углублении в новую проблему. Как раз в нашей области предварительные опыты в этом направлении имеют совершенно особое значение, и можно утверждать, что по большей части во время экспериментальной работы больше половины времени уходит на предварительные опыты и только небольшая часть его затрачивается на собственно измерение.

Систематические ошибки представляют собою частично ошибки аппарата и метода, частью же они происходят из-за неудовлетворительной определенности подлежащей измерению величины; иногда же они могут быть субъективного свойства. ²

Установление и учет постоянных ошибок. Некоторые из постоянных ошибок аппарата и метода можно часто определить по их значению. Тогда влияние их на результат может быть исправлено «поправкой» (см. дальше). Обнаружение нераспознанных до того постоянных ошибок метода или прибора всегда означает увеличение наших знаний и в большинстве случаев требует большой проницательности.

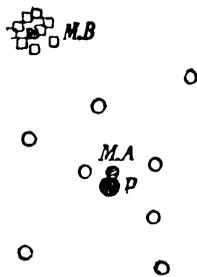


Рис. 1. Разница между «верностью» и «точностью». (Ср. примечание в сноске ¹).

¹ Взятый из обыденной жизни пример может наглядно пояснить эту разницу: Два стрелка *A* и *B* стреляют в одну и ту же точку *P*. Рис. 1 показывает мишень, выстрелы *A* нарисованы кружками, выстрелы *B* — четырехугольниками. Определенно можно сказать, что *A* стреляет менее метко, но в среднем верно (меньшая точность, или большее рассеяние, но нет постоянного отклонения); *B* наоборот, — стреляет очень метко, но неверно (большая точность, малое рассеяние, но постоянная ошибка). Причина отклонения у него может быть как субъективного свойства (постоянное равномерное дрожание), так и объективного (неверная мушка или неверный прицел, ветер и т. д.).

² О теории «подозрений на систематические ошибки» — по F. Richarz'y und E. Neuman'у ср. Seelis, Zeitschr. phys. Chem. 86, 714 (1914).

Для того чтобы уменьшить влияние на результат подобных нераспознанных ошибок аппарата и метода, так же, как и ошибок определения, возможен только один путь. Необходимо измерить искомую величину повторно при помощи различных приборов и различных независимых один от другого методов над различными объектами одного и того же названия. Только тогда можно быть уверенным, что найденный результат не является случайными и что он действителен не только для примененных методов аппарата и препарата.

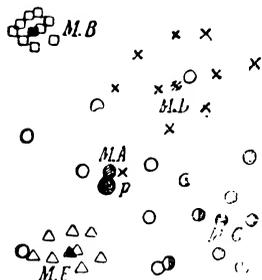


Рис 2. Исключение «постоянной» ошибки путем повторения опыта в разных условиях (см. сноску ¹).

Постоянные ошибки отдельных рядов измерений принимают тогда характер случайных, так как неизвестная постоянная ошибка ряда опытов может одинаково как в одном, так и в другом смысле изменить результат. ¹ Дальнейшие сведения по этому вопросу излагаются в отделе: Область применения способа наименьших квадратов.

Влияние ошибки измерения на результат. Оценка или вычисление ошибок отдельных измерений или среднего значения важны главным образом потому, что они дают возможность определить точность метода, а также дают нам ценные указания для составления плана измерений.

Большей частью число, полученное на приборе путем непосредственного измерения, не является искомым результатом. Последний скорее представляет собою эмпирически или теоретически найденную функцию непосредственных показаний прибора.

При отсчете показаний барометра нас интересует не расстояние между двумя менисками ртути, а атмосферное давление. Нам важно не число делений шкалы, на которое указывает стрелка гальванометра, а сила тока, проходящего через прибор.

Лишь в относительно редких случаях мы можем добиться искомого результата путем одного отдельного и, в случае необходимости, повторных измерений, как это мы видели в вышеописанном примере. В большинстве случаев с результатом связаны различные виды измерений. Так, для определения плотности требуются измерения веса, объема и температуры; определение объема в свою очередь основывается на определении веса и температуры и т. д.

Возникает вопрос, как влияет на результат ошибка отдельного измерения или отдельного среднего.

Для этой цели мы изображаем искомый результат r в таком виде:

$$r = \varphi (a, b, c...),$$

где буквой φ обозначена общая функциональная зависимость (теоретическая или экспериментальная) результата r от величин $a, b, c...$, входя-

¹ Чтобы исключить систематические ошибки, мы продолжим пример, описанный на предыдущей странице, и заставим стрелять в точку P различными стрелков различными ружьями в различные дни. Рисунок 2 изображает цель. Отдельные группы выстрелов и их среднее отмечены особыми значками. Среднее всех средних оказывается теперь безусловно близким к цели P .

ших в результат. Величины $a, b, c \dots$ могут быть как «постоянными», так и результатами измерения.

Небольшое изменение (ошибка) da только a влечет за собою изменение (ошибку) dr результата, которое может быть представлено так:

$$dr_a = \frac{\delta\varphi}{\delta a} da.$$

Здесь $\frac{\delta\varphi}{\delta a}$ означает частную производную функции φ по a .

Аналогично: $dr_b = \frac{\delta\varphi}{\delta b} db$ и т. д.

Читатель, недостаточно сведущий в дифференциальном исчислении, сможет определить путем подстановки численных значений $a, b, c \dots da$ и последующего вычисления то влияние dr_a на результат r , которое вызывается изменением только величины a , равным da . Это вычисление для da, db и т. д. проводится отдельно и дает частичные ошибки результата dr_a, dr_b и т. д.

В худшем случае, если все частичные ошибки в одном и том же направлении влияют на результат, совокупная ошибка результата равна сумме частных:

$$dr = dr_a + dr_b + \dots = \frac{\delta\varphi}{\delta a} da + \frac{\delta\varphi}{\delta b} db + \dots$$

Более вероятно, что частичные ошибки оказывают свое влияние то в одном, то в другом смысле. Наиболее вероятное значение общей ошибки результата определяется формулой

$$\overline{dr} = \sqrt{(dr_a)^2 + (dr_b)^2 + \dots}$$

Если известные систематические ошибки отдельных измерений путем вычисления или экспериментально исключены, тогда da, db и т. д. содержат в себе лишь не известные систематические, а также случайные ошибки результата. Только эти последние могут быть определены численно путем повторных опытов. Поэтому численное вычисление dr , без других допущений, возможно только для случайных ошибок, и данная выше формула выражает только их влияние, давая таким образом возможность указать точность или воспроизводимость окончательного результата, а никак не его верность.

Ошибки результата, происходящие из систематических ошибок измерений, просто складываются алгебраически в первой степени, а потому, в зависимости от обстоятельств, может случиться, что влияние систематических ошибок исключается из результата (стр. 23).

Влияние отдельных ошибок на результат. Составление плана измерений. Если мы должны предпринять количественное исследование, то мы должны произвести вычисление над величинами $a, b, c \dots$ вышеописанным способом по формуле:

$$r = \varphi(a, b, c \dots),$$

поскольку эти величины предположительно могут влиять на результат и содержать в себе ошибки.

При этом вместо $da, db, dc \dots$ вводятся величины ошибок, установленные на основании характера измерений по собственному или чужому опыту.

Абсолютные коэффициенты, как числа π, e (основание натуральных логарифмов) и т. д., считаются свободными от ошибок. Другие величины тоже часто могут рассматриваться «практически безошибочными». При производстве вычислений может оказаться, что некоторые из измеряемых величин легко могут быть определены настолько точно, что влияние их на результат, в противоположность влиянию других величин, будет очень незначительным, например, меньше одной пятой или десятой других влияний. Такие величины также можно считать абсолютно точными и можно их отбросить при оценке конечных ошибок. Конечно было бы произволом устанавливать для этого какие-нибудь границы, но можно сказать, что мы вправе отбрасывать данную конечную ошибку, если она меньше других в десять раз, а в большинстве случаев даже и тогда, когда она составляет одну пятую других ошибок.

Для остающихся частичных ошибок получают тогда в большинстве случаев еще довольно значительные различия. После этого надо обратить внимание на те измерения, ошибки которых обусловили бы наибольшую ошибку результата, и необходимо обдумать, нельзя ли уменьшить эту ошибку среднего путем изменения постановки опыта, применения более точных приборов, присоединения новых и т. д. Часто можно достичь результата за счет точности других частей группы измерений; тогда происходит взаимное выравнивание до тех пор, пока мы не достигнем максимума точности с минимумом затраты времени.

В некоторых случаях, особенно при исследовании новой области, у нас нет под руками предварительных сведений о точности, необходимой для проведения измерения или определения объекта. Тогда и мы избираем методы измерения приблизительно соответствующие желательной точности и производим измерения того же объекта по возможности при различных условиях. При этом наблюдающиеся отклонения дают нам желательное указание; если отклонения остаются в пределах границ, присущих данному измерительному способу, то мы можем выбрать способ более точный.

Влияние ошибок измерения на результат. Специальные случаи. Смотря по роду функции φ , ошибка собственно измерения или отсчета (случайная или постоянная) обуславливает различные ошибки искомого результата r .

1. Результат r очень часто пропорционален отсчету a

$$r = n \cdot a \quad (n = \text{свободный от ошибок фактор}).$$

Если отсчету a свойственна ошибка da , то ошибка результата r равна dr . Дифференциальное исчисление дает:

$$dr = n \cdot da,$$

т. е. абсолютная ошибка величины da обуславливает в n раз большую ошибку результата r . Напротив того, относительные ошибки одинаковы, как это показывает результат деления второго уравнения на первое:

$$\frac{dr}{r} = \frac{da}{a},$$

т. е. если результат r должен быть точным примерно до 1% , то и вся ошибка отсчета a не должна превышать 1% .

2. Если $r = \frac{n}{a}$ (если, напр., вычисляется давление из объема некоторой массы воздуха в закрытом сосуде), то

$$dr = -\frac{n}{a^2} da \quad \text{и} \quad \frac{dr}{r} = -\frac{da}{a}.$$

Часто подобные рассуждения указывают нам целесообразный способ измерения, что видно из следующих примеров.

3. Если $r = n \operatorname{tg} a$ (напр., сила тока отсчитывается тангенс-буссолью), то получаем:

$$dr = \frac{nda}{\cos^2 a}.$$

Абсолютная величина ошибки результата dr , вызванная ошибкой измерения da , тем меньше, чем меньше величина a (для $a \approx 0$ имеем $dr = nda$). Относительная же ошибка

$$\frac{dr}{r} = \frac{n \cdot da}{\cos^2 a \cdot n \cdot \operatorname{tg} a} = \frac{da}{\cos a \cdot \sin a} = \frac{da}{\sin 2a},$$

как мы видим, имеет свое наименьшее значение для $a = 45^\circ$.

Если вычислим $\frac{1}{\sin 2a}$ для различных углов a , то найдем, что между 30° и 60° $\frac{dr}{r}$ остается почти постоянной.

4. Если $r = n \frac{a}{1-a}$ (например, при определении сопротивлений мостиком Уитстона), то $dr = \frac{nda}{(1-a)^2}$. Относительная ошибка результата r , $\frac{dr}{r} = \frac{da}{(1-a)a}$, как мы видим, имеет для $a = 0,5$ свое наименьшее значение. Если мы снова станем искать значения $\frac{1}{(1-a)a}$ для ряда a -значений в поисках наиболее выгодного, то найдем, что между $a = 0,3$ и $a = 0,7$ влияние ошибки величины a на относительные ошибки величины r довольно постоянно. Поэтому мы ставим измерение таким образом, чтобы a лежало между 0,3 и 0,7.

С другой стороны, если при применении телефона в качестве измерительного инструмента мы гораздо точнее определяем место минимума на концах проволоки мостика, чем в середине, то вышеупомянутые рассуждения имеют значение лишь тогда, когда и на середине проволоки показание достаточно точно (ясный минимум).

Влияние составных ошибок на результат. Специальные случаи. Очень часто результат пропорционален сумме или разности двух отдельных результатов

$$r = n(a \pm b).$$

Влияние случайных ошибок на r на основании теории вероятностей равно

$$dr = n \sqrt{(da)^2 + (db)^2}.$$

Когда r мало, то при известных условиях dr может быть равно или больше самого r . Это легко может наступить, особенно когда $r = n(a - b)$

Относительная ошибка результата $\frac{dr}{r}$ может также превысить относительные ошибки отдельных измерений во много раз и будет тем больше, чем меньше $a - b$. В таких случаях мы будем иметь справедливые сомнения в правильности полученного числа и в его знаке. Поэтому подобные методы разностей постоянно требуют особо точного определения a и b , если нужно путем многократных повторений или, согласно стр. 14, путем выбора более чувствительного метода. Только в том случае, когда r в два или три раза больше вероятной ошибки dr , мы можем принять с достаточной уверенностью, что r фактически отлично от 0. Поэтому значения $3dr$ или $4dr$ представляют «зону отклонений» метода разностей.

С другой стороны, в случае $r = n(a - b)$ при известных условиях исключаются систематические (также неизвестные) ошибки. Если a и b измеряются одним и тем же прибором по возможности при одних и тех же условиях, то мы вправе принять, что и оставшиеся нераспознанными систематические ошибки Δa и Δb в обоих измерениях a и b имеют одинаковые знаки и одинаковую величину. В особенности это имеет место тогда, когда a и b не очень различны между собою, т. е. когда разность $a - b$ мала.

$$\Delta r = n(\Delta a - \Delta b) \approx 0.$$

Поэтому очень часто мы гораздо вернее можем измерить, при одинаковой затрате труда, малые разницы величины (длины, точки замерзания, угла, веса и т. д.), чем самые эти величины.

2. Подобное соотношение мы имеем, если результат r выражен в виде частного двух отдельных результатов:

$$r = n \frac{a}{b}.$$

Если a и b отягощены систематическими ошибками Δa и Δb , то мы получаем вытекающие систематические ошибки результата:

$$\Delta r = n \left(\frac{\Delta a}{b} - \frac{a \cdot \Delta b}{b^2} \right) = n \cdot \frac{a}{b} \left(\frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} \right).$$

Если при этом Δa и Δb в процентном отношении равны, то мы считаем результат свободным от систематических ошибок.

На этих рассуждениях основаны многочисленные методы относительных измерений. Напр., сначала производится измерение b теми же приборами, по тому же методу, как и позднее собственно измерение a . При измерении b употребляется хорошо определенный «стандартный объект», к которому относятся собственно измерение a и результат r .

Для вероятных случаев ошибок результата имеем:

$$dr = n \sqrt{\left(\frac{a\Delta a}{b}\right)^2 + \left(\frac{a \cdot a\Delta b}{b^2}\right)^2} = n \frac{a}{b} \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2}.$$

Таким образом относительная вероятная ошибка результата

$$\frac{dr}{r} = \sqrt{\left(\frac{da}{a}\right)^2 + \left(\frac{db}{b}\right)^2}$$

зависит опять лишь от относительных случайных ошибок a и b .

3. То же самое получается, если

$$r = n \cdot a \cdot b,$$

тогда

$$\Delta r = n(b\Delta a + a\Delta b) = nab \left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}\right) \quad \text{или} \quad \frac{\Delta r}{r} = \left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}\right)$$

и, аналогично, для случайных ошибок

$$\frac{dr}{r} = \sqrt{\left(\frac{da}{a}\right)^2 + \left(\frac{db}{b}\right)^2}.$$

Здесь тоже процентная ошибка результата зависит только от процентных ошибок составных частей.

Подобные вычисления можно производить по этим примерам и в сложных случаях.

При этом надо обдумать, берем ли мы ошибки процентные или абсолютные, систематические или случайные. Систематические ошибки складываются алгебраически; случайные возводятся в квадрат, после чего из суммы квадратов извлекается квадратный корень.

Комбинирование нескольких отдельных средних. Если средние значения m многих N рядов измерений на том же объекте, теми же приборами и тем же способом нужно объединить в общем среднем M , то поступают так же, как при комбинировании наблюдений различной достоверности (стр. 7). Придают отдельному среднему определенный вес p и получают общее среднее M по формуле

$$M = \frac{\sum mp}{\sum p}$$

Веса p отдельных рядов измерений обратно пропорциональны квадратам средних ошибок отдельных средних значений $(MF)_{m_1}; (MF)_{m_2} \dots$ т. е.

$$p_1 = \frac{a}{(MF)_{m_1}^2}; \quad p_2 = \frac{a}{(MF)_{m_2}^2} \dots$$

(Произвольный коэффициент a исчезает в уравнениях для M и в его отдельных ошибках). Средняя ошибка общего среднего $(MF)_M$ выводится из числа N , весов p отдельных средних и отклонений D отдельных средних от общего среднего ($D_1 = m_1 - M; D_2 = m_2 - M \dots$):

$$(MF)_M = \sqrt{\frac{\sum (pD)^2}{(N-1) \sum p}}.$$

Область применения способа наименьших квадратов. Этот способ вычисления «весов» только тогда правилен и имеет смысл, когда речь идет о комбинировании нескольких однородных отдельных сред-

них, таким образом, строго говоря только тогда, когда отдельные измерения проводятся над одним и тем же объектом, одними и теми же инструментами, по одинаковому методу и т. д., так что и ошибки, случайные и постоянные, сохраняют одинаковый характер. Вероятная ошибка общего среднего является тогда только мерой неточности (рассеяния), а не отклонения от истины. Если же измерения не вполне однородны—а это бывает в большинстве случаев,—если отдельные измерения предприняты над различными объектами, или посредством различных приборов или по различным методам, то упомянутое вычисление веса отдельного среднего не имеет никакого смысла, так как теперь выступают на первый план систематические ошибки, и мы не вправе приписывать особенно большой вес одному точно определенному нами отдельному среднему значению, так как оно все же может содержать большие неизвестные систематические ошибки.

Если, например, мы с большой тщательностью определяем удельный вес меди, и взятый для этой цели кусок металла имеет внутри пустоту (раковину), то мы получим слишком малое значение, и так как причина ошибки остается постоянной, то и величина ее ни в коем случае не выразится в значении вероятной ошибки.

При комбинировании различных средних результатов, полученных на различных, но химически-одинаково чистых кусках меди, вычисления нужно производить не слепо по схеме, приведенной в предыдущем абзаце, а тщательно оценивая «веса» каждого отдельного среднего по способу, указанному на стр. 6—7.

Единственным путем, который ведет к открытию таких постоянных ошибок, является измерение различными методами различных объектов.¹ Если отдельные средние значения отклоняются одно от другого не больше, чем можно ожидать судя по сумме вероятных ошибок каждого среднего, то либо постоянных ошибок нет совсем, либо они имеются налицо в одинаковом числе и во всех случаях однородны. Чем разнообразнее методы и объекты, тем менее вероятно, что случайно наступит вторая возможность. Уже имея три или четыре независимых ряда опытов, можно быть достаточно уверенным в этом отношении.

Надо подчеркнуть, что в нашей науке об измерениях при применении теории вероятностей эта предпосылка выполняется крайне редко. Так, например, почти все более ранние определения атомного веса одного и того же элемента гораздо больше разнятся между собой, чем это можно ожидать по средним ошибкам отдельных рядов, а именно, это относится не только к измерениям различных наблюдателей, но также и к измерениям одного наблюдателя, проведенным при помощи различных методов. Следовательно, при этих опытах остались еще постоянные ошибки, причина которых ускользнула от внимания исследователя. Th. W. Richards своими новейшими исследованиями доказал, что различные измерения Stas'a не являются независимыми одно от другого, так как он основывал все числа на препарате серебра, который он считал чистым, между тем как по Richards'у этот препарат содержал измеримое количество кислорода. Ясно, что в таких случаях можно дополнительно исключить постоянную ошибку путем поправки. Если бы, напр., пробы препарата серебра Stas'a

¹ См. стр. 13 и 14.

сохранились неизменными, или если бы их изготовление описано было настолько точно, что, согласно указаниям, препарат мог бы быть воспроизведен, то можно было бы определить содержание в нем кислорода, а затем дополнительно внести поправку.

После всего сказанного ясно, что некритическое механическое применение исчисления вероятностей и основанного на нем метода наименьших квадратов в большинстве случаев при физико-химических измерениях является не только лишним, но и фактически ошибочным, потому что оно содержит в себе предпосылку, обычно далеко не всегда выполнимую. Наоборот, вычисление вероятных ошибок отдельных рядов чрезвычайно выгодно, так как при сравнении независимых рядов оно нам дает представление, насколько велики постоянные ошибки некоторых или всех методов, а также указывает на способы их отыскания и исправления.

Насколько ценные результаты может дать подобное вычисление, показывает история с открытием аргона. Вероятные ошибки плотностей «химического» азота и азота воздуха, после тщательной критики методов, оказались гораздо меньшими, чем разницы плотностей обоих препаратов азота. Это заставило сделать вывод о фактической разнице таких препаратов. Открытием аргона в атмосфере это предсказание было блестяще подтверждено.¹

Приближение к достоверности и затраченная работа. Если несколько независимых отдельных средних объединить в общее среднее, то неизвестные систематические ошибки каждого отдельного среднего будут влиять на общее среднее то в том, то в другом смысле. По отношению к последнему они будут играть роль случайных ошибок (стр. 17). Вычисление вероятной ошибки общего среднего из разниц между последним и отдельными средними дает нам наглядное представление о пределах ошибок, между которыми, как можно предвидеть, должно быть заключено истинное, т. е. достоверное значение.

Так как теперь вероятная ошибка общего среднего приблизительно обратно пропорциональна числу отдельных средних, то можно также сказать: обеспечение каждого дальнейшего десятичного знака требует круглым счетом в десять раз большей научной работы, чем требовалось для обеспечения предыдущего десятичного знака.

Задача метрологии заключается в численном выражении взаимной зависимости между непосредственно измеренными (или вычисленными из измерений) величинами, сначала в виде таблиц или кривых, а затем уже окончательно—в виде формул. Такая формула всегда может быть представлена в виде:

$$\varphi(x, y, z, u, \dots, A, B, C, \dots) = 0$$

В этой формуле под x, y, \dots следует понимать частью независимые, частью зависимые переменные, которые могут быть определены непосредственным измерением, а под A, B, \dots —неизвестные вначале коэффициенты (постоянные), определение численного значения которых и

¹ Подробнее о теории вероятностей и вычислении ошибок см.: K o h l g a u s c h, Lehrbuch der praktischen Physik, 13. Aufl; так же пространно в превосходном (несмотря на опечатки) специальном труде: J. W. Mellor, Higher Mathematics (англ. издание), London (1905), Longmans Green and Co. Далее: H a s k, Wahrscheinlichkeitsrechnung (Götschen, № 508); W e i t b r e c h t, Ausgleichsrechnung (Götschen, № 302 und 641) и упомянутые здесь специальные труды; стр. 14, прим. 2.

составляет цель исследования. Известные или принятые за известные и практически неизменяющиеся постоянные включены также в общий символ функции φ .

Нет существенной разницы в том, принят ли вид функции φ сначала как «известный», или же он определяется лишь на основании опытов, так как и во втором случае определенный вид приписывается функции лишь после рассмотрения численного и графического материала по аналогии на основании теоретических соображений и из рассмотрения пограничных условий, причем делается это обычно **п р о б н ы м п о д б о р о м**.

Если же принять во внимание, что и в первом случае, когда вид функции φ полагается известным, дело идет лишь об условно-закономерном принятии для данного случая численной зависимости, полученной в результате совершенно других исследований, то разница между обоими случаями становится еще менее ощутительной. Непостоянство величин, принятых за постоянные, не могущее быть отнесенным на счет случайных ошибок, всегда указывает на систематические ошибки способа измерений, или на неправильность принятых теоретических предпосылок; это последнее обстоятельство приводит иногда к неожиданному расширению наших знаний (пример: отклонение электролитов от осмотического закона Van't Hoff'a).

Общий способ решения состоит в том, что составляются независимые уравнения с различными числовыми коэффициентами в количестве, равном или превышающем число неизвестных, и эти уравнения решаются относительно неизвестных.

Если функция φ имеет дифференциальную форму, то пробуют интегрировать ее аналитически, численно или графически хотя бы приближенно, или, наоборот, из результатов опытов пытаются определить экспериментальную дифференциальную зависимость графически или численно.

Естественно, не следует довольствоваться минимальным количеством опытов и уравнений,—наоборот, необходимо, повторяя одинаковые опыты и изменяя переменные в наивозможно широких пределах, добиваться получения различных численных значений для каждой постоянной. Из этих последних вероятные средние значения постоянных могут быть получены уже описанными и имеющими быть описанными способами.

Методы решения. Если имеется 3 или более переменных, то проще всего в ряде опытов определить зависимость друг от друга только д в у величин, оставляя о с т а л ь н ы е неизменными. Искомое уравнение примет тогда вид:

$$y_{z=z_0} = \psi(x, M_{z=z_0}, U_{z=z_0} \dots)$$

$t = t_0$ $t = t_0$ $t = t_0$

Здесь x обозначает независимую переменную, y —зависимую, а M , $N \dots$ —численные коэффициенты, которые будут определены графически или вычислением (см. дальше).

Все полученные таким образом численные значения коэффициентов M , $N \dots$ относятся — как это указано в формуле—к совершенно определенным значениям остальных переменных z , $t \dots$, а именно, для $z = z_0$, $t = t_0 \dots$. Производя опыты при постоянном $t = t_0 \dots$, но систематически изменяющихся $z = z_1, z_2, z_3 \dots$, получают возможность численно выразить постоянные M , $N \dots$ в виде функций от z и

одновременно у в виде функции от x и z . Подобным же образом последовательно определяется влияние других переменных.

От особенностей данного случая зависит, как и е переменные необходимо сделать постоянными, в каком порядке производить произвольные изменения, какие переменные принять за независимые. Предварительное разрешение этих вопросов значительно сэкономит время и затраты труда.

Неизвестные воздействия. Большая трудность, в особенности при работе в малоизвестных областях, заключается в том, что, строго говоря, неизвестны число, род и интенсивность влияний, которые могут сказываться на результатах и которые поэтому нужно было бы поддерживать постоянными в целом ряде опытов.

Лучше всего предварительно составить себе представление об обстоятельствах, заметно влияющих на результаты, по литературным данным, по аналогии или, еще лучше, на основании предварительных ориентировочных опытов, в которых все возможные воздействия (температура, происхождение препаратов, продолжительность опыта, порядок измерения, прибор, освещение и т. д.) изменяются в возможно широких пределах и отдельно.¹

Факторы, заметно влияющие на результат, приходится в дальнейшем с особенной тщательностью поддерживать постоянными. В особенности необходимо исследовать, можно ли поддерживать эти факторы постоянными по существу, или же возможны самопроизвольные изменения (например, точка превращения).

Такие грубые предварительные опыты и расчеты особенно важны, как показала практика, в области физической химии с ее многократно переплетающимися соотношениями, с ее неожиданностями. При экспериментальном исследовании они отнимают поэтому большую часть времени и труда.

Если связь между x и y окажется зависимой от условий опыта, или от метода, или от качества примененного препарата, то необходимо установить, имеет ли экспериментально найденное соотношение между x и y общее значение, или же оно характерно лишь и с к л ю ч и т е л ь н о для данной установки или данного препарата.

Иногда случается, что результаты кажущихся идентичными опытов плохо сходятся между собою. Если журнал опытов ведется аккуратно, то иногда можно потом установить, чем различаются номинально-сходные условия опыта. Таким образом иногда удается найти дотоле неизвестные и часто важные факторы. (Таким путем В. Goldberg обнаружил задерживающее влияние кислорода на фото-хлорирование бензола, толуола и т. д.).

Графическое интерполирование. Введение. Первый результат ряда измерений представляется в виде таблицы сопряженных парных значений x и y : (x_1, y_1) , (x_2, y_2) и т. д.

П р и м е р. Пусть измерен посредством дилатометра при различных температурах (x) удельный объем (y) жидкости:

x	y	x	y
21,0°	1,2255	72,4°	1,2730
42,2°	1,2358	80,0°	1,2871
62,2°	1,2568	89,3°	1,3076

¹ Этому правилу должны строго следовать начинающие.

Смотря по тому, для какой цели служит эта таблица, и действия над этими числами будут различны. Если нам надо получить любые, (не непосредственно полученные) сопряженные парные значения x и y , то мы попросту их интерполируем графическим путем. Для этой цели мы наносим найденные парные значения на прямоугольную систему координат и проводим через отдельные точки равномерно изогнутую кривую, по возможности проходящую через экспериментально определенные точки или близко к ним примыкающую. Чтобы при этом использовать достигнутую степень точности, соображаясь также с достоверностью значений x и y , надо по возможности обратить внимание на следующее:

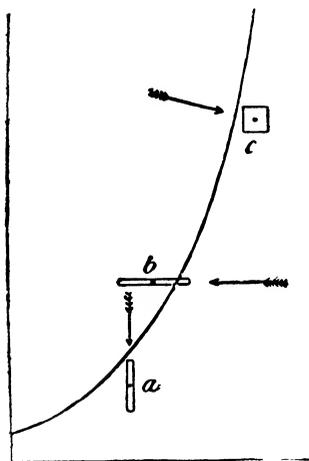


Рис. 3. Интерполированная кривая проходит через точки, найденные экспериментально, с ясно выраженной зависимостью от ошибок, содержащихся в координатах.

1. Кривую надо чертить в таком масштабе, чтобы ошибки, содержащиеся в определениях x и y , заметно выступали на рисунке: для этого они должны быть по крайней мере в 0,1 мм величиной. Для того, чтобы сэкономить место, приходится часто уменьшать x и y на постоянную величину. Часто также удобно наносить на чертеже не само y , а отклонения значений y от простой функции x .¹

2. Так как каждое отдельное значение x и y содержит вероятную ошибку $\pm \Delta x$, или соответственно $\pm \Delta y$, то сопряженные парные значения представляют в системе координат не точку, а прямоугольник, площадь которого тем больше, чем больше ошибки (рис. 3).

Соответственно с этим, при нанесении кривой мы должны обратить внимание на то, что кривая тем лучше примыкает к непосредственно полученным точкам, чем меньше ошибки при избранном масштабе чертежа. Поэтому всегда советуется обозначать парные значения не точками или кружками одинаковой величины, а по описанному способу—прямоугольниками. Мы часто будем поражены, насколько велики эти прямоугольники и как произвольно поэтому может быть проведена кривая или, лучше сказать, полоса.

3. «Примыкание» кривой должно происходить, смотря по относительной величине обеих ошибок, различным образом.

Если в выбранном масштабе x и y средняя ошибка определения y , равная $(m.f.)_y$, значительна, т. е. минимум в три раза превосходит среднюю ошибку $(m.f.)_x$ при определении x , то прямоугольники сжимаются в вертикальные черточки, и кривая в вертикальном направлении должна возможно лучше приравливаться к точкам. Обратно: если $\frac{(m.f.)_y}{(m.f.)_x} < \frac{1}{3}$, то налицо горизонтальные «черточки ошибок», и кривая должна возможно лучше приравливаться к точкам в горизонтальном направлении (рис. 3, a и b).

¹ При этом надо тщательно рассмотреть вопрос о том, как велики средние ошибки новых ординат. См. стр. 16—19.

Если обе ошибки в избранном масштабе координат приближенно равны, то кривая должна возможно лучше приравливаться к точкам в нормальном направлении (рис. 3с). Поэтому выгодно вычерчивать x и y в таком масштабе, чтобы 1) кривая лежала не слишком круто и не слишком полого, и 2) чтобы соотношение ошибок $\frac{(m.f)_y}{(m.f)_x}$ было или больше 3, или меньше $\frac{1}{3}$, или, по возможности, близким к 1. Кривая в этих случаях будет прировнена к точкам в вертикальном, горизонтальном или нормальном направлении.

Кривая тем ближе подходит к экспериментально полученным точкам, чем меньше в указанном выше направлении расстояние между кривой и непосредственными измерениями, и чем равномернее распределяются по обе стороны от кривой отклонения. Оба эти условия можно связать и выразить в требовании: сумма квадратов отклонений должна быть возможно меньше. При графическом изображении весьма тщательных и точных рядов измерений после такой арифметической проверки мы иногда можем сделать выбор между тем и другим нанесением кривой.¹

Все-таки в графической интерполяции, как и во всякой другой, есть известный произвол, и продолжение кривой за пределы измеренной области (экстраполяция) может привести к совершенно неточным результатам (примеры см. рис. 9 и 10). Так же при стремлении провести через точки равномерно изогнутую кривую легко можно просмотреть фактически имеющееся на лицо неожиданное изменение направления (перегиб), что и получилось, например, у В. Regnault в его исследовании давления пара вблизи 0° . И, наоборот, можно найти на кривой несуществующие перегибы, как это получилось у Pickering'a.

Применение к примеру. Предположим, что в нашем примере был взят термометр, разделенный на полуградусы, так что десятые должны быть интерполированы на глаз. Нужно измерить температуру бани, в которую погружены термометр и дилатометр. Вследствие неполного теплообмена возникает дальнейшее сомнение относительно температуры содержимого дилатометра, так что эта температура x может быть неточна до нескольких десятых градуса. Напротив того, определение объема можно без всякого затруднения произвести в проверенном, сделанном из определенного сорта стекла дилатометре, емкостью в 10 мл, с точностью до $\pm 0,001$ мл или $\pm 0,1\%$.

Соответственно этому мы выберем для чертежа следующий масштаб: приблизительно 1 мм на оси абсцисс для градуса и 1 мм на оси ординат для единицы третьего десятичного знака удельного объема.

В соответствии с большей неточностью определения температуры надо изобразить результаты горизонтальными черточками длиной приблизительно в 0,5 мм (рис. 8 и 9), а кривую по возможности лучше подогнать к точкам в горизонтальном направлении (рис. 3б).

Проведение графического интерполирования. В продаже имеется бумага, на которой напечатана прямолинейная сетка с расстоянием между линиями в 1 мм, на которой особо отмечены каждые пять и десять миллиметров и которая хорошо подходит для нашей цели. Интерполирование делается следующим образом: наносят значения x и y в подходящем

¹ См. прим. 2 к стр. 4.

масштабе абсцисс и ординат. Полученные точки или прямоугольники, согласно стр. 24, соединяют непрерывной кривой, координаты которой указывают значения x и y для каждой промежуточной точки.

Начинающему могут пригодиться при построении кривых следующие указания. Листок с нанесенными тушью или чернилами точками располагается таким образом, чтобы вогнутая сторона вычерчиваемой кривой была обращена к правой руке. Положение острооточенного не очень твердого карандаша в руке и положение листа бумаги относительно правой руки изменяют до тех пор, пока не убедятся в том, что удастся помощью сгибания сочленений руки одним движением провести кривую через все точки, для чего воспроизводят это движение в воздухе над самой бумагой. Многократным движением карандаша по точкам рисуют пучок кривых, который выравнивается повторным стиранием мягкой резиной и последующей подрисовкой. В конце-концов кривая тщательно выводится по частям с помощью лекала карандашом или рейсфедером.

Для того чтобы получить по возможности плавное смыкание отдельных отрезков, необходимо следить за тем 1) чтобы никогда не выводить всего отрезка, совпадающего с лекалом, 2) чтобы лекало совпадало с обводимой кривой на длине не менее 1 см, и 3) чтобы карандаш или рейсфедер был направлен перпендикулярно к бумаге, что создает лучшие условия для обозрения кривой.

Лекала ограничены разнообразными кривыми (рис. 4—6), изготовляются из дерева, эбонита или других материалов. Надо выбирать лекала по возможности с небольшой кривизной, с точками перегиба и с прямолинейными конечными частями.¹

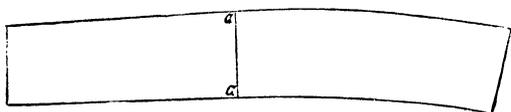


Рис. 4.



Рис. 5.

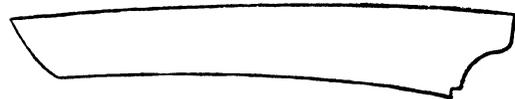


Рис. 6.

Еще более подходят лекала из тонкой стали, снабженные на затылке свинцом или медью, которые можно легко согнуть и получить любую плавно изогнутую кривую линию. Их можно приготовить самому таким образом: на один край стальной ленты надевают согнутую свинцовую или медную пластинку и слегка ее приколачивают. Негибкий край сохраняет форму кривизны, стальная накладка способствует получению плавных очертаний кривой без образования углов и изломов. Лучше всего употреблять для сильно изогнутых кривых тонкую эластичную линейку, а для мало

¹ Напр., «лекала железнодорожные» с «касательными» (рис. 4); лекала без прямолинейных концов (рис. 5); далее лекала корабельные (рис. 6).

изогнутых — более крепкую. Такие линейки пригодны только для коротких кривых, так как для длинных они недостаточно жестки. Всевозможные попытки изготовления жестких стальных лекал, кажется, пока еще не достигли цели. Напротив того, во многих случаях очень пригодны «гибкие лекала» из полуэластической тягучей смоляной или гуттаперчевой массы; имеются слабо и сильно изогнутые.

Использование интерполированной кривой. 1. Э м п и р и ч е с к о е и н т е г р и р о в а н и е кривой равнозначно определению площади, заключенной между осями координат, самой кривой и «текущей» ординатой в виде функции (ψ) от абсциссы (ξ) текущих ординат:

$$\int_{x=0}^{x=\xi} y \cdot dx = \psi(\xi)$$

Результат опять изображается графически.

Численно-графическое интегрирование¹ осуществляется при помощи последовательного сложения площадей вертикальных полосок, ограниченных двумя ординатами. На рис. 7 схематически изображена такая полоска, ограниченная жирными линиями. Площадь ее F равна площади прямоугольника с основанием Δx и на-глаз подобранной высотой y_h . Высоту y_h нужно выбирать так, чтобы заштрихованные площади на-глаз были равны. Высота y_m лежит между средней ординатой $y_m (= \frac{y_n + y_{n+1}}{2})$ и промежуточной ординатой y_z (соответствующей $x = x_n + \frac{\Delta x}{2}$), и в данном случае ближе к y_z . При некоторых допущениях² действительна следующая формула:

$$y_h - y_z = \frac{1}{3} (y_m - y_z).$$

При тех же допущениях площадь полоски может быть представлена формулой:

$$F = \frac{\Delta x}{6} (y_n + 4y_z + y_{n+1})$$

Чем меньше берутся интервалы Δx , тем меньше процентная разница между y_m , y_z и y_h , тем легче определить y_z и с тем большим правом можно заменить кривую многоугольником, ограниченным хордами, что в значительной степени облегчает расчет. С другой стороны, опыт показывает, что делать Δx слишком малым нецелесообразно.

¹ О механическом интегрировании планиметрами, интеграторами и т. п. — см. дальше.

² При условии, что кривая в области отрезка Δx с достаточным приближением, может быть представлена в виде кубической параболы с четырьмя постоянными. Это допущение всегда может считаться практически выполненным при достаточно малом Δx .

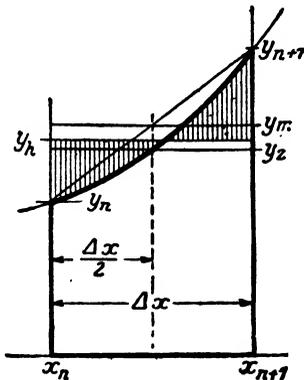


Рис. 7. Интегрирование кривой путем определения площади $y_h \cdot \Delta x$ прямоугольника, который по площади равен велик фигуре, обозначенной жирными линиями.

2. **Графическое дифференцирование** производят, прикладывая линейку (на-глаз) до соприкосновения с кривой в заданной точке интерполированной кривой и определяя тангенс угла наклона полученной прямой к оси x -ов. Сильно облегчает эту операцию применение прозрачной (стекло, целлулоид, калька) пластинки с двумя пересекающимися под прямым углом прямыми.

3. **Исключение общих переменных**, напр., x из двух интерполированных кривых $y = f(x)$ и $z = \varphi(x)$ для нахождения зависимости между z и y , производится также расчетно-графическим путем. Обе кривые вычерчивают с общей осью x -ов, после чего отсчитываются значения y и z , соответствующие общему значению x .¹

4. **Графическом решении уравнений** см. следующий параграф, а также параграф о счетных таблицах и номограммах.

5. **Преобразование координат.** Часто можно получить исключительно демонстративные соотношения, если вместо основных переменных изобразить их функции (логарифмы, степени, обратные величины, суммы, произведения и т. п.) на обычной координатной сетке.²

Можно также наносить первоначальные значения на координатную сетку, разделенную логарифмически целиком или наполовину, или на сетку с треугольными координатами. Такого рода бумага имеется в продаже.

Иногда достаточно изменить относительный масштаб переменных, чтобы сильно изменился внешний вид кривой. Это также может дать указание на вид функции φ .

6. **Отыскание подходящей чисто эмпирической формулы** для интерполированной кривой³ является делом навыка, искусства, терпения и удачи. В общем случае указание на вид функции φ может дать изучение формы первоначальной или трансформированной (см. выше) кривой (в особенности, если она представляет собой прямую линию), а прежде всего изучение внешнего вида, свойств (максимум, минимум, точки перегиба, асимптоты и т. д.), и влияния постоянных на вид кривых.⁴

Удобнее всего следующие функции: $y = A + Bx + Cx^2$; $y = A + Bx^C$; $y = A + Be^{Cx}$ (или $\ln(y - A) = \ln B + Cx$); $y = Ax^B$; $(C \pm x^D)$.

Графическое определение неизвестных постоянных. В соотношении

$$y = \varphi(x, A, B...)$$

вид функции φ или задается предварительно, или определяется путем проб. Таким образом дело сводится к тому, чтобы определить численные значения неизвестных постоянных $A, B...$ так, чтобы различные экспери-

¹ О чисто-графическом способе см., напр., L. A. Jones, J. Frankl. Inst. 190, 39, 1920; C. Schaum, Photochemie u. Photographie (J. A. Barth, Leipzig, стр. 227). О механическо-графическом способе, применимом для трех кривых, см. R. Luthner, Z. Physik 34, 337, 1925.

² Закон идеальных газов и закон Ома после логарифмирования представляются системой прямых параллельных линий.

³ Ср. A. Steinhäuser, Die Lehre von der Aufstellung empirischer Formeln (Teubner, 1889).

⁴ Большую пользу могут здесь принести таблицы функций с формулами и кривыми F. Jahnke & F. Emde (Teubner, 1909) и таблицы показательных функций (в особенности в области химической кинетики) W. Lash Miller и T. R. Rosebrugh (University of Toronto Studies 43, 1904).

ментально найденные значения x и y совпадали возможно лучше с вычисленными.

Подробное изложение этих и родственных проблем дается в специальных трудах по теории ошибок (стр. 4). Тут мы будем говорить только о более простых методах. Самыми простыми и наглядными являются графические способы. Все они основаны на том, что функция φ изображается графически и возможно лучше подгоняется к экспериментально найденным рядам точек.

1. Возьмем $y = A + Bx$ (прямая). Путем выцарапывания или травления наносим на стеклянную пластинку (см. дальше: деления на стекле; травление кислотами по стеклу) прямую линию¹ которую накладываем на ряды точек, нанесенных на координатную бумагу. Согласно сказанному на стр. 24 и 25, прямую линию надо по возможности хорошо подогнать к рядам точек. Так как положение прямой определяется координатами двух ее точек, то нетрудно путем подсчета миллиметров определить $A = (y_{x=0})$ и $B = \left(\frac{y-A}{x}\right)$. Конечно в случае необходимости, чтобы сэкономить место, можно уменьшить все значения x и y на постоянную величину.

Если прямая не проходит через какую-либо определенную точку (например, начало координат), то ее укладывают так, чтобы она проходила через «центр тяжести» ряда точек. Координаты η , ξ центра тяжести определяются арифметически, как среднее из всех координат x и y по формулам:

$$\xi = \frac{\sum x}{n} \quad \text{и} \quad \eta = \frac{\sum y}{n} \quad (\text{где } n \text{ — число точек}).$$

2. $y = A + Bx + Cx^2$ (парабола). П е р в ы й с п о с о б. Чертим на координатной бумаге группу парабол $n = \gamma \xi^2$ с различными значениями γ (2; 1; 0,5; 0,2 и т. д.) и переносим ряд точек x, y (или лучше прямоугольники, как на стр. 24), а также и направление осей координат на кусок кальки. Согласно стр. 25—26, точки должны быть соединены непрерывной кривой; затем накладываем кальку на систему парабол таким образом, чтобы обе системы координат были вполне параллельны, и двигаем кальку к себе, н е п о в о р а ч и в а я е е, до тех пор, пока ряды точек не совпадут возможно лучше с верою парабол. Если ряд точек не совпадает ни с одной из нанесенных парабол, а лежит между двумя из них, то можно значение γ или интерполировать на-глаз, или измерить в нескольких местах расстояния от вертикалей до ближайших парабол. Если нужно,—вычерчиваем еще несколько парабол с соответствующими промежуточными значениями γ . Кроме того на кальке должно быть отмечено положение вершины параболы и перенесено на первоначальную систему координат. Тогда, пользуясь известными теоремами² аналитической

¹ Удобнее прочерчивать линии на желатиновом слое, напр., на фотографической пластинке. Менее употребительны (так как они коробятся) прозрачные целлулоидные пластинки (напр., фотографические пленки) и жесткая калька. Употребляются в натянутом виде конский волос, ровная нитка или тонкая мягкая проволока.

² Ср. напр. «Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften» von W. Nernst und A. Schönfliess, 10 изд. (1923). München, R. Oldenbourg. Далее: L. Michaelis, Einführung in die Mathematik. 2 изд. (1923) Berlin. J. Springer—G. Helm, Grundlehren der höheren Mathematik (1910). Leipzig. Akad. Verl.-Ges. J. Perry, Practical Mathematics. (1907). London, Wyman and Sons.

геометрии и сообразуясь с масштабом x и y , легко получить постоянные A, B, C .

Применение этого способа в численном примере стр. 23, представлено на рис. 8. Получаем:

$$\xi = x - 17,0; \quad \eta = y - 1,2250; \quad \gamma = 1,60 \cdot 10^{-5}$$

и отсюда

$$y = 1,2296 - 5,44 \cdot 10^{-4} x + 1,6 \cdot 10^{-5} x^2.$$

Этот способ иногда оказывается слишком громоздким, но часто бывает единственным, применимым в случае сложных уравнений и сильного рассеяния точек.

3. $y = A + Bx + Cx^2$ (парабола). Второй способ. Вычитаем из всех значений x значение x_1 и из всех значений y — значение y_1 . Геометрически это означает, что начальная точка системы координат переносится в точку $x_1 y_1$.¹ Новые координаты, которые должны быть обозначены через ξ, η , связаны уравнением $\eta = a + \beta\xi + C\xi^2$, где a представляет очень малую величину. [Тогда $a = A + Bx_1 + Cx_1^2 - y_1$; далее: $\beta = 2Cx_1 + B$]. Наносим на координатную сетку $\frac{\eta - a}{\xi}$ (или арифметически удобнее $\frac{\eta}{\xi} - \frac{a}{\xi}$)

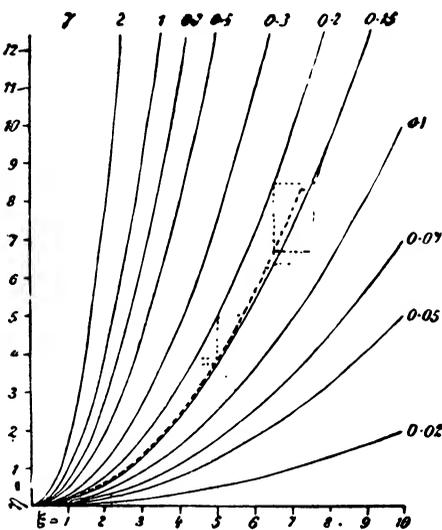


Рис. 8. Совмещение ряда точек, с веером парабол.

При правильно выбранном значении a ряд точек должен представлять собой прямую, так как

$$\left(\frac{y - a}{\xi}\right) = \beta + C\xi.$$

С помощью стеклянной пластинки с нанесенной на ней прямой линией отыскиваем лучшее значение a ; получаем по первому способу β и C и вычисляем отсюда B . Тогда чертим параболу $y = Bx + Cx^2$ на миллиметровой бумаге, а экспериментальный ряд точек вместе с их осями координат — на кальке. Двигаем последнюю параллельно абсциссам в направлении ординат, пока не наступит наиболее точное совмещение точек с параболой. Тогда непосредственно может быть отсчитано значение A .

Для численного примера по этому способу найдена формула:

$$a \approx z \cdot 10^{-4}; \quad \beta \approx 9,5 \cdot 10^{-4} \quad \text{и} \quad y = 1,2307 - 5,77 \cdot 10^{-4} x + 1,60 \cdot 10^{-5} x^2.$$

На рис. 9 соответствующая кривая изображена графически и экстраполирована до $x = 0$ и $x = 100$.

¹ Ср. сноску 2 на предыдущей стр.

4. $y = A + Bx + Cx^2$ (парабола). Третий способ. Наносим на координатную бумагу наклон хорд $\frac{y_n - y_{n-1}}{x_n - x_{n-1}}$ как функцию средней абсциссы и проводим (по первому способу) через ряд точек лучшую прямую линию $\eta = \beta + \gamma x$. Отсюда получается: $B = \beta$ и $C = \frac{\gamma}{2}$. Находим значение A , как описано в третьем способе, и таким образом получаем:

$$y = 1,2320 - 6,6 \cdot 10^{-4} x + 1,67 \cdot 10^{-5} x^2.$$

5. $y = A + Bx^C$ (парабола C -го порядка). Уравнение может быть выражено в виде: $\log(y - A) = \log B + C \log x$. Вместо $\log(y - A)$ ставим η и вместо $\log x$ ставим ξ , таким образом имеем определяемую по первому способу прямую линию $\eta = (\log B) + C\xi$. Посредством графической экстраполяции ищем приближенное значение A и чертим группу парабол с различными смежными значениями A , в которых $\log(y - A)$ представляют ординаты и $\log x$ — абсциссы. Затем ищем (первым способом) лучшую прямую линию, соединяющую точки, и легко отсчитываем $\log B$ и C . Когда мы подгоняем прямые линии, мы должны сообразоваться с тем, что отклонения логарифма могут быть больше (в общем) для малых значений $(y - A)$, чем для больших. Поэтому, целесообразно ко всем значениям y прибавлять постоянную величину.

Если мы этим способом проведем вычисления для примера на стр. 30, то найдем, что опытные данные довольно хорошо могут быть представлены формулой:

$$y = 1,2243 + 4,61 \cdot 10^{-7} x^{2,70}$$

На рис. 10 эта функция изображена графически и продолжена до $x = 0$ и $x = 100$. Сравнение рис. 9 и 10 показывает, что один и тот же ряд точек можно представить в виде довольно различных функций; мы видим также, насколько различны могут быть результаты экстраполяции, т. е. продолжения кривой за пределы непосредственно измеренной области.

Если мы стремимся к большей точности, то мы должны произвести численную проверку графической интерполяции. Определяем отклонения в том смысле, как это изложено на стр. 25, и изменяем постоянные одну за другой до тех пор, пока сумма квадратов отклонений не станет возможно меньшей.

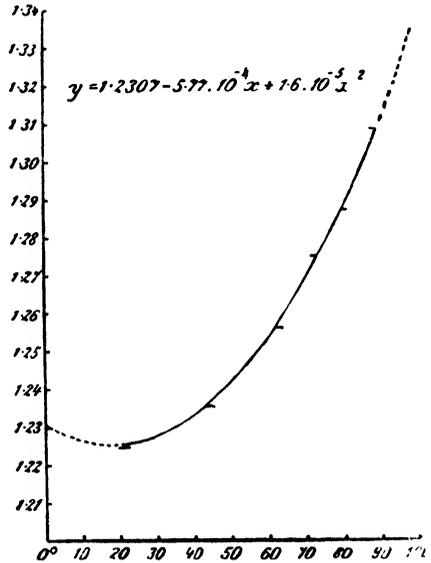


Рис. 9. Ряд точек, совмещенный с параболой, согласно способу 3.

Определение неизвестных постоянных путем вычисления. Численное интерполирование. Численные действия, производимые для определения постоянных A, B, \dots в уравнении $y = \varphi(x, A, B, \dots)$, основываются на следующем рассуждении.

Допустим, что вид функции φ нам известен хотя бы в качестве пробного. Если n парных значений x, y получены экспериментально, то путем введения их в упомянутую функцию получаем n независимых уравнений, в которых $x_1, y_1; x_2, y_2$ играют роль известных коэффициентов, а A, B, C, \dots — роль подлежащих определению неизвестных. Если надо определить m неизвестных, достаточно m уравнений, остальные $n - m$ излишни. Чтобы получить вероятнейшие значения A, B, \dots , составляют все возможные комбинации по m уравнений из общего их числа n и полу-

чают $\frac{n \cdot (n-1) \dots (n+1-m)}{1 \cdot 2 \dots m}$ значений для A, B, C, \dots Из последних, сообразаясь с вероятными ошибками и весом x , согласно стр. 6 и 19, исчисляются средние значения A, B, \dots

Легко видеть и без вычислений, что комбинации из близко стоящих одно около другого парных значений должны иметь меньший вес, чем комбинации далеко отстоящих одно от другого. Поэтому часто рекомендуется близко стоящие пары измерений соединять путем интерполяции в одно парное значение x и y и тем уменьшать число уравнений.

В тех случаях, когда вид функции φ взят лишь в качестве пробного, или когда речь идет об экспериментальном испытании теоретически предполагаемого соотношения φ , целесообразнее действовать иначе. Если, например,

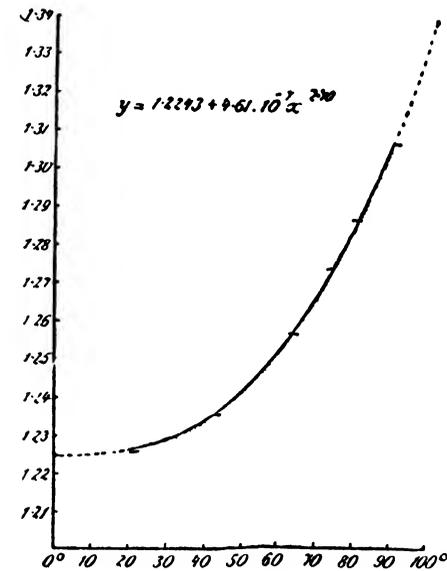


Рис. 10. Ряд точек, совмещенных с параболой высшего порядка, согласно способу 5.

надо определить 3 постоянных ($m = 3$), можно пользоваться для вычисления парными значениями 1, 2, 3; 2, 3, 4; 3, 4, 5 и т. д. Если таким путем найденные значения A, B и C неправильно колеблются вокруг среднего значения, то можно применить предполагаемое соотношение в пределах ошибок опыта. Если получается «ход» конечных результатов, то это показывает, что предполагаемый вид φ нельзя считать вполне подходящим.

Влияние одной или нескольких постоянных на y часто бывает гораздо меньше, чем всех остальных. Поэтому часто бывает достаточным сначала заменить эти мало влияющие постоянные легко находимыми приближенными значениями и затем проводить вычисление только над остальными.

Если приближенные значения постоянных известны, вычисление значительно упрощается. Изменяем постоянные в отдельности на малые величины и исследуем, прибавляется или убавляется сумма квадратов

отклонений (как это приведено на стр. 25). Эта сумма должна быть по возможности малой.

В некоторых случаях удается выразить постоянные замкнутыми формулами.

Вычисление постоянных в замкнутой форме. Линейная зависимость.

Принятое соотношение имеет вид $y = A + Bx$, т. е. представляет собой прямую линию. Наиболее вероятная прямая проходит, — если нет других указаний, — через «центр тяжести» всех n одинаково приемлемых точек. Координаты центра тяжести есть средние значения всех x и y , т. е.

$$\xi = \frac{\sum x}{n} \quad \text{и} \quad \eta = \frac{\sum y}{n}.$$

Очень целесообразно ввести новые координаты X и Y , начало которых лежит в центре тяжести: $X = x - \xi$, $Y = y - \eta$; само собою разумеется, что $Y = BX$.

Ч и с л е н н ы й п р и м е р. Пусть экспериментально найдены $n (= 10)$ пар значений (x, y) : (1,3 2,3); (2,2 2,9); (3,0 3,0); (4,0 2,6); (4,5 4,7); (5,4 5,6); (6,1 4,3); (6,7 7,0); (7,5 7,4); (8,3 6,2). Отсюда определяются координаты центра тяжести: $\xi = +4,9$ и $\eta = +4,6$; новые координаты, отнесенные к центру тяжести, $X = x - 4,9$ и $Y = y - 4,6$ имеют значения: (—3,6 —2,3); (—2,7 —1,7); (—1,9 —1,6); (—0,9 —2,0); (—0,4 +0,1); (+0,5 +1,0); (+1,2 —0,3); (+1,8 +2,4); (+2,6 +2,8); (+3,4 +1,6).

Далее для последующих расчетов вычисляем: $\sum XY = +34,85$; $\sum XX = 48,08$; $\sum YY = 32,00$ ¹. На рис. 11 нанесены значения x, y, X, Y и центр тяжести S .

На величину наклона B (т. е. на тангенс угла γ между прямой и осью X -ов) влияет относительная точность, с которой могут быть определены величины X и Y .

П е р в ы й с л у ч а й. Пусть на всем протяжении кривой величина X измерена со значительно (минимум в четыре раза) меньшей погрешностью, чем Y , при чем единицы измерения для X и Y — одинаковы. Тогда можно принять, что рассеяние точек около прямой зависит лишь

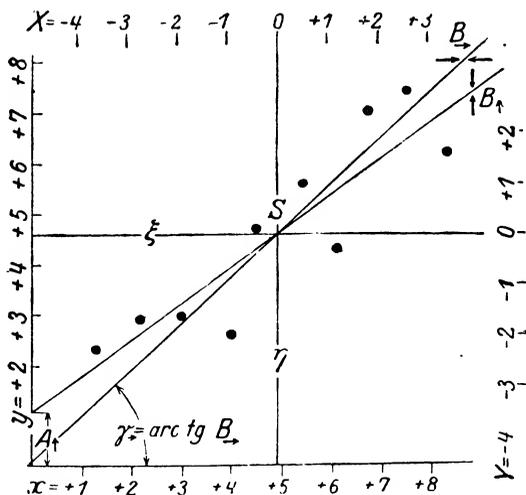


Рис. 11. Наиболее вероятная прямая проходит через „центр тяжести“ S скопления точек; ее направление и наклон B к оси абсцисс зависят от большей или меньшей точности значений X и Y . Представлены обе крайние прямые.

¹ Во избежание неясности пишут, по предложению Gauss'a, вместо $\sum X^2$ и $\sum Y^2$ — $\sum XX$ и $\sum YY$.

от неточности значений Y .¹ Приноравливание прямой, пересекающей центр тяжести, должно происходить в вертикальном направлении (ср. стр. 24).

Теория дает для этого случая вероятнейшее значение $\uparrow B$ для наклона $\uparrow B$ в уравнении $Y = \uparrow B \cdot X$ в виде:

$$\uparrow B = \frac{\sum XY}{\sum XX} \quad (\text{в числовом примере и на рис. 11: } \uparrow B = \frac{34,85}{48,08} = 0,725).$$

Второй случай. Пусть погрешность Y минимум в 4 раза меньше погрешности X . Приноравливание прямой происходит в горизонтальном направлении (ср. стр. 24), что приводит к следующим формулам:

$$\rightarrow B = \frac{\sum Y Y}{\sum Y X} = (\text{в численном примере и на рис. 11: } \rightarrow B = \frac{32,00}{48,08} = 0,919).$$

Третий общий случай. Если нельзя принять, что значения или X или V относительно безошибочны, то приноравливание происходит в каком-то промежуточном направлении в зависимости от отношения V средних ошибок $(m.f.)_y$ и $(m.f.)_x$ отдельных определений Y и X . Если допустить, что $V = \frac{(m.f.)_y}{(m.f.)_x}$ на всем протяжении кривой постоянно

и обозначить для краткости $L = \frac{\sum XY}{V^2 \sum XX - \sum Y Y}$, то B определяется по Н. S. Uhler'у, или как

$$B = \frac{\pm V \sqrt{1 + 4V^2 L^2} - 1}{2L}, \text{ или } B = V \operatorname{tg} U \text{ и } \operatorname{tg} 2U = 2VL.$$

Знак перед корнем, соответственно квадрант, выбирают так, чтобы B и $\sum XY$ имели одинаковые знаки.

Отношение ошибок V обычно известно лишь приблизительно, так как с изменением V значение B изменяется медленно. Вот численный пример такого изменения:

$$\begin{array}{cccccccc} V \approx & 1/10 & 1/4 & 1/2 & 1 & 2 & 4 & 10 \\ B \approx & 0,92 & 0,90 & 0,86 & 0,84 & 0,75 & 0,74 & 0,73 \end{array}$$

При $V = \infty$ или $V = 0$ вышеприведенные формулы переходят в «первый» или «второй» случай.

Средняя ошибка B и рассеяние. Если обозначить через n число пар значений измеряемой величины, то средняя ошибка B выразится формулой:

$$(M.F.)_B = \sqrt{\frac{B^2 - 2B \frac{\sum XY}{\sum XX} + \frac{\sum Y Y}{\sum XX}}{\frac{n(n-1)}{2} - 1}}$$

¹ Существование этого случая часто подразумевается молчаливо в теории вероятностей. Ср. об этом примеч. к § 3 у Kohlrausch'a, Lehrb. der prakt. Physik.

Чем больше рассеяние точек около прямой, тем больше средняя ошибка B . В численном примере средняя ошибка $\uparrow B = \pm 0,057$, $\bar{B} = \pm 0,063$. Поэтому B нужно писать не более, чем с двумя десятичными знаками.

Коэффициент корреляции и рассеяние. Чем меньше рассеяние точек около прямой как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении, тем больше сближаются крайние отношения $\uparrow B$ и \bar{B} . Отношение $\frac{\uparrow B}{\bar{B}}$ (которое всегда положительно и меньше единицы) или квадратный корень из него:

$$\pm \sqrt{\frac{\uparrow B}{\bar{B}}} = \frac{\sum XY}{\sqrt{\sum XX} \sqrt{\sum YY}} = Kkf,$$

может поэтому служить мерой взаимной зависимости («корреляции») обеих переменных X и Y , по смыслу противоположной рассеянию. Это соотношение, называемое «коэффициентом корреляции» (сокращенно Kkf) служит в особенности в медицинской, биологической и метеорологической статистике для определения, существует ли в пределах достаточно большого по объему материала наблюдений вообще и в какой степени («коэффициент корреляции») зависимость (в первую очередь — линейная) между двумя измеряемыми свойствами X и Y . Выражение « $Kkf = 0$ » означает, что X и Y друг от друга независимы, « $Kkf = \pm 1$ » — что между X и Y существует ясно выраженная однозначная зависимость,¹ в нашем численном примере $Kkf = + 0,89$.

Приближенное вычисление B и $(M.F.)_B$. Если вертикальное и горизонтальное рассеяние не очень велико ($|Kkf| > 0,7$) и число пар значений также не очень велико ($n < \frac{20}{1 - |Kkf|}$), то B может быть вычислено в пределах средней ошибки по следующей приближенной формуле

$$B = \sqrt{\frac{(\sum YY)^2 + 2V(\sum XY)}{(\sum XY)^2 + 2V(\sum XX)^2}}$$

Эта формула совпадает с точной формулой при значениях $V = 0$, $V = \infty$ и одном промежуточном значении.

Если о величине V ничего неизвестно, то проще всего определять B как среднее геометрическое крайних значений $\uparrow B$ и \bar{B} , т. е.

$$B \approx \sqrt{\frac{\sum YY}{\sum XX}}$$

¹ Подробности см. у F. B a u r, Korrelationsrechnung (Teubner) или у P. R i e b e s e l l, Biometrik und Variationsstatistik (Hdb. d. Biol. Arbeitsmethoden v. Abderhalden). Там же образцы «таблиц корреляции» для прерывно и непрерывно изменяющихся переменных. См. также книгу P. L o g e n z'a.

Интересующимся этими вопросами рекомендуется уяснить себе свойства величин $\uparrow B$, \bar{B} и Kkf путем вычисления этих величин для произвольных скоплений точек, в особенности для таких, которые распространяются преимущественно или в вертикальном или в горизонтальном направлении (т. е. у которых X и Y практически независимы).

и отсюда

$$(M.F.)_B \cong B \cdot 2 \sqrt{1 - \frac{\sum XY}{\sqrt{\sum XX} \sqrt{\sum YY}}} \cong B \cdot 2 \sqrt{\frac{1 - |Kkf|}{n(n-1) - 2}}$$

(в нашем численном примере $B = 0,82 \pm 7,1\%$).

Вычисление А. Константа A и ее средняя ошибка определяются по правилам аналитической геометрии из наклона B и координат ξ и η одной из точек, через которую должна проходить кривая (например, центр тяжести, если не поставлено никаких других условий).

Формула такова:

$$A \pm (M.F.)_A = [\eta - \xi B] \mp \xi (M.F.)_B.$$

Вычисление постоянной при квадратичной зависимости. $y = A + Bx + Cx^2$. Постоянные определяются в замкнутом виде только в том случае, если x определено значительно точнее, чем y . Для упрощения совольно запутанных расчетов опять-таки переносят начало координат

в центр тяжести всех n точек. Координаты центра тяжести $\xi = \frac{\sum x}{n}$ и $\eta = \frac{\sum y}{n}$, а новые координаты $X = x - \xi$, $Y = y - \eta$.

A , B и C определяются из следующих равенств первого порядка:

$$\left. \begin{aligned} -na - C \sum X^2 &= 0 \\ + \sum XY - \beta \sum X^2 - C \sum X^3 &= 0 \\ - \sum X^2 Y - \alpha \sum X^2 - \beta \sum X^3 - C \sum X^4 &= 0 \end{aligned} \right\} \text{откуда определяются } \alpha \text{ } \beta \text{ и } C$$

$$B = \beta - 2C\xi \quad A = \alpha + \eta_2 - \beta\xi + C\xi$$

Поправки. Обнаруженные систематические ошибки метода и аппарата устраняются путем внесения поправок.

Если мы будем считаться со всеми источниками распознанных систематических ошибок, то мы затратим много времени и труда, и только тогда будет целесообразно обращать внимание на все ошибки, когда мы стремимся к большой точности. С другой стороны, упущение важнейших поправок может повести к отклонениям в результате, которые превысят случайные ошибки последнего, т. е. нарушат точность, которой мы добиваемся. Поэтому вообще надо вносить все те поправки, влияние которых на результат (согл. стр. 12) равно или больше $\frac{1}{5}$ случайной ошибки. Относительно отыскания и исключения систематической ошибки в данном методе уже многое было сказано на стр. 12, 13 и 20. В особенности часто мы будем применять упомянутые на стр. 17 и 18 способы для того, чтобы уменьшить при помощи параллельных опытов влияние неизвестных ошибок на хорошо известные и определимые объекты; об этом мы еще будем говорить при описании отдельных способов измерения. В таких случаях методы измерения представляют собою „дифференциальные“ или „относительные“ методы.

Способ, которым можно установить ошибки делений измерительного инструмента («поверка» или «калибрование»), в общем состоит в том, что объект, в неизменяемости которого по отношению к измеряемой величине мы уверены (или изменяемость которого мы точно знаем), измеряется на различных местах делений прибора; по отклонениям этих различных измерений одно от другого мы узнаем величину ошибки.

Систематический план исследования поправок для каждого случая различен; при этом наша задача состоит в том, чтобы при минимальной затрате труда достичь максимальной точности.

Когда величина измерения достигается путем комбинирования отдельных частей инструмента (разновесы, магазин сопротивления и т. п.), тогда речь идет об ограниченном количестве поправок, а именно — равном количеству имеющихся частей. В этом случае план должен быть намечен таким образом, чтобы достичь стольких независимых уравнений между частями прибора (именно $n - 1$, если n равно количеству частей), сколько требуется для получения соотношения между этими частями. Если не дано никакого соотношения (напр., нормальной единицы), то берут любую часть, или же сумму всех частей, равную номинальному значению, и тогда вычисляют истинное значение каждой отдельной части посредством экспериментальных определений; разность — истинное значение минус номинальное значение — дает тогда поправку части, т. е. величину, которая должна быть прибавлена к номинальному значению чтобы получилось истинное значение. Если нормальная единица дана, то путем дальнейшего опыта устанавливают соотношение между ней и номинально равной частью прибора и тогда переходят к остальному вычислению.

Если не представляется возможности составить величину измерения из частей, то надо на приборе сделать деления, и именно так, чтобы деления эти (за исключением некоторых особых случаев) находились на одинаковом расстоянии одно от другого. Тогда можно произвести поправку не каждого интервала в отдельности, а соединить возможно большее количество интервалов (10, 50, 100) в одну единицу и аналогичным путем получить для последней поправку.

Дальнейший образ действий основывается на предположении, что ошибки медленно и постоянно изменяются. Поэтому, если мы определяем для известного количества делений шкалы ошибку, т. е. отклонение от истинного значения, то мы вправе определить на-глаз ошибки для промежуточных точек, предполагая, что эти ошибки постоянно приближаются к уже измеренным, — т. е. интерполировать их. Эта предположение в каждом отдельном случае должна быть проверена.

В зависимости от относительной ошибки мы должны проводить интерполяцию более или менее обстоятельно. Если отклонения очень малы и очень регулярны, то можно допустить, что между исследуемыми точками ошибка будет изменяться пропорционально. Если в точке a ошибка равна α , и в точке d равна β , то для промежуточной точки c имеем ошибку γ , при чем мы ищем между α и β значение, расстояния которого от α и β пропорциональны расстояниям точки c от a и b . Таким образом, если термометр при 10° дает ошибку $+0,23$ и при 20° — ошибку $+0,11$, то при 13° ошибка будет $+0,19$.

В тех случаях, когда ошибка более значительна, или должна быть выражена точнее, такое простое вычисление пропорций мы должны за-

менить более вероятным допущением, состоящим в том, что мы отыскиваем функцию, которая заключает в себе ошибки и допускает вычисление промежуточных значений. Здесь наиболее целесообразно, не производя расчета, изобразить эту функцию графически и из чертежа взять интерполированные значения.

Часто делается возражение, что этот способ произволен. Но так же произвольны и другие допущения при численной интерполяции (без которых вообще невозможна никакая интерполяция), как, например, допущение, что три последовательные точки лежат на одной прямой; способ же черчения очень удобен благодаря своей быстроте и наглядности.

Пользование поправками. Если мы установили поправки к делениям шкалы, то к каждому отсчету на этой последней мы должны прибавлять значение поправки данной точки, при чем обращаем внимание на знак. Последний мы выбираем так, чтобы при прибавлении поправки к отсчету на приборе получалось верное значение. Если отсчитанные расстояния, например, меньше истинных, то поправка считается положительной, и наоборот.

Если поправки имеют малые значения, то лучше всего их отметить непосредственно рядом с делениями на соответствующих точках шкалы. В других случаях их заносят на полоске бумаги или тонкого картона, которую прилаживают рядом с прибором таким образом, чтобы около каждой точки находилась соответствующая поправка. Так, напр., если мы делаем поправки на бюретке, мы кладем ее на стол, рядом с ней кладем полоску плотной бумаги шириной в 2 см и длиной, равной длине бюретки, и против каждой черточки, указывающей кубические сантиметры, пишем на бумаге поправку. Когда бюретка находится в употреблении, мы вешаем такую полоску рядом с бюреткой, придав ей правильное положение, и после внесения поправки каждый отсчет записываем прямо в исправленном виде. Если мы хотим предотвратить возможные быть промахи, то для верности мы можем записать непосредственный отсчет и тут же исправленное значение: тогда мы получаем возможность сделать в дальнейшем проверку. Мы рекомендуем выполнять эту предосторожность при особо важных измерениях, при текущей же работе без нее можно обойтись.

Если необходимо применить при поправках большую тщательность, то записывают непосредственные отсчеты и ведут вычисление поправок лучше всего с помощью кривой.

Множественные поправки. Если на шкале прибора имеется нулевая точка, которая впрочем произвольна (как, например, на масштабе или на круговой шкале), то ошибку этой точки мы полагаем равной нулю и все отклонения относим к этому допущению. Наоборот, в некоторых случаях, как, напр., на термометрах, начальная и конечная точки должны быть определены иным путем. Обычно проведение поправок распадается тогда на две части. Сначала определяют ошибки делений по отношению к нулевой точке и затем абсолютную ошибку последней; ошибка эта прибавляется к прежде найденным ошибкам, при чем принимается во внимание знак.

В других случаях, наоборот, произвольна нулевая точка, а конечная определяется иным путем. Тогда ко всем промежуточным поправкам прибавляются значения, которые увеличиваются пропорционально расстоянию их от нулевой точки, и они представляют собой соответствующие дробные части окончательной поправки.

Наконец, если надо сделать еще особые поправки и начальной и конечной точек, то это дополнение должно быть произведено над обеими точками одновременно, т. е. к каждому значению должна быть прибавлена поправка нулевой точки плюс часть разности между поправками начальной и конечной точек, пропорциональная расстоянию от нуля.

При графической интерполяции кривой поправок эти дополнения изображаются как изменения оси абсцисс. В первом случае она переносится на некоторое расстояние параллельно самой себе (рис. 12), во втором—повертывается вокруг начальной точки так, что ее конечная точка совпадает с соответствующим значением (рис. 13), в третьем случае—переносится и поворачивается одновременно (рис. 14).

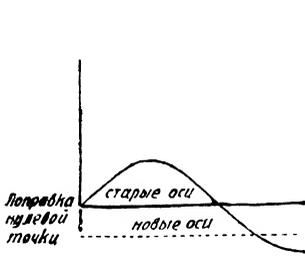


Рис. 12. Кривая поправок (поправка нулевой точки).

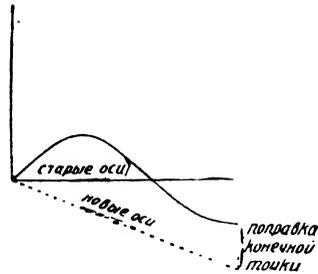


Рис. 13. Кривая поправок (поправка конечной точки).

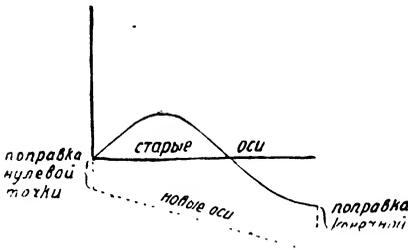


Рис. 14. Кривая поправок (поправки нулевой и конечной точек).

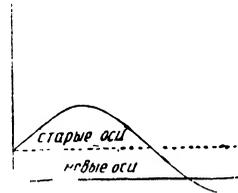


Рис. 15. Сложение поправок промежуточной и нулевой точек.

Так как отсчет поправки новых осей абсцисс неудобен, так как надо составлять сумму из двух отдельных отсчитанных участков, то будет гораздо целесообразнее сначала определить новую ось абсцисс и тогда уж нанести относящуюся к последней ошибку; затем отсчитываются от обыкновенной нулевой оси окончательные поправки. Рис. 12, 13 и 14 принимают тогда вид рис. 15, 16 и 17.

Этим заканчивают раз навсегда суммирование обеих групп поправок.

Правила для численных расчетов.¹ В общем вычисления должны производиться над числами, имеющими один лишний знак против требуемого точно измерений. При сложении и вычитании руковод-

¹ Относительно приемов при цифровых вычислениях см. небольшой труд F. Rogel, Das Rechnen mit Vorteil, и A. Witting, Abgekürztes Rechnen. J. B o j k o, Lehrbuch der Rechenvorteile (все изд. Teubner'a, Leipzig).

ствуются абсолютными значениями, при умножении и делении — относительными. При этом ошибка результата определяется наибольшей ошибкой слагаемых или множителей. Если, например, надо сложить две величины, из которых одна равна 205,3 мл, другая равна 0,2869 мл, то мы не можем вычислять сумму таким образом:

$$\begin{array}{r} 205,3 \\ 0,2869 \\ \hline 205,5869 \end{array}$$

но для возможных дальнейших вычислений мы должны взять только 205,59, или написать в результате 205,6, если этих вычислений не будет.

Число знаков в экспериментальном результате должно всегда одновременно указывать предел точности таким образом, что предпоследний знак является точным, а последний неточным. Только при работе, требующей дальнейших вычислений и большей тщательности, прибавляют еще один знак; но в конечном результате снова отбрасывают несколько цифр, как было указано (ср. стр. 34 и 12), округляя число.

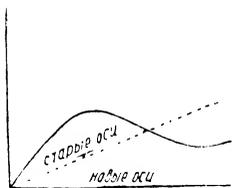


Рис. 16. Сложение поправок промежуточной и конечной точек.

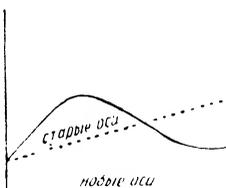


Рис. 17. Суммирование всех поправок.

Казалось бы, несколько затруднительно отбрасывать последний знак, если он равен 5. При сложных вычислениях хорошо следовать постоянно какому-нибудь одному определенному правилу: или округлять число, всегда увеличивая его (1,5; 2,5... округл. 2; 3...) или округлять до

целых чисел таким образом: 1,5 и 2,5... округляются в 2; 3,5 и 4,5... округляются в 4 и т. д.

При умножении и делении мы также не получим большей относительной точности, чем это соответствует наименее точному множителю. Поэтому было бы заблуждением производить умножение полностью, обычным способом, когда нам может пригодиться только самое большое половина цифр произведения. Например, найдено, что радиус r круга равен 3,25 см, таким образом окружность равна $2r\pi$ или $2 \times 3,25 \times 3,14159$. Из этих множителей 2 и 3,14159 свободны от ошибок, так как они являются абсолютными численными коэффициентами; 3,25, согласно указанному правилу, будет иметь ошибку в несколько единиц последнего знака. Следовательно, произведение трех чисел будет точным до нескольких единиц третьей значащей цифры, и все последующие цифры являются излишними. Таким образом, вместо того, чтобы вычислить произведение 20,420335, мы возьмем $\pi = 3,14$ и получим в результате вычисления 20,4; все дальнейшее — лишне. Только при необходимости в дальнейших вычислениях, как уже было упомянуто, мы прибавим еще одну цифру : 20,42.

При применении логарифмов это правило вычисления выполняется само собою, так как у логарифма мы берем на один знак больше, чем содержит значащих цифр наименее точное число. Если же мы умножаем обычным способом, то получаем слишком много цифр, излишних вычисле-

ний которых можно избежать путем сокращенного умножения. То же относится и к делению.

Если, например, на шкале гальванометра мы имеем отклонение, равное 235,6 мм, и знаем, что каждый вольт дает отклонение в 184,3 мм, то электродвижущую силу мы можем исчислять четырьмя значащими цифрами. В данном случае деление проводится следующим образом:

	Обычное вычисление
235,6 184,3 = 1,278	235,6 184,3 = 1,278
<u>184,3</u>	<u>184,3</u>
51,3	5130
<u>36,9</u>	<u>3686</u>
14,4	<u>14440</u>
<u>12,9</u>	<u>12901</u>
1,5	15300
	<u>14744</u>
	646

при чем мы при каждом отдельном частичном делении отбрасываем от делителя одну цифру, округляя в каждом произведении последнюю цифру справа по вычисленному в уме последующему значению.

Таким же образом производится умножение, при чем берутся цифры множителя слева направо, а не наоборот, как это обычно делается. Пример делает излишним всякое дальнейшее объяснение:

	Обычное вычисление
28,341	28,341
<u>552,69</u>	<u>552,69</u>
14170,5	14170,5
<u>1417,1</u>	<u>1417,05</u>
56,7	56,682
<u>17,0</u>	<u>17,0046</u>
2,5	2,55069
<u>15663,8</u>	<u>15663,78729</u>

Необходимо настоятельно рекомендовать выработать привычку пользоваться данным способом вычисления. Обычный способ в данных случаях должен быть отмечен как ненаучный.

При определении количества значащих цифр надо обращать внимание на исходные начальные цифры. Произведение должно содержать столько же значащих цифр, сколько их имеет наименее точно определенный множитель, с оговоркой, что число, содержащее n цифр, из которых первая (слева) 5 или больше 5, считают содержащим цифр на единицу больше, т. е. $n + 1$ цифр. Ясно, что все предыдущее относится и к окончательному результату.

[Если, например, мы должны умножить $9,3 \times 1,45$, то мы не должны писать результат двумя цифрами, а напишем тремя: 13,5.

Так как если бы ошибка в числе 9,3 равнялась, например, единице, то путем сокращения произведения полного значения 13,485 до 13 полу-

чилась бы гораздо большая ошибка результата, — а именно в 3,7% вместо первоначальной в 0,11%. Поэтому к правилу об удержании наименьшего количества значащих цифр надо добавить условие, что двухзначные числа, в которых первая цифра 5 или больше, должны рассматриваться как трехзначные и т. д. То же самое действительно для результата]. *Прим. ред.*

Напр., при умножении $0,92 \times 8,315$ мы получаем как окончательный результат 7,6; для дальнейших вычислений произведение будет равно 7,65; $8,6 \times 0,543 = 4,67$ и соответственно 4,670.

Нули перед цифровым значением в десятичных дробях не считаются значащими цифрами: так 0,000038 имеет только две значащих цифры. И наоборот, на конце числа нули должны быть сохранены, если они получаются при вычислении или измерении; число 3,200 указывает, что значение определено с точностью до нескольких тысячных долей, в то время как 3,2 означает, что ошибка может составлять несколько десятых.

Как известно, при сокращенном вычислении начинающий часто грешит в степенях десяти, т. е. в расставлении запятых. Если разложить каждое число на 10 в определенной степени и на число, заключенное между 1 и 9,99..., то можно легко избежать этой ошибки.

Приближенные вычисления. Для быстрых вычислений часто может быть полезным следующее правило: если имеем величины α и β , которые значительно меньше единицы, то будет:

$$(1 \pm \alpha)^m (1 \pm \beta)^n \cong 1 \pm m\alpha \pm n\beta.$$

Чем меньше α и β , тем точнее это правило.

Некоторые часто встречающиеся специальные случаи, приводимые далее, дают результат, не отклоняющийся от истинного более чем на 7%, если (α) и (β) меньше 0,2.

$$(1 \pm \alpha)^2 \cong 1 \pm 2\alpha \sqrt{1 \pm \alpha} \cong 1 \pm \frac{1}{2} \alpha \frac{1}{1 - \alpha} = 1 \mp \alpha$$

$$(1 \pm \alpha)(1 \pm \beta) \cong 1 \pm \alpha \pm \beta \frac{1}{(1 \pm \alpha)(1 \pm \beta)} \cong 1 \mp \alpha \mp \beta$$

$$\frac{1 \pm \alpha}{1 \pm \beta} \cong 1 \pm \alpha \mp \beta \sqrt{\frac{1 \pm \alpha}{1 \pm \beta}} = 1 \pm \frac{\alpha}{2} \pm \frac{\beta}{2}$$

$$(A \pm a)(B \pm b) \cong A \cdot B \cdot \left(1 \mp \frac{a}{A} \pm \frac{b}{B}\right)$$

$$\frac{A \pm a}{B \pm b} \cong \frac{A}{B} \left(1 \pm \frac{a}{A} \mp \frac{b}{B}\right)$$

(для $|a| < 0,2|A|$ и $|b| < 0,2|B|$)

$$\ln Z \cong 2 \frac{Z-1}{Z+1} \quad \log_{10} Z \cong 0,9 \frac{Z-1}{Z+1}$$

(для Z между 0,5 и 2)

$$\log_{10}(1 + \alpha) \cong 0,4\alpha \quad \log_{10}(1 - \alpha) \cong -0,5\alpha$$

($\alpha =$ от 0 до 25) ($\alpha =$ от 0 до 0,3)

$$10^{+\alpha} \cong 1 + 3\alpha \quad 10^{-\alpha} \cong 1 - 2\alpha$$

($\alpha =$ от 0 до 0,25) ($\alpha =$ от 0 до 0,2)

Подобные приближительные вычисления часто встречаются при вычислении поправок. Мы легко можем увидеть, что поправки поправок в общем заметного влияния на результат не оказывают.

Отсюда следует, что $1 \pm \alpha (1 \pm \beta) \cong 1 \pm \alpha$.

Эти правила можно также часто применять с пользой для быстрого приближенного умножения и деления других чисел, если данные числа сначала округлить и затем разложить на целое кратное 10-ти и остаток, который мы выразим в дробной части (лучше всего в процентах от числа).

Оба числовых примера на стр. 41 можно было бы решить, напр., по следующей схеме:

$$\frac{235,6}{184,3} \cong \frac{236}{184} \cong \frac{200}{200} \frac{(+18\%)}{(-8\%)} \cong 1 (+26\%) \cong 1,26$$

или также:

$$\frac{236}{184} \cong \frac{236}{184} \frac{(+8\%)}{(+8\%)} \cong \frac{255}{200} \cong 1,27$$

$$28,341 \times 552,69 \cong 28,3 \times 553 \cong 30 (-6\%) \times 500 (+11\%) \cong 15000 (+5\%) \cong 15750$$

или

$$28,3 \times 553 \cong (28,3 + 6\%) \times (553 - 6\%) \cong 30 \times 520 \cong 15600.$$

Далее нужно запомнить, что

		5		
	умножение	на 25		
	деление	на 125	соответствует	
		33		
				10
делению	на 4		умножению	на 100
умнож.	на 8	и одновременному	делению	на 1000
	3			100

Логарифмические вычисления в уме часто приносят большую пользу. Следует запомнить округленные числа, соответствующие первым десяти однозначным логарифмам:

log = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
число \cong 1	1,25	1,6	2,0	2,5	3,2	4,0	5,0	6,4	8,0

Изредка прибегая к интерполированию, можно производить таким образом довольно сложные вычисления с достаточной точностью.

Таблицы логарифмов. Умножение и деление являются беспрерывно повторяющейся работой, быстрое и удобное выполнение которой представляется делом в достаточной степени важным.

Как первое и общеизвестное пособие мы предлагаем здесь таблицы логарифмов, из которых мы пользуемся, смотря по точности значений, четырех - до семизначных. Почти для всех случаев достаточно бывает четырехзначных логарифмов, и если с самого начала привыкнуть производить с ними вычисления в уме, то вряд ли найдется более полезное пособие, так как вся таблица занимает только две страницы и может быть окинута одним взглядом.

Если надо умножить несколько чисел на один и тот же множитель, то целесообразно написать на кусочке бумаги логарифм этого постоянного множителя и положить его в таблицу над логарифмом переменного мно-

жителя, после чего легко произвести сложение обоих чисел в уме. При делении такого рода удобнее заменить вычитание прибавлением дополнения до 10 логарифма постоянного делителя его. Во время вычисления над логарифмами не обращают внимания на характеристику, а вычисляют только мантиссы; при этом привыкают проверять результат посредством отдельного вычисления в уме в округленных числах, которыми определяют место запятой.

[Наряду с общеизвестными таблицами логарифмов Küster'a] (изд. Химтехиздата), укажем, как на наиболее подходящие для нашей цели, Quincke-Köster'a,¹ далее очень сжатые и в то же время точные «скачущие» логарифмы Brauer'a (Karlsruhe, 1901). Наконец удобные и также при большой точности очень сжатые, к сожалению, мало распространенные «графические» логарифмы, составленные Tiebu (Вена, 1897), в которых мы совершенно избегаем утомительных вычислений над пропорциональными частями]. *Прим. ред.*

Кому приходится много работать над вычислениями функций углов, тому полезны логарифмы с десятичным делением градусной дуги. (Пятизначные Bremiker-Kallius'a, с дополнением Rohr'a, Berlin, Weidmannsche Buchhandlung; четырехзначные Brunn'a, Münster in Westf., Aschendorf's Buchhandlung).

Логарифмическая счетная линейка. В высшей степени удобно также пользование логарифмами в форме счетной линейки. Теперь можно найти в продаже счетные линейки для технического употребления, вполне удовлетворительные по своей точности для применения в нашей области, так как они при длине в 25 см при некотором навыке дают точность до $\pm 1\%$ в случае, если речь идет об однократном умножении или делении. На общепотребительных счетных линейках имеются как две шкалы, длину по 12,5 см, одна за другую, так и самостоятельная шкала длиной в 25 см. При помощи почти всегда имеющегося на линейке бегуна можно с легкостью возводить в степень и извлекать корень. В случае, если при сохранении тех же размеров желательна большая точность (до $0,4^0/_{\infty}$), и дело идет о делении и умножении, то употребляют одношкальную линейку Frank'a, длина шкалы которой равна 50 см. Того же самого можно достичь при употреблении линеек A. Nestler'a длиной в 50 см, которые однако, значительно дороже, к тому же сейчас их трудно достать; кроме того они скорее коробятся, чем нормальные линейки в 27,5 см длиной.

При покупке линейки нужно проверить доброкачественность ее, произведя несколько простых умножений, делений, возвышений в степень, проверив подвижность движка и бегуна, отсутствие параллакса и правильное направление черты на бегуне.

Надо полагать, что принцип логарифмической счетной линейки известен.² К тому же к каждой линейке прилагается способ употребления, в виду этого можно отказаться от всякого описания такового.

¹ Изд. Köster, Heidelberg. Чтобы избежать двухзначных пропорциональных частей, пользуемся для мантисс от 1 до 4 таблицами антилогарифмов, в остальных случаях—таблицей логарифмов. (*Ред.*).

² Ср. Hammer, Der logarithmische Rechenschieber (Nestler, Lahr i. B.) 3. Aufl. 1904; или J. E. Mayer, Das Rechnen in der Technik (Götschen № 405); A. Rohrbach, Theorie u. Praxis des Rechenstabes (Teubner); P. Lücke, Einführung in die Nomographie (Teubner); R. Neuenhoff, Praktische Mathematik, Bd. I, 56 (Teubner) и др.

Другие формы логарифмической линейки. С целью съэкономить место или достичь большей точности логарифмической шкале придают разнообразные формы. Для нашей цели годятся только две конструкции: первая — это металлический счетный диск, формата карманных часов [Boucher' или же Renaud-Tachet. *Ред.*]; он очень удобен, но недостаточно точен (приблиз. до 0,5%; вторая — счетная таблица, менее удобная, но значительно более точная, чем обыкновенные счетные диски. Чтобы понять принцип логарифмической счетной таблицы, надо себе представить обе части логарифмической линейки разделенными на несколько равных кусков и разложенными в виде горизонтальной или вертикальной решетки один над другим или рядом так, чтобы части обеих логарифмических шкал передвигались одновременно. Этим путем мы достигаем той выгоды, что длину прибора можно уменьшить пропорционально при сравнительно небольшом увеличении в ширину.

Из различных форм логарифмических счетных таблиц (J. Billeter; Scherer, в Kassel'e), кажется, только одна таблица размером $10 \times 15 \text{ см}^2$ Præll'я (длина шкалы 100 см) существует еще в продаже.

Остальные формы — счетные колеса, счетные диски из картона с частями в виде спиралей — или громоздки, или недостаточно неизменяемы, или же очень дороги.¹

Цифровые счетные таблицы. Кроме логарифмов в их различных видах, для наших целей (специально для слабых математиков) применимы счетные таблицы. Они состоят из методически расположенных произведений всех двух- или трехзначных чисел. Наряду с несколько неудобными таблицами Crell'я, содержащими произведения всех от одно- до трехзначных чисел, следует назвать более удобную, но менее полную таблицу Н. Zim m e g m a n n'а, содержащую произведения всех трехзначных чисел с множителями 2 — 99 на 200 страницах большого формата. То же достигнуто в таблице L. Zimmermann'а на 21 странице малого формата, при пользовании которой, конечно, приходится иногда сложение делать в уме. Аналогичным путем этот же автор дает на 200 страницах произведения всех чисел от одного до четырех знаков с множителями 2 — 99. Безошибочность таблиц Crell'я и Н. Zimmermann'а не подлежит сомнению. Повидимому тоже верны таблицы L. Zimmermann'а и Henselin'а (Gebr. Wichmann).

Счетные машины для четырех действий² применяются только при сложных расчетах с многозначными числами. В нашей области, где точность до $0,1^0/_{00}$ можно считать редкостью, преимущество их не так выступает, как в других областях вычислительной техники.³ Поэтому о них будет сказано лишь вкратце. В Лейпцигском институте оправдал себя (устаревший) арифмометр Burkhardt'а.

¹ E. H a m m e r, Der logarithmische Rechenschieber (1904), 1. с. стр. 1 и 5 — 9; E. H a m m e r, Zeitschr. f. Instr. 20, 325 (1900), 21, 55 (1901); R. A b e g g, Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, Nov. (1902). О весьма точно работающем счетном валике см. D a e m e n S c h m i d'а в Oerlinkon'e; ср. H a m m e r, Zeitschr. f. Instr.: 30, 52, (1910). Д. А. Ананов. Логарифмическая линейка, 1933 г.

² Ср., напр., J. E. M a y e r, Das Rechnen in der Technik (Götschen, N. 405); L e n z, Die Rechenmaschine und das Maschinenrechnen (Teubner). A. G a l l e, Die mathematischen Instrumente (Teubner).

³ Ими выгодно пользоваться вместе с вспомогательными таблицами. См. напр., O. L o h s e, Tafeln für numerisches Rechnen mit Maschinen (Leipzig 1909, W. Engelmann).

Из изготавливаемых сейчас можем по собственному опыту назвать арифмометр «Archimedes» (Archimedesrechenmaschinenfabrik, Glashütte i. S. и несколько более дешевый «Brunsviga», изготовл. Grimme, Natalis) и С° в Braunschweig'e. [Подробно изложено об арифмометрах и счетных линейках у Weitbrecht'a, Handb. der Vermessungskunde, Bd. 1, и у d'Ocagne, Le calcul simplifié par les procedés mecaniques et graphiques (Paris, Gautier - Villars)]. *Прим. пер.*

Машины для сложения имеют наибольшее значение для наших целей. Они особенно ценны при большом количестве слагаемых (определение средних значений, отыскание средних, вычисление погрешностей). Они с большим успехом заменяют дорогую счетную машину, если к ним присоединить еще таблицу логарифмов, логарифмическую или числовую счетные таблицы. Кроме общепотребительных бухгалтерских «счетов» можно упомянуть машины: «Comptator» (H. Sabelny, Dresden), «Sun» (Seidel & Naumann, Dresden), обе 9 — 13-значные.

Вычитание на них можно производить только путем прибавления дополнения.

Из других, имеющих в продаже, «карманных» машин для сложения можем похвалить, по личному опыту, лишь одну машину для сложения и вычитания «Perplex», девятизначную, размером $8 \times 13 \times 0,5$ см. После небольшой практики и при некотором внимании на этой машине можно работать с большим удобством, при чем можно производить не посредственно вычитание попеременно со сложением, не прибегая к искусственным приемам. При большом количестве слагаемых рекомендуется разбить их на группы и проверять результат сложением по группам.

Из других счетных машин¹ для наших целей пригодны «планиметры», в особенности «полярные планиметры», позволяющие графически интегрировать путем непосредственного определения площади замкнутой фигуры.²

Еще более разносторонними, но значительно более дорогими являются «интеграфы» (Cograf), перо которых непрерывно вычерчивает кривую интеграла $z = \int_0^x y dx$, когда указательный шрифт обводится по основной кривой $y = \varphi(x)$.

Графические счетные таблицы (номограммы, абаки) служат почти исключительно для решения аналитических уравнений графо-механическим путем. Номограммы представляют комбинацию «шкал», снабженных ц.фрамами, однократно или многократно, равномерно или неравномерно разделенных прямых или кривых линий, расположенных параллельно или наклонно друг к другу. Эти шкалы расположены и разделены таким образом, чтобы можно было по возможности легко производить отсчеты простейшими графо-механическими приемами (проведением пря-

¹ A. Galle, l. c.; W. Dыck, Katalog mathematischer und mathematisch-physikalischer Modelle, Apparate und Instrumente 1892, вместе с дополнением 1893 (München, Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn. Herausgegeben von der Deutschen Mathematiker-Vereinigung). Описание многих интересных математических машин.

² Ср., напр., B. D. Wehage, Z. Instr. 49, 425 и 477 (1929). Применение планиметра для вычисления кратных интегралов и интегрирования частных дифференциальных уравн

мых, параллельным перемещением прямых или пучков их, взаимным перемещением шкал и т. п.).

На рис. 18, 19 и 20 приведено в качестве примера взаимоотношение трех переменных P , V , t газового закона $\frac{PV}{273+t} = \text{const.}$ и зависимость между давлением и температурой насыщенного водяного пара на трех схематических номограммах. На всех трех номограммах указано нормальное состояние ($P = 760$ мм ртутн, $t = 0^\circ$,

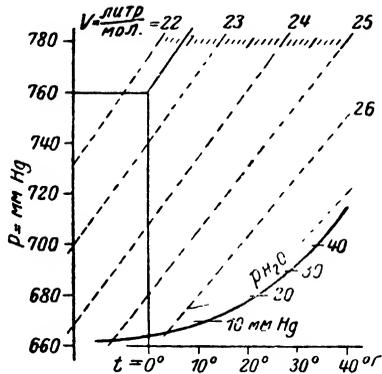


Рис. 18.

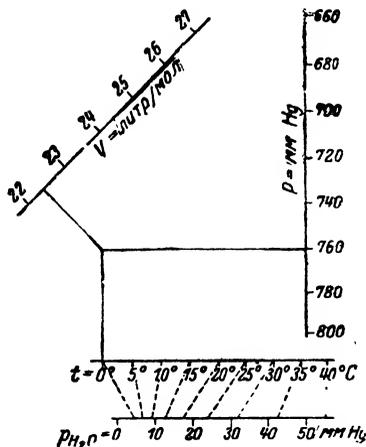


Рис. 19.

$V = 22,4$ литр/моль). На рис. 18 P и t нанесены на обыкновенных прямоугольных координатах. Углы между прямыми V и осями координат на рис. 18 неодинаковы, тогда как на рис. 19 при логарифмических треугольных координатах, они оказываются одинаковыми. Наконец, на рис. 20 представлены параллельные шкалы. Возможны также другие способы изображения. Нет резкой границы между изображением в прямоугольных и полярных координатах и изображением в виде номограммы; и логарифмическая линейка с ее различными видоизменениями относится к графическим счетным таблицам.

Хотя известны многочисленные примеры и общие правила построения номограмм, но вычисление и вычерчивание во всех отношениях наилучшей и для данного частного случая наиболее подходящей таблицы требует иногда очень много времени, знаний и сообразительности. Поэтому имеет смысл затрачивать силы и энергию только в том случае, если: 1) данная вычислительная операция будет повторяться очень часто, 2) точность таблицы будет достаточной, несмотря на деформацию бумаги и неизбежные погрешности в вычерчивании, 3) ход решения численным путем, даже при применении остальных

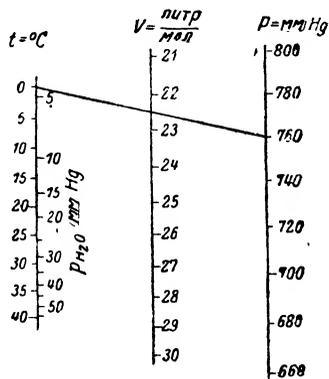


Рис. 20.

вспомогательных счетных приспособлений, будет отнимать много времени. Наоборот, применение простых графических счетных таблиц для вспомогательных расчетов часто очень полезно.

Для ознакомления с номографией можно рекомендовать: P. L u c k e y, Nomographie (Teubner); Fr. S c h i l l i n g, Die Nomographie von M. d'Ocagne (Teubner); M. v. P i r a n i, Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik (Sammlung Göschen № 728); для сложных номограмм со многими переменными: B. M. K o n o r s k i, Die Grundlagen der Nomographie (Springer). P. W e r k m e i s t e r, Das Entwerfen graphischer Tafeln (Springer). Очень демонстративны многочисленные химико-аналитические и химико-технические примеры из серии статей O. L i e s c h e, Chem. Fabrik (1929); вышли в отдельном издании (изд. Chemie). Ср. также: Сборник номограмм (изд. Гостеоретиздата, 1933); Б е р л ь - Л у н г е. Справочник по основной хим. промышленности. т. II. Номографические таблицы. Под ред. А. Ф. А с т а ф ь е в а (изд. Лен. Отд. Госхимтехиздата, 1932).

Глава 2

Измерение длин

Предварительные сведения. Все измерительные инструменты снабжены оптическими приспособлениями для отсчета, что вызывает необходимость в применении линейных шкал. В некоторых случаях, например, у весов, эти деления наносятся на небольшом промежутке, так как большая часть измерений относится к счету разновесок; в большинстве же случаев речь идет о более длинных шкалах с большим числом делений. Отсчет углов на делениях круга в конечном счете является сравнением линейных отрезков именно дуг, соответствующих измеряемым углам.

Поэтому с вопросом об изготовлении, проверке и отсчетах делений приходится постоянно сталкиваться в метрологических науках; с этими вопросами необходимо совершенно освоиться для того, чтобы с успехом производить количественные определения.

В качестве эталона длины в науке принят в настоящее время метр, определяемый как расстояние между крайними штрихами платино-иридиевого стержня, хранящегося в Севре около Парижа; копии (вторичные эталоны) этого прототипа находятся в распоряжении большинства культурных стран. [Продажные масштабы могут быть сравнены с нормальным метром в Всесоюзном институте метрологии и стандартизации. *Ред.*].

В качестве единицы длины в науке наиболее употребителен сантиметр, сотая часть метра. Обозначается он знаком см.¹

Делительная машина. Линейная делительная машина состоит из горизонтально расположенного винта, могущего передвигать салазки по параллельным призматическим направляющим и прикрепленного к станине приспособления для нанесения делений. Обе части могут изменять взаимное положение, так что салазки могут оставаться на месте, а чертилка двигаться по направляющим. Машина эта относится к необходимейшему оборудованию физико-химической лаборатории.

У каждого винта имеется «мертвый ход», который обуславливает различное положение салазок в зависимости от того, вправо или влево

¹ См. подробнее у S c h e e l, Grundlagen der praktischen Metronomie; B l o c k, Messen und Wägen (1928 г.)

было произведено последнее вращение винта. ¹ Благодаря размерам са-лазок мертвый ход винта делительной машины имеет большое значение, почему основное правило пользования машиной — установка винта вращением всегда в одну сторону, вправо. Если случайно повернуть винт дальше, чем следует, то обязательно возвращаются назад не менее, чем на один оборот и повторяют установку в направлении правого вращения. При приобретении делительной машины следят за тем, чтобы шаг винта был возможно близок к одному миллиметру; благодаря этому значительно сохраняется время. Головка винта разделена на 100 частей, давая таким образом 0,01 мм непосредственного отсчета и 0,001 мм на глаз.

«Чертилка» снабжена приспособлением, дающим возможность получать черточки большей или меньшей длины, по желанию. При нанесении делений достаточно бывает двух длин штрихов, при чем каждый пятый делается длиннее. Десятки выделять особо не нужно, так как они выделяются благодаря их нумерации. Целесообразно черточки единиц делать достаточно короткими. При приобретении машины нужно озаботиться тем, чтобы она была снабжена приспособлением для автоматической установки длины штриха, так как в противном случае большая часть внимания при изготовлении длинной шкалы поглощается переключением.

Для делений на латуни, слоновой кости, серебре и т. п. пользуются стальным резцом с косо заточенным лезвием, движущимся острием вперед (на рис. 21 указано, каким образом отделяется стружка). Применяемое давление регулируется грузом в зависимости от твердости материала и желательной ширины штрихов. Резец закаливают до твердости стекла, чтобы он по возможности мало изменял свою форму во время работы. ² Затупившиеся резцы подтачиваются на «Арканзасском» камне, смоченном керосином.

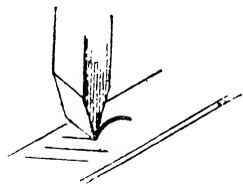


Рис. 21. Действие резца на металл.

Деления на стекле. Деления на стекле, встречающиеся наиболее часто, наносят двумя способами: или алмазом, или при помощи плавиковой кислоты. Первый дает более тонкие черты в том случае, если подобрано соответствующее положение режущей кромки алмаза, и применяется главным образом при микрометрических делениях. Недостатком этого способа является легкость растрескивания стекла и хрупкость его. Поэтому ни в коем случае нельзя наносить деления алмазом на трубках, подверженных колебаниям температуры.

Пользуются обычным алмазом для писания, вставляя его в «чертилку» взамен резца; нужно тщательно установить правильное положение его и соответствующую нагрузку, производя пробы на куске материала, на котором должны быть нанесены деления.

Нужно иметь в виду, что видимая в отраженном свете шкала не видна иногда на просвет. Кроме того нужно следить за тем, чтобы высота поднятия алмаза не была слишком большой, чтобы он опускался на предмет медленно, и чтобы он был возможно коротко зажат в чертилку (во избежание дрожания), — в противном случае начало штриха может получиться крючкообразным.

¹ Правым ходом считается вращение в направлении часовой стрелки.

² Поэтому очень пригодны для нанесения делений (также на стекле) кристаллы карборунда.

Гораздо легче наносить деления на стекле помощью плавиковой кислоты; основное достоинство способа состоит в том, что в протравленных местах стекло не становится ломким.

Деления процарапываются лучше всего тонкой швейной иглой, кончик которой зашлифован на острие. Иголка гипсом или сургучом вклеивается в трубку или вгоняется в пруток латуни с прорезом. Кончик иглы должен выступать не более, чем на 1—2 мм для того, чтобы она не пружинила. Иглу нужно опускать на предмет медленно и с небольшой высоты.

Начинают работу с того, что подогревают предмет, на котором должны быть нанесены деления, и покрывают его слоем воска. Пригоден для этого желтый (не белый, не беленый) пчелиный воск или озокерит, горный воск. Полезно прибавить к воску немного темной масляной краски (живописной краски в тубах, напр., берлинской лазури) или асфальтового лака, чтобы легче было судить о толщине и равномерности наносимого слоя; наносят воск при помощи кисти или ватного тампона, подвязанного к проволоке, следя за равномерностью наносимого слоя.

Очень хорош, в особенности для мелких делений, слой так называемого жидкого защитного лака, который можно приготовить, растворяя воск и асфальт в скипидаре. Покрывают возможно тонким слоем, остерегаясь образования пузырьков.

После нанесения доброкачественного слоя без просветов и наростов, что требует некоторого навыка, предмет укрепляют на салазках делительной машины, тщательно следя за тем, чтобы он лежал параллельно винту и ни в какой мере не шевелился от движения штихеля, и наносят желаемые деления. Если нанесено ошибочное деление, то лучше всего снять предмет с салазок, быстро провести им над пламенем так, чтобы слой воска на мгновение расплавился и наносимые деления затянулись, и снова приступить к делению. После некоторого упражнения можно совершенно избежать наплывов; если же таковые все же появляются, то нужно заново покрыть предмет воском.

Можно также исправить поврежденное место, не снимая предмета с салазок, а покрывая его при помощи кисточки защитным лаком. Чертилка при этом должна быть осторожно поднята вверх. Для хорошего покрытия требуется известная ловкость. В особенности важно водить кисточкой вдоль штрихов. Если это покрытие получилось удачным, то вращая винт до еще исправных штрихов и, именно, для уничтожения влияния мертвого хода винта—на один поворот дальше, чем это нужно, и ожидают около двух минут до прекращения эластического последствия, после чего продолжают наносить деления. Узкие деления почти никогда не удается исправить этим способом, так как первоначальные и последующие деления никогда не удается привести в полное совпадение.

После нанесения делений часто приходится вписывать цифры и другие обозначения. Это лучше всего осуществляется помощью чистого острого и твердого стального пера, которым очень удобно выскабливаются нужные знаки. Для тонких штрихов пригодна вставленная в держатель толстая швейная игла.

По окончании градуировки осмотром убеждаются в том, что линии проходят через всю толщу воска, и что на дне их видна блестящая поверхность стекла.

Травление стекла. Для травления ватный тампон укрепляют на проволоке и смазывают при помощи последнего нанесенные деления кон-

центрированной дымящейся технической плавиковой кислотой. Затем смывают кислоту водой (остерегаться попадания кислоты на руки, в особенности на кончики пальцев!), обсушивают предмет и удаляют восковой слой подогреванием и обтиранием бумажными тампонами.

Предварительным опытом определяют, пригодна ли данная кислота, и как долго должно длиться травление. Как правило, достаточно однократного смазывания и 15-секундной выдержки. При глубоком травлении приходится смазывать 2 — 3 раза и соответственно дольше выдерживать.

Концентрированная плавиковая кислота производит глянцевое травление, очень гладкое и резкое, тогда как пары фтористого водорода дают матовую поверхность. Для лабораторных целей глянцевое травление является наиболее подходящим, поэтому его нужно предпочесть травлению парами как благодаря большей скорости, так и из-за отсутствия вредных паров. Этим способом можно изготовлять даже микрометры с делениями до 0,01 или 0,02 см с достаточной степенью четкости.¹

Иногда оказывается, что штрихи прерывисты или не совсем протравлены. Объясняется это или недостаточной нагрузкой чертилки, или небрежным смазыванием кислотой. Вату нужно хорошо смочить кислотой и не забывать двигать ее вдоль штрихов. Кислота жадно прилипает к свободной поверхности стекла, поэтому она производит травление всюду, где проведено ватой.

Если штрихи имеют тенденцию «расползаться», т. е. они оказываются плоскими и в отдельных местах расширенными, то это объясняется слабостью кислоты. Иногда это случается также, если слой воска очень тонок. О достаточной толщине слоя можно судить по тому, что охлажденная поверхность его представляется матовой, а ни в коем случае не прозрачной и блестящей.

Для того, чтобы сделать штрихи более заметными, в них втирают краску. Пригодны для этого смешанные с небольшим количеством сиккатива масляные краски в тубах, а также типографские краски с даммаровым лаком. Для очистки лишней краски применяют писчую бумагу, так как фильтровальная бумага и полотно снова извлекают краску из штрихов. Еще лучше держатся в штрихах цинковые белила (смешанные при желании с сажей) или мелкий пиролюзит, растертые с несколькими каплями жидкого стекла. Эту смесь при большем разбавлении водой можно наносить еще до удаления покровного воскового слоя.

Фотографический способ. Микрометрические шкалы можно получить также уменьшением фотографическим путем шкал большего размера. Прекрасно подходят для этой цели стеклянные шкалы Zeiss'a или фото-негативы с них, полученные на «фотомеханических пластинках для штриховых рисунков». Этими негативами можно пользоваться для изготовления дубликатов, которыми можно пользоваться для текущей работы, и для монтажа в приборах, при условии покрытия делений защитным слоем. После покрытия таких шкал желатиновым слоем с цапоновым лаком они становятся несмываемыми и стойкими во времени. Можно также вычертить тушью оригинал шкалы в подходящем масштабе на чертежной бумаге или кальке или процарапать штри-

¹ При очень тщательном черчении и протравливании удается добиться толщены штриха до 0,03 мм и получить таким образом деления до 0,2 мм. Об изготовлении светлых делений на темном фоне см. F. F. Martens, Zeitschr. f. Instr. 17, 289 (1897).

хи при помощи делительной машины на равномерно закопченной полоске молочного стекла. Для получения равномерного слоя копоти в пламя фитильной лампочки, питаемой скипидаром, вносят проволочную сетку или дырчатую пластинку. Закапчиваемая поверхность вносится в поднимающуюся струю копоти (на достаточном расстоянии от сетки). Такие деления на закопченном стекле закрепляются пульверизацией разбавленного раствора шеллака в спирте.

Уменьшенные снимки делают на противоореальной, возможно мелкозернистой пластинке (лучше всего коллодионной), пользуясь астигматически хорошо скорректированным объективом при вполне открытой диафрагме. С этого негатива можно копировать на хлоро-серебряных пластинках или бумаге, пигментной бумаге, целлоидинной бумаге со съёмным слоем. Для облегчения проявления и копирования снимают рядом со шкалой какой-либо макроскопически видимый объект. ¹ Фотографический метод дает возможность получить различные комбинации в зависимости от условий применения. ²

Проверка делительной машины. Изготовление точного винта делительной машины является очень трудной задачей, если ошибка не должна превышать 0,01 мм; винты с точностью до нескольких сотых миллиметра современная техника дает без особых затруднений. ³ Для того, чтобы установить качество винта, на станине машины устанавливают микроскоп, а на салазках—небольшую линейку, лучше всего из стали (для того, чтобы коэффициент расширения ее был равен таковому же машины), на которой на подходящем расстоянии, обычно на длине от 20 до 100 шагов винта, нанесены два тонких штриха или другие отметки. Это расстояние измеряется при помощи винта таким образом, что последовательно приводят в совпадение оба штриха с крестом окуляра микроскопа, следя за тем, чтобы не было мертвого хода. После измерения первого интервала на конце винта передвигают линейку примерно на расстояние между штрихами и снова производят измерение; так продолжают до тех пор, пока не будет пройден весь винт. Каждую установку проверяют по несколько раз, напр., по пять раз.

В результате сразу получают данные о качестве винта, при чем, если установленные длины совпадают с точностью до 0,01 мм, — винт хорош. Для изготовления поправочной таблицы складывают все полученные длины, берут их среднее арифметическое и вычисляют разности между отдельными измерениями и средним арифметическим; это будут ошибки d_1, d_2, d_3, \dots отдельных участков винта. Складывая эти ошибки в виде ряда $d_1, d_1 + d_2, d_1 + d_2 + d_3, d_1 + d_2 + d_3 + d_4$ и т. д., получают поправки для отдельных мест винта, отстоящих на длину расстояния между штрихами. На основании этих величин, наконец, по указаниям, данным на стр. 35, строится графическая поправочная таблица, при помощи которой интерполируются поправки для промежуточных величин. ⁴

¹ Технические подробности см. E. Goldberg, Photographische Industrie, (1917), стр. 448; Photogr. Rundschau (1919), стр. 47.

² По новому способу E. Goldberg'a, герм. пат. 364 492, возможно получать деления с любыми цифрами и надписями с расстоянием между штрихами до 0,001 мм = 1 μ .

³ O Rowland'овском способе изготовления винтов, свободных от погрешностей, ср Н. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, 406.

⁴ Этот метод вполне аналогичен методу Strouhal'a и Barus'a калибрования измерительных проволок. В главе «Электрические измерения» он рассмотрен подробнее.

Кроме этого простого способа существуют и более сложные, которые дают возможность изучить качество винта гораздо полнее, чем по предыдущему.¹ Для наших целей они редко применяются, так как от машины редко требуется точность, превышающая несколько сотых миллиметра. Очень небольшие расстояния, которые необходимо измерить точнее, измеряют не при посредстве длинного винта машины, а специальным маленьким винтом или микрометром.

Константу винта или истинный шаг его определяют, измеряя известную длину (нормальный масштаб) и деля полученную величину на (исправленное) число оборотов винта. Если шаг близок к миллиметру, то поправочную таблицу составляют по указаниям, данным на стр. 36, так, чтобы отсчеты приводились непосредственно к истинным миллиметрам.

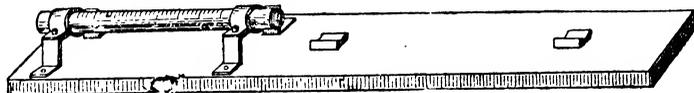


Рис. 22. Маточная шкала по Бунзену.

Едва ли нужно подчеркивать, что поправочная кривая годится не только для любого изготовленного на делительной машине масштаба, но и для изготовления правильных масштабов при помощи неверного винта. Для этой цели поправки при установке винта вводятся с обратным знаком.

Другие делительные приспособления. Во многих случаях можно замеснить машину более простыми и удобными приспособлениями. Если речь идет о нанесении только миллиметровых делений, то достаточно обзавестись маточным масштабом, нанесенным на стеклянную трубку, который переносят при помощи штангенциркуля.

Этот весьма практичный способ, предложенный Vinsen², осуществляется лучше всего следующим образом. Маточная шкала, наносимая при помощи делительной машины на трубку твердого калийного стекла диаметром от 1,5 — 2 см, укрепляется на двух толстых латунных скобах (расстояние между ними 6 — 8 см, высота их 2 см) на конце доски, длиной, примерно, вдвое больше длины шкалы. Для этой последней достаточно в большинстве случаев длина в 50 см. Параллельно продолжению оси трубки на доске нанесено несколько параллельных линий, облегчающих правильную установку разделяемого предмета. Линейки и т. п. прикрепляются помощью планок, винтов или просто воском; трубки укладываются в корковые подставки с призматическими вырезами, прикрепленные гвоздями; и в этом случае для укрепления достаточно кусочка воска² (рис. 22).

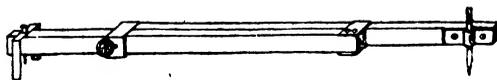


Рис. 23. Штангенциркуль.

Самое деление производится помощью штангенциркуля (рис. 23), состоящего из двух брусков, дающих возможность измерять расстояние

¹ Cp. Thiesen, Scheel u. Sell, Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt, II, 34 (1895); Zeitschr. f. Instr. 16, 328 (1896).

² В продаже под названием «пластелина». См. также главу «Стеклодувное дело», раздел «Склейка».

между ножками и снабженных винтовым зажимом для фиксирования взаимного положения. Задний конец снабжен коротким стальным острием, вставленным в углубления штрихов; для того чтобы острие всегда располагалось по середине трубки, на конце штангенциркуля находится вилкообразная скоба, которая охватывает трубку, как видно на рис. 23. Передний конец снабжается иглой для черчения по воску или рейсфедером для черчения на бумаге. Деления на металле по этому способу наносятся только при помощи травления (азотная кислота по воску), так как нанесения штрихов при помощи штихеля требует слишком большой физической силы. Нужно приобрести некоторый навык в нанесении делений, направляя левой рукой иглу в соответствующие углубления штрихов и придерживая в то же время линейку правой рукой, плавно и без нажима проводя штрихи. Особых приспособлений для соблюдения однообразия длины штрихов здесь не требуется. На стеклянных трубках основной линией считают на глаз верхнюю, и штрихи единиц делают довольно короткими. При изготовлении бумажных шкал можно наметить карандашом границы штрихов несколькими параллельными линиями.

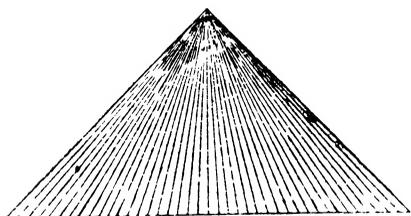


Рис. 24. Уменьшение масштаба (линии, исходящие из точки).

Произвольные деления. При помощи вышеописанных приспособлений возможно наносить деления лишь миллиметровые или кратные им. Если же необходимо разделить заданный отрезок на определенное число частей, или вообще нанести деления, отличные от миллиметра, то приходится пользоваться приспособлениями другого рода.

Проще всего эта задача решается таким образом, что расстояние между крайними точками измеряется при помощи делительной машины, разделением полученной величины на число необходимых делений определяется значение одного деления и, на основании полученных данных, составляется таблица, которой и пользуются при нанесении делений. Этим же способом пользуются тогда, когда желают нанести «исправленные» деления. Если, например, хотят изготовить бюретку без погрешностей, то трубку предварительно калибруют; после этого строят по указаниям, данным на стр. 37, поправочную кривую и на основании последней составляют таблицу. Наносят деления, пользуясь этой таблицей, так как интервалы между штрихами не равны, а определяются действительным сечением трубки (ср. главу «Объем и плотность»).

Bunsen предложил для изготовления равномерных делений произвольной густоты пользоваться пучком вытравленных на стекле линий, исходящих из одной точки и пересекающих некоторую прямую так, что расстояния между точками пересечения равны (рис. 24). Если положить линейку параллельно этой прямой, то получатся деления в соответственно уменьшенном масштабе. Это приспособление, однако, имеет тот существенный недостаток, что различные прямые пересекаются с линейкой под различными углами, благодаря чему острие циркуля устанавливается каждый раз неодинаковым образом, что вызывает неравномерность делений. Поэтому гораздо рациональнее пользоваться пластинкой, на которую нанесен ряд равноотстоящих (напр., на 0,5 мм) параллельных линий.

Если в каком-либо направлении на пластинку наложена линейка, то на пересечении ее с сеткой получается соответственно увеличенный масштаб, а штангенциркуль становится всегда под одинаковым углом. Целесообразнее всего располагать линии косо, как изображено на рисунке 25, на удлиненной пластинке так, чтобы кратчайшая диагональ была перпендикулярна к линиям. Удобно снабдить одну сторону сеткой в 0,5 мм, другую — в 1 мм; так как деления ниже 0,5 мм переносятся при помощи штангенциркуля со значительной погрешностью, то эта пластинка оказывается достаточной для всех случаев.

Если на имеющейся делительной машине невозможно получить достаточно длинные штрихи, или передвижение «чертилки» вкось ограничено, то заготавливают серию таких пластинок, что дает возможность получить все интервалы между 1 и 2.

Пластинка подкладывается под железную, снизу оклеенную кожей линейку, которая после установки в желаемом положении притягивается винтами и таким образом фиксирует пластинку. На продолжении внешнего края линейки лежит разделяемый предмет; для переноса служит описанный выше штангенциркуль, с которого снята вилка. Несколько наклонно направленное острие устанавливают в острый угол, образуемый линейкой и протравленными штрихами.

Измерение длин. Масштабы. Чаще всего приходится иметь дело с определением длины прямых линий.¹ Для более тонких измерений служит делительная машина, снабженная отсчетным микроскопом; для более грубых измерений пользуются масштабами, которые, смотря по надобности, разделены на миллиметры или сантиметры. Для лабораторных определений больше всего пригодны деревянные масштабы, имеющиеся в продаже и изготовляемые с достаточной точностью; из имеющихся выбирают небольшой запас самых лучших и точных.

Для измерений средней точности (до 0,1 мм) в лаборатории целесообразно иметь миллиметровые масштабы на стекле,² которыми пользуются, прикладывая их деленной стороной на измеряемый предмет. При этом нужно приучиться отсчитывать десятые доли на глаз с некоторой уверенностью.

Если изготовляют масштаб на стекле собственноручно, то целесообразнее всего снабжать его мелкими интервалами не по всей длине, а лишь на конце; остальная шкала делается с более крупными подразделениями. Если l —длина требуемого минимального интервала, L —общая длина масштаба, то длину большого интервала делают примерно равной $\sqrt{L \cdot l}$. Таким образом достигают экономии в количестве штрихов, (и, соответственно, поправок) и, несмотря на это, имеют возможность точно измерить любую длину между l и L с точностью до долей l . К тому же калибрование такого масштаба очень удобно. Оно производится спо-

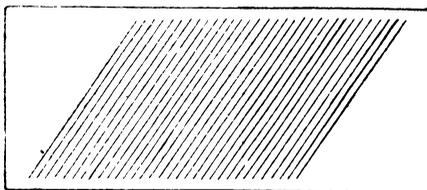


Рис. 25. Уменьшение масштаба (параллельные косые линии).

¹ Длину кривых определяют или прикладывая к ним отрезок проволоки или металлической ленты или при помощи картографического юрвиметра.

² Например, упомянутые на стр. 51 шкалы Zeiss'a или фотографические репродукции с них.

собом, подобным описанному в III гл. для проверки набора разновесок. Рис. 26 изображает концы разделенного на мм метрового масштаба.

Перенос механическим и оптическим путем. Катетометр. Во многих случаях, например, при измерении диаметра цилиндра, невозможно совместить деления с измеряемыми точками. Тогда приходится эти последние переносить.



Рис. 26.

Простейший способ переноса — механический, при помощи циркуля. Для небольших отрезков применяют рычажный циркуль, для больших — штангенциркуль. Первые обычно не снабжаются микрометрическим винтом, хотя этот последний во всех случаях облегчает работу и тем уточняет ее. На рис. 27 указано, каким образом можно превратить обычный циркуль в микрометрический, снабдив одну ножку установочным винтом, прижимающим сильную пружину ножки. В лучших сортах штангенциркулей одна из ножек снабжается обычно микрометрическим винтом.

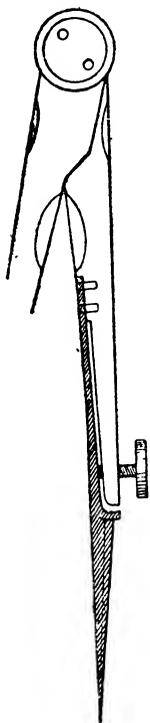


Рис. 27.
Циркуль с установочным микрометрическим винтом.

Измеряемая длина берется в раствор циркуля и таким образом переносится на масштаб. Для таких целей особенно удобны стеклянные масштабы, высеребранные с обратной стороны, так как на них очень легко отсчитывать, и деления не повреждаются так, как на деревянных или металлических.

Для измерения цилиндров применяют циркуля с загнутыми или обращенными в одну сторону ножками, называемые кронциркулями. Во многих случаях перенос производится оптическим путем, для чего к масштабу приделывают подвижной микроскоп и отсчитывают положение последнего по шкале при совпадении креста с измеряемыми точками. При этом подразумевается, что передвижение оптического инструмента произошло таким образом, что он остался параллелен себе. Так как это условие никогда строго не выполняется, то вследствие этого возникает ошибка, пропорциональная увеличению расстояния между масштабом и измеряемым объектом, что поясняется чертежом на рис. 28. Эту ошибку называют параллаксом.

Для устранения этой погрешности существует много способов. Чаще всего применяемый способ состоит в том, что масштаб укрепляют возможно ближе к измеряемому объекту и отсчетный инструмент укрепляют таким образом, чтобы установку можно было производить вращением его от масштаба к объекту вокруг оси, параллельно масштабу. Тогда нетрудно, если ось вращения взята достаточно длинной, получить параллельные перемещения с гораздо большей точностью, чем при параллельных салазках; в особенности пригодны оси, вращающиеся на конусообразных остриях, даже при не особенно тщательном изготовлении

дающие достаточно точные результаты. С другой стороны, здесь приходится иметь дело с очень малыми поворотами, благодаря чему возможные ошибки от непараллельности масштаба и оси вращения влияют на результат очень незначительно.

Теоретически еще совершеннее принцип, предложенный Аббэ, и состоящий в том, что масштаб передвигается на продолжении оси измеряемого предмета, при чем отсчет производится при помощи закрепленного неподвижно микроскопа в то время, когда первый совпадает с одной или с другой точкой предмета, или, соответственно, точкой подкладки или выступа, на котором укреплен также и микроскоп. Параллакс совершенно исчезает, и остающаяся погрешность может происходить лишь от неправильного передвижения масштаба. Эта ошибка влияет на результат таким образом, что полученная длина кажется умноженной на косинус угла между фактическим и правильным положением масштаба. Ошибка эта при грубом отклонении на

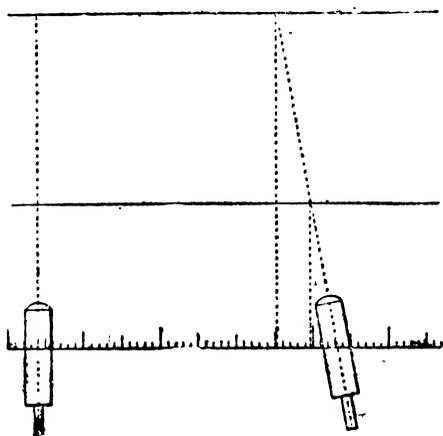


Рис. 28. Параллакс.

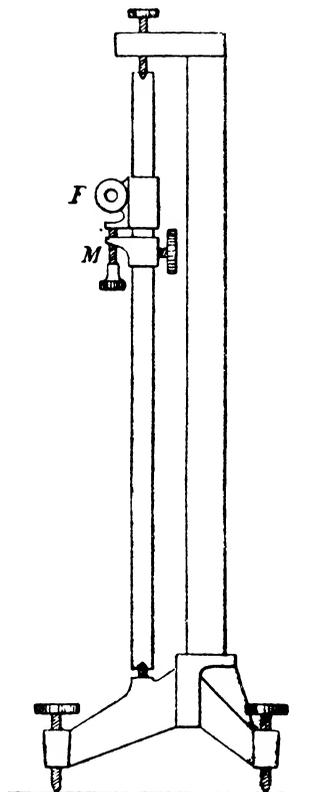


Рис. 29. Штатив с микрометрическим винтом.

один градус едва достигает 0,015% измеренной длины, являясь таким образом очень незначительной.

Из сказанного явствует, что употребительнейший способ измерения длин при помощи катетометра является наименее целесообразным из всех: этот сильно распространенный инструмент никогда не должен применяться для непосредственного отсчета длин по шкале катетометра. В последнем случае, кроме указанных ошибок от параллакса и неправильного параллельного хода, появляются еще ошибки от отклонений, вызванных преломлением света в стеклянных пластинках и столбах жидкости, измеряемых чаще всего; величина этих отклонений не поддается учету, достигает размера целых миллиметров. Эти ошибки отпадают, если масштаб можно ближе придвигают к измеряемому объекту и отсчет производят

поворотом. Для этого способа применим любой имеющийся катетометр; можно обойтись и следующим простым приспособлением (рис. 29), состоящим из вращающегося на остриях валика с укрепленной на нем зрительной трубкой F с микрометрическим подъемом M ; вертикальная установка оси вращения производится при помощи установочных винтов треноги.

Если необходимо произвести отсчет под водой, например, в термостате, в котором по условиям опыта отсутствуют плоскопараллельные стеклянные стенки (или стеклянные стенки вообще),¹ то можно в большинстве случаев помочь делу, применяя несколько зеркал. Для освещения вблизи предмета рядом или сзади шкалы целесообразно пользоваться лампой накаливания, изолированной помощью стеклянного колпака.

Оптический отсчет во многих случаях облегчается механическими приспособлениями. Так, например, диаметр цилиндра можно получить, располагая ось его горизонтально и подвесив на него тонкую нить (коконую или очень тонкую и мягкую металлическую), снабженную на концах грузиками. Расстояние между нитями легко отсчитать по расположенному сзади них масштабу; при этом конечно нужно измерять расстояния между внутренними краями нитей, а не между их средними линиями.

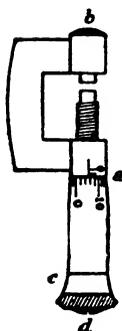


Рис. 30.
Винтовой
микрометр.

Подобным же образом при помощи свисающего отвеса часто можно измерять расстояния между точками сложных фигур, относя их к расстояниям по горизонтали.

Более точные измерения производят на делительной машине при помощи отсчетного микроскопа, в зависимости от удобства делая подвижным или микроскоп, или измеряемый предмет. При этом не нужно упускать из вида мертвого хода винта.

Малые длины, как толщины проволоки или жести, стекла, и т. п.² можно измерять с точностью до одной сотой миллиметра имеющимися в продаже винтовыми микрометрами (рис. 30), разделенными непосредственно на двадцатые или сотые доли миллиметра (при a). Перед употреблением убеждаются в том, что нулевое положение правильно, и в случае необходимости исправляют его, поворачивая короткий винт b . Для того, чтобы измеряемый предмет не мог быть раздавлен, головка сцеплена с микрометрическим винтом только трением. Трение регулируется винтом d .³

В технике применяются большие микрометры, позволяющие измерять

¹ При обычных сосудах с водой можно получить плоские поверхности, наклеивая снаружи фотографическую пластинку со смывым светочувствительным слоем и наполняя промежуток водой (Weigert); ср. гл. XXIII.

² Об измерении незначительных толщин (посредством интерференции) см. С. Н. Шарп, *Drudes Ann.* 3, 210 (1900); J. Macé de Lépinay, *Ann. Chim. et Phys.* (7), 5, 210 (1805). О микрометрах с электрическим контактом — P. H. Shaw, *Phil. Mag.* 50, 537 (1900); *Physik. Rev.* 16, 140 (1903). Об очень точных способах измерения толщины по расстоянию между пластинами конденсатора с помощью электронных трубок (ультрамикрометр) см. Whiddington, *Phil. Mag.* (6), 40, 634 (1920).

Толщину проволоки и жести можно (при известном удельном весе материала) определять взвешиванием определенной отмеренной длины, или, соответственно, поверхности.

³ Более точный отсчет можно получить с помощью устроенного на том же принципе «сферометра» и толстомера Abbé.

объекты толщиной до нескольких дециметров, но с меньшей абсолютной точностью.¹

Отсчет. Точнейший отсчет в том случае, когда нельзя совместить до соприкосновения измеряемые отрезки, получается тогда, когда приводят к совпадению действительное изображение обоих, т. е. пользуясь оптической трубой или сложным микроскопом. При этом нужно лишь следить за тем, чтобы изображение действительно располагалось в плоскости нитей или окулярного микрометра. Достигается это следующим образом.

Сначала передвигают переднюю окулярную линзу относительно нитей до тех пор, пока они будут резко видимы без напряжения зрения. После этого наводят весь окуляр (или, соответственно, тубус микроскопа) до получения возможно резкого изображения объекта. Затем перемещают глаз перед окуляром перпендикулярно его оси и наблюдают, сдвигается ли изображение относительно нитей. Если это так, то изменяют вторую установку до исчезновения этого явления, и если после этого изображение потеряло в резкости, снова устанавливают переднюю линзу окуляра.

В плоскости действительного изображения находятся нити или деления. Первые дают возможность точнее визуировать, вторые — измерять малые перемещения. Можно соединить оба преимущества, если сделать нити подвижными посредством микрометрического винта, снабженного барабаном с делениями, получая таким образом наиболее совершенную установку (см. дальше!). Однако такие винтовые микрометры довольно дороги и требуют прочной установки всего оптического прибора, чтобы этот последний не сдвинулся при манипуляциях с микрометрическим винтом.

Целесообразно взамен нитей применять пластинку зеркального стекла с вытравленными или нарезанными алмазом черточками. Для этой же цели пригодны также очень тонкие проволоки «волосяные проволоки» (Haardrähte фирмы Hartmann и Braun, — особенно же кварцевые нити).

Если крест нужно резко установить на прямую линию, то его поворачивают в лежачее положение и наблюдают, имеют ли одинаковую высоту вершины получившихся углов в 45° (рис. 31). Если же отсчитывают деления, то одну из нитей устанавливают параллельно штрихам делений и на глаз интерполируют десятые доли (рис. 32).

Отсчеты при помощи лупы свободны от параллакса только в том случае, если шкала и отметка лежат в одной плоскости. Если это не так, — например, при визуировании ртутного столбика термометра, применяются особые приемы. Простейший из них — использование недостаточного апланатизма обычных луп, в особенности при некотором удалении глаза. В этом случае шкала с прямолинейными штрихами будет иметь вид,

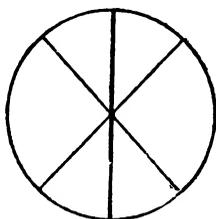


Рис. 31. Крестообразная нить для визуирования.

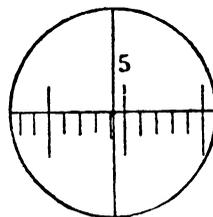


Рис. 32. Отсчет по шкале.

¹ Довольно точно, почти до 0,01 мм, можно работать кронциркулем с дугowymi делениями.

изображенный на рис. 33 в утрированном виде; лупу двигают до тех пор, пока отсчитываемая черта не станет прямолинейной. Важно при этом достаточно точно фиксировать положение глаза относительно лупы при помощи маленькой окулярной линзы, располагаемой на значительном расстоянии от лупы.

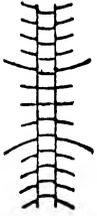


Рис. 33. Отсчет с помощью лупы.

Несколько удобнее снабдить лупу указателем или вырезом, устанавливаемым на отсчитываемое деление. Указатель, конечно, не должен простирается до середины лупы, чтобы не затруднять отсчет. Ограничение поля зрения при помощи выреза также довольно практично, особенно в том случае, если он сделан настолько малым, что отсчитываемая точка без труда устанавливается на глаз в самой середине его. Если не представляется возможным уменьшить поле зрения, то вырез можно заменить стеклянной пластинкой с кружком или двумя параллельными линиями, относительно которых и ориентируется отсчитываемая точка. То обстоятельство, что

эти линии не имеют той же резкости, что и отсчитываемая точка, является преимуществом, а не недостатком.

Тонкий отсчет. Нониус и микроскоп. В общем случае индекс (указатель, нить в окуляре) можно не устанавливать на делениях так, чтобы он совпадал с одним из штрихов. Легко тренировать глаз для отсчета десятых долей расстояния между штрихами, получая таким образом при отсчете одной значущей цифрой больше, чем дано на соответствующей шкале.

Если встречается необходимость в более тонком отсчете, то можно применить н о н и у с (называемый также верньером). Если при помощи последнего хотят измерить n -ную часть интервала, то делят отрезок длиной в $n \pm 1$ делений на n частей и пользуются этим вспомогательным масштабом в качестве индекса, прикладывая в случае $n - 1$ нулевой штрих на место индекса, в случае $n + 1$ — конечный штрих туда же. После этого отыскивают то деление нониуса, которое совпадает с каким-либо делением масштаба; пусть это будет m -ое деление н о н и у с а. Следовательно нуль нониуса лежит на $\frac{m}{n}$ делений сзади следующего за нулевым делением нониуса штриха. На приложенном рис. 34 нониус, равный 9 делениям, разделен на 10 частей. Штрих 3 совпадает с одним из делений шкалы, нулевой штрих лежит между 132 и 133 шкалы, следовательно, отсчет будет 132,3.

На рис. 35 показано в увеличенном масштабе другое деление нониуса, часто применяемое для отсчета по разделенным на $\frac{1}{2}^\circ$ кругам с точностью.



Рис. 34. Нониус (линейный).



Рис. 35. Нониус (круговой; изображен в плоскости).

до одной минуты. В этом случае 29 штрихов разделены на 30 частей, так что полуградусы делятся на 30 частей, а градусы на 60 или на целые минуты. Двойная нумерация относится к случаям, когда нуль нониуса лежит за целым градусом или за половиной. В первом случае пользуются

верхним рядом цифр, во втором — нижним, так как к отсчету нужно прибавить $1/2^\circ$ или $30'$, что сразу и дается нижним рядом цифр. На рисунке, таким образом, нониус установлен на $212^\circ 45'$. Лишние штрихи перед нулевым и после конечного облегчают наблюдение совмещений вблизи этих точек.

Нониусы изготавливаются чаще всего для $n = 10, 20, 30$ или 50 ; целесообразно переходить значения $n = 50$, так как лучше нанести более частые деления и сделать нониус соответственно короче.

Наряду с нониусом существует еще целый ряд способов тонкого деления данных отрезков. Наиболее распространенным является микроскопический микрометр, состоящий из микроскопа, могущего передвигаться на определенное расстояние при помощи салазок, и микрометрического винта. Если винт снабжен 20 витками на 1 см, а головка разделена на 50 частей, то каждой такой части соответствует 0,001 см, и можно с удобством делать отсчет до 0,0001 см. Это, конечно, возможно лишь в том случае, если винт верен.

Правила пользования этим микрометром те же, что и для делительной машины. Самые точные измерения возможны лишь после подробного изучения винта; о способе изучения последних см. курсы практической астрономии (напр., F. Brünnow, *Lehrb. d. sphär. Astronomie*).

В большинстве случаев удобнее всего производить отсчет при помощи микроскопа (или зрительной трубы), снабженного в окуляре шкалой, кратной наименьшему делению исследуемой шкалы. Если это число равно, например, десяти, то можно, интерполируя на-глаз десятые доли, делать отсчет с точностью до $1/100$ главного деления. Для этой цели нужно иметь прибор, средний между микроскопом и зрительной трубой, т. е. микроскоп с большим расстоянием до предмета или трубу с малым расстоянием. Если микроскоп сконструирован так, что тубус можно удлинять или укорачивать по желанию, ¹ то можно получить кратное отношение между делениями микрометра и исследуемой шкалы для любых предметов (например, термометров). При приобретении новой зрительной трубы полезно предусмотреть наличие приспособления для укрепления различных объективов или дополнительных линз; в крайнем случае можно уменьшить фокусное расстояние объектива, наклеивая впереди вогнутую линзу.

Измерение площадей. Измерение площадей требуется сравнительно редко. В тех случаях, когда невозможно произвести эту операцию геометрическим путем, в технике пользуются *пл а н и м е т р а м и*, состоящими из многошарнирной системы рычагов, вращающихся, с одной стороны, вокруг неподвижной точки, и с другой стороны — счетным диском и подвижным штифтом. При обведении измеряемой площади штифтом по контуру счетный диск вращается в направлении увеличения показаний на величину, пропорциональную площади, которая может быть непосредственно отсчитана. Эти планиметры, построенные по Amsler'овскому принципу; очень точны, но дороги. Недавно Prytz предложил очень простой, но достаточно точный планиметр, изготавливаемый с некоторыми усовершенствованиями фирмой Eckert und Hamann (Friedenau). ¹

¹ Cp. *Zeitschr. f. Instrum.* 16, 184, 341, 361 (1896); H a m m e r, *Zeitschr. f. Instrum.* 25, 90 (1895); 30, 47 (1910); S c h n ö c k e l, *Zeitschr. f. Instrum.* 31, 173 (1911). Для полярных координат предназначен радиальный планиметр D u r a n d - A m s l e r'a: cp. *Zeitschr. f. Instrum.* 31, 213 (1911); 36, 60 (1916);

Простой, но не очень точный прием ($\pm 5\%$) состоит в том, что на плотной, равномерной толщины бумаге вычерчивают измеряемую фигуру, вырезают ее и взвешивают. Взвесив прямоугольный кусок той же бумаги, и измерив длину ее сторон, находят коэффициент для перевода веса в квадратные сантиметры. Если готовить из той же бумаги и разновесы, то результаты не будут зависеть от влажности воздуха. Такой способ рекомендуется в тех случаях, когда таких взвешиваний надо сделать много.

Более точные результаты можно получить, если разложить фигуру на ряд параллельных полос равной ширины и измерить высоту сторон отдельных полос, или отсчитать ее, если фигура изображена на координатной бумаге, как это чаще всего бывает. Если назвать a_0 — длину первой стороны, a_n — последней, то площадь, если принять все полосы за трапеции, а ширину их за b , выразится равенством:

$$A = b \left(\frac{a_0}{2} + a_1 + a_2 \dots + a_{n-1} + \frac{a_n}{2} \right).$$

Формула тем точнее, чем меньше взято b .¹

Удобно при измерении пользоваться также специальными сетками, нанесенными на стекло или целлулоид.²

Измерения объемов никогда не производятся геометрическим путем, — в большинстве случаев вопрос сводится к взвешиванию, полагая объем 1 г воды при 4° равным 1 мл. По более точным исследованиям,³ этот объем равен 1,00003 мл, но этой разницей в большинстве случаев можно пренебречь. Подробности — см. в главе восьмой.

Измерение углов.⁴ Величина угла определяется отношением длины дуги к радиусу круга. Так как радиус у большинства аппаратов постоянен, то измерение углов сводится обычно к определению длины дуги. Для этого случая остается в силе то, что сказано об измерении прямых линий. Эти отсчеты производятся чаще всего при помощи нониусов, реже — микрометрическим винтом, хотя и здесь удобно применять микроскоп с окулярным микрометром, с кратными делениями на шкале дуги.

Если ось вращения расположена эксцентрично по отношению к дуге, то определение будет сделано с большой погрешностью. Этой погрешности избегают, каждый раз производя отсчеты на двух диаметрально противоположных точках и беря, как результат, среднее из обоих определений.

Измерение углов при помощи зеркала и шкалы — очень точный и широко применяемый способ — будет описан в главе о гальванометрах.

о планиметре для различных применений, также для гиперболических и других функций — ср. Zeitschr. f. Instrum. 34, 165 (1914). Подробное описание планиметров: H. de Morin, Les appareils d'intégration, intégrateurs simples et composés, Paris, Gauthier-Villars.

¹ Подробности в цитированных выше на стр. 18 и 19 книгах Nernst & Schönflies, Mellor, Bruns и др. Сравнение различных методов см. у Goodmann, Zeitschr. f. Instrum. 16, 309 (1896).

² Ср. Lüdemann, Zeitschr. f. Vermessungskunde, 36, 373 (1907)..

³ Ср. C. Guillaume. Congr. internat. de Phys. I, 99 (1900).

⁴ Об измерении углов кристаллов см. Kohlrusch, Lehrb. d. prakt. Physik 16 изд., стр. 279; Groth, Physikalische Kristallographie; Liebisch, Physikalische Kristallographie; Lehmann, Molekularphysik; Rinne, Das Mikroskop im chemischen Laboratorium; Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse; Mikrochemische Technik; Weinschenk, Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops. См. также В. Н. Лодочников. Основы микроскопических методов исследования кристаллического вещества (изд. Лен. Отд. Госхимтехиздата, 1932, 2-е изд.).

Взвешивание

Весы. Весы принадлежат к самым точным и в то же самое время самым полезным вспомогательным средством для измерения. Легко можно определить вес от 100 до 1000 г с точностью до 0,001 г, т. е. до 0,00001 — 0,000001 его величины, между тем как определение длины в 100 см с той же точностью, т. е. до 0,001 — 0,0001 см требует уже сложных приспособлений, особенно если речь идет не о сравнении двух почти равных длин, а об измерении любого расстояния.

Поэтому измерения, требующие более высокой точности, целесообразно приводить по возможности к взвешиваниям. Это достигается с помощью целого ряда важных общих законов, согласно которым между силой тяжести, измеряемой весами, и другими величинами существует пропорциональность.

Весы представляют собою двуплечий рычаг и служат непосредственно для измерений сил, действующих на одно из двух плеч рычага, при помощи параллельных сил, приложенных к другому плечу. Эти силы прежде всего зависят от силы тяжести, и измерение значения последней достигается путем применения равновесия. Широкое применение весов основывается на том, что этим силам, или весам материальных объектов строго пропорциональны прежде всего их массы, потом, при одинаковом веществе объектов, их объемы и их химическая энергия. Поэтому весы являются вспомогательным средством для определения всех этих величин.¹

Наряду с этой областью весы применяются и в других областях, в которых кроме силы тяжести измеряются другие силы, как электростатические, электродинамические, магнитные и т. д. Но эти области более ограничены, чем вышеназванная.

Для более точных измерений приходится иметь в виду только те весы, которые предназначены для целей химического анализа, для нагрузки до 100 — 200 г.² Изготавливавшиеся ранее, по какому то ошибочному предубеждению, весы с длинным коромыслом заменены в настоящее время повсюду короткоплечими; при пользовании такими весами с коротким коромыслом и достаточно длинной стрелкой достигается, по сравнению с длинноплечими, действительно значительное преимущество, заключающееся в одинаковой чувствительности при более легком весе коромысла и меньшем периоде колебаний.

В целях уменьшения веса коромысло весов делается из алюминия или алюминиевого сплава. Оно снабжено тремя призмами, которые служат осью вращения рычага и точками приложения сил и должны быть расположены параллельно и в одной плоскости.

В качестве материала для призм раньше применялась исключительно сталь. В настоящее время они изготавливаются из агата. Последний имеет

¹ Ср. далее S c h e e l, Grundlagen der praktischen Metronomie (Braunschweig, Vieweg).

² Вполне совершенными, теоретически и практически, но мало еще употребительными, являются особые весы (Substitutionswaagen), описанные, напр., В. G a w a l o w s k i, Zeitschr. anal. Chem. 40, 775 (1901); 42, 170 (1903).

большое преимущество, так как не разрушается ни от хлора, ни от паров кислот, но в то же время гигроскопичен.

Годные для употребления весы прежде всего не должны изменять своего положения нуля, если они многократно то арретируются, то освобождаются, и если чашки то нагружаются, то разгружаются. В большинстве случаев эти условия выполняются не сразу по эле распаковки и установки весов; до проверки их оставляют стоять на одном месте в продолжение нескольких дней, чтобы установились температура частей и исчезли упругие напряжения.

Прежде всего устанавливается футляр при помощи трех установочных винтов в горизонтальном положении, проверяемом по прилагаемому отвесу или, если его не имеется,—по ватерпасу, положенному на основную плиту. Положение нуля стрелки при ненагруженных весах грубо регулируется при помощи противовеса, прикрепленного обычно в верхней части стрелки. Можно достичь более точного положения нуля весов соответствующим наклоном футляра: отклонение от положения нуля одной половины исправляется поворотом правого винта, другой половины — поворотом левого в противоположном направлении. Более незначительные изменения положения нуля можно уменьшать с течением времени, посредством стирания более тяжелой части весов. Приведение к нулю отклонения ненагруженных весов не является необходимостью; достаточно, если оно дает точность до ± 2 делений.

Проверяют, влияет ли местоположение разновеса на чашке, кладя на правую и левую чашки две одинаковых разновески и наблюдая положение нуля при разных положениях разновесок.

Наблюдение установки весов производится таким образом: медленно освобождая арретир,¹ вызывают колебание весов и отмечают три точки поворота двух полуколебаний, которые не должны превышать приблизительно 10 делений по обеим сторонам от положения нуля. Первые колебания после освобождения не принимаются в расчет.

Выводится среднее из среднего первого и третьего отсчетов и второго отсчета, что и дает положение нуля стрелки. Отсчет по стрелке очень облегчается путем установки большой линзы на надлежащем расстоянии и высоте от шкалы таким образом, чтобы при обычном положении головы перед весами мы видели увеличенное действительное изображение стрелки и шкалы (Landolt). Микроскопический отсчет по стрелке и отсчет зеркалом и трубкой также применим в известных случаях, при чем отклонения и период колебаний весов могут быть значительно уменьшены без ущерба для чувствительности, но такие весы еще мало распространены.²

Для удобства работы очень существенной является установка весов на надлежащей высоте по отношению к наблюдателю: весы должны быть

¹ На некоторых весах, что является весьма целесообразным, арретир находится на левой стороне шкафика, напр. у *V u n g e*, благодаря чему удобнее производить все манипуляции.

² Более подробные объяснения подобных усовершенствованных приспособлений для отсчета можно найти в каталогах известных фирм: *V u n g e* (Гамбург), *R u e r r e c h t* (Вена), *S a r t o r i u s* (Геттинген), *K u h l m a n n* (Гамбург). Ср. далее *A. C a l l o t* (*Bull. Soc. chim. France* (3), 6, 1 (1898); *Zeitschr. anal. Chem.* 31, 674 (1891), *P. C u r i e*, *C. r.* 108, 663 (1889), *J. P e r r i n*, там же, 112, 1299 (1893); *K o h l m a n n*, *Chem. Zeit.* 17, 1271.

установлены так, чтобы коромысло находилось приблизительно на уровне глаз.

Целесообразно плиту, на которой стоят весы, делать двойной (рис. 36), так что боковые стороны и передняя часть, служащие в качестве стола для разновесов и других предметов, отделены от срединной части прочным краем.

Ценные качества весов (отсутствие вредного трения) выступают при наблюдении ряда свободных колебаний; амплитуда колебаний должна уменьшаться очень медленно. Все эти наблюдения конечно должны проводиться при закрытом шкафчике.

Равноплечность весов не является существенным условием, так как в большинстве случаев речь идет лишь об относительном весе. Все взвешивания, при которых требуется абсолютный вес, производятся путем замещения или двойного взвешивания.

Взвешивание. Каждое взвешивание состоит из двух наблюдений. В большинстве случаев требуется взвесить сосуд, из которого что-нибудь удаляется или в который что-нибудь вносится, и искомой величиной является разность обоих взвешиваний. Если возможно оба эти взвешивания произвести непосредственно одно за другим, то не надо заботиться о положении нуля ненагруженных весов. Если же это не имеет места, то надо установить положение нуля перед или после каждого отдельного взвешивания, — измерение составляется таким образом из четырех отдельных наблюдений.

Чтобы при взвешивании производить как можно меньше вычислений, определяется не положение нуля стрелки, а д в о й н ы е о т к л о н е н и я. Считают положительными деления, лежащие справа от средней черты на шкале, и отрицательными — лежащие слева, для того чтобы числа увеличивались, как обычно, слева направо (и одновременно в сторону нарастания веса объектов).

Интерполируют десятые доли; запятой в дробях ставить не требуется. Таким образом отсчет соответствует значениям шкалы, изображенной на рис. 37. Отклонение получается из трех наблюдений, если прибавляют



Рис. 37. Весовая шкала.

среднее первого и третьего ко второму, принимая во внимание знак. Если мы таким образом получим точки поворота 52, — 43, 51, то отклонение $\frac{52 + 51}{2} = 51,5$ минус 43 равно 8,5.

При каждом обыкновенном взвешивании кладут вещество на левую чашку, а на правую — разновески в той последовательности, в какой они находятся в ящике; из дробных частей грамма — дециграммы и сантиграммы. В продаже обычно имеется разновес, заключающий и миллиграммы. Последние совершенно излишни и для удешевления могут отсутствовать. При каждом наладывании и снятии разновесок необходимо весы арретировать.

Взвешивание неизвестных тяжелых объектов может быть существенно сокращено путем определения приблизительного веса (в целых граммах) на почтовых весах. Весьма подходящими для этого являются почтовые весы с двумя чувствительностями и двумя пределами измерения до 50 г

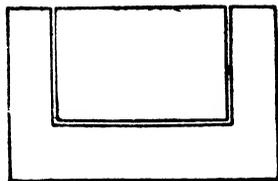


Рис. 36. Двойная полка для весов.

и 250 г. На некоторых аналитических весах подобные приспособления приделаны в том же шкафчике, и их можно посредством особого арретира или включать в действие или выключать.

Если урановешивание разновесками доведено до того, что следующий сантиграмм дает перевес, то тогда закрывают шкафчик и отыскивают сантиграммовым рейтером две смежные десятые доли деления на коромысле, находясь на которых рейтер заставляет стрелку отклоняться один раз вправо, другой раз влево. Каждый раз наблюдают колебания и из них вычисляют отклонения. Смотря по тому, нужно ли принимать во внимание нулевое положение ненагруженных весов или нет, интерполируют десятые доли миллиграмма между наблюдаемыми отклонениями и положением ненагруженных весов, или же между этим последним и нулевой точкой, между тем как целые миллиграммы отсчитывают по делениям коромысла весов, на которое насажен рейтер.

Если a выражает отклонение при меньшей нагрузке, b — такое же отклонение при нагрузке, большей на 1 мг, а c — отклонение ненагруженных весов, то для получения истинного веса к первой нагрузке прибавляют $\frac{a-c}{a-b}$.

Например, пусть наблюдение показало:

	Точки поворота	поэтому отклонения
Весы ненагруженные	-12, + 8 - 11	$c = - 3,5$
Нагрузка в 23,522 г	+ 13; - 3 + 11	$a = + 9,0$
„ „ 23,523 г	- 42, + 30 - 39	$b = - 10,5$

Следовательно, доли миллиграммов составляют $\frac{9,0 + 3,5}{9,0 + 10,5} = 0,64$, а вес равен 23,52264¹.

Так как $a - b$ в большинстве случаев лежит поблизости от кратного десяти, то можно с успехом применить указанный на стр. 52 метод сокращенного деления. В нашем случае это дало бы

$$\frac{9,0 + 3,5}{9,0 + 10,5} = \frac{12,5(+2,5\%)}{19,5(+2,5\%)} = \frac{12,8}{20,0} = 0,64.$$

Произведенные этим путем точные взвешивания должны производиться только там, где они уместны, т. е. когда мы уверены, что взвешиваемый объект точно определим в долях миллиграмма. Это случается реже, чем обычно предполагают. Большие стеклянные сосуды, предметы из каучука, платиновые тигли, платиновые чашки особенно часто изменяют свой вес на целые миллиграммы вследствие притяжения влаги, в зависимости от состояния атмосферы. Поэтому такие предметы по большей части сохраняют в эксиккаторе и взвешивание производят как можно быстрее, так как поддержание сухости воздуха в шкафчике при помощи хлористого кальция и т. п. является довольно обманчивым.

¹ Обычно требуется при взвешивании вычислить нулевые положения стрелки. Последние находятся в простом соотношении с отклонениями, а именно — составляют половину последних. Вычисление дает частное $\left(\frac{a}{2} - \frac{c}{2}\right) : \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{2}\right)$, которое равно $\frac{a-c}{a-b}$, таким образом производят три лишних деления на 2, которые избегнуты в способе, указанном в тексте.

Очень рационально, особенно при частых взвешиваниях, пользоваться в качестве тары дубликатом прибора, подвергающимся тем же операциям, что и основной прибор.

Если взвешивание должно быть точным лишь до нескольких десятых миллиграмма, то этот способ можно еще значительно сократить. Чувствительность весов—или отклонение, вызванное перевесом в один миллиграмм,—довольно постоянна во времени и на хороших весах изменяется незначительно и при различной нагрузке.

Раз навсегда определяют это значение для различных нагрузок (при чем целесообразно постоянную чувствительности сделать по возможности близкой к кратному десяти путем вращения регулирующего противовеса) и составляют таблицу или строят кривую, которая выражает зависимость чувствительности от нагрузки.

Тогда требуется определить одно единственное отклонение, если дано нулевое положение, так как вышеупомянутое значение $a - b$ есть „чувствительность“; если отклонение $a - c$ от нулевого положения известно, то достаточно разделить его на постоянную чувствительности, чтобы получить десятые миллиграмма с точностью до одной или двух единиц. Чтобы уменьшить возможные ошибки, надо следить за тем, чтобы та доля миллиграмма, которую надо прибавить или отнять, не превышала 0,5.

Чтобы вместо деления применять умножение, надо в таблице или же на кривой выразить зависимость «нечувствительности» от нагрузки. «Нечувствительность» есть величина, обратная чувствительности, следовательно $\frac{1}{a - b}$; она указывает количество децимиллиграммов на одно деление шкалы при двойном колебании.

Такие взвешивания, которые можно быстро производить при некотором навыке, в то же время только в опытных руках дадут хорошие результаты. Начинающему рекомендуется придерживаться более обстоятельного способа до тех пор, пока он не будет уверен, что в совершенстве овладел весами.

Абсолютное взвешивание. Иногда надо найти абсолютный (не относительный) вес, как это бывает при точном приготовлении растворов, при вывешивании объемов и т. д. Тогда возможная неравноплечность весов должна быть исключена. Это достигается путем двойного взвешивания или взвешивания по методу замещения.

При двойном взвешивании предмет взвешивают один раз на левой, второй раз—на правой чашке. Предположим, что веса будут G_1 и G_2 , тогда абсолютный вес ¹

$$G = \frac{1}{2} (G_1 + G_2).$$

Соотношение длин плеч коромысла равно $1 + \frac{G_1 - G_2}{G_1 + G_2}$. Оно остается довольно постоянным времени, но все же несимметричным нагреванием (солнце, печь) могут быть вызваны значительные изменения.

При взвешивании по методу замещения предмет прежде всего точно тарируется (для чего пользуются попросту вторым набо-

¹ Строго говоря, он равен $\sqrt{G_1 \cdot G_2}$, что практически идентично с $\frac{1}{2} (G_1 + G_2)$.

ром разновесок, который совсем не должен быть точным), после чего предмет снимается с чашки и заменяется точным разновесом, пока весы дадут то же отклонение, как и при тарировании. Как тарирование, так и взвешивание тары производятся путем наблюдения колебаний.

Поправка на взвешивание в воздухе. Как было упомянуто, весы показывают силы, действующие в точке подвеса призм. Кроме веса чашек и их нагрузок на весы действуют еще другие силы, из которых самые значительные возникают вследствие вытеснения воздуха.

Если d является весом одного мл воздуха и v — объемом взвешиваемого предмета, то вес его оказывается меньше на vd , а его истинный вес составляет $G + vd$, если G есть вес кажущийся.

Вес одного мл воздуха при 0° и 76 см барометрического давления составляет 0,001293 г. При комнатной температуре, принимая во внимание среднюю влажность, которая понижает вес, можно считать $d = 0,00120$. За объем тела мы принимаем произведение из его веса на его удельный объем φ ; вместо последнего можно взять обратный удельный вес $\frac{1}{s}$. Поэтому

$v = \frac{G}{s}$, и удельный вес тела будет

$$G + \frac{0,0012G}{s} = G \left(1 + \frac{0,0012}{s} \right).$$

Вследствие малой величины этой поправки можно смело G в выражении $v = \frac{G}{s}$ заменить кажущимся весом G , хотя, строго говоря, оно должно бы быть истинным весом. Чтобы в этом убедиться, можно после того, как вычислен истинный вес, подставить его в выражение $v = \frac{G}{s}$, — оказывается, что это не вызывает никакого изменения значащих цифр. Так если поправка составляет 0,001, эта поправка поправки обуславливает изменение конечного результата в пределах до $(0,001)^2 = 0,000001$.

Равным образом требуется обратить внимание на вытеснение воздуха разновесками, если речь идет об абсолютном взвешивании. Если надо определить, как это часто случается, лишь относительный вес, то вытеснение воздуха в расчет не принимается, так как влияние этого опущения сказывается в том, что все разновески (из одинакового материала) изменяются пропорционально их величине, т. е. изменяется единица разновеса. Для медных разновесок ($s = 8,5$) вытеснение составляет 0,00014 от их веса, т. е. 0,14 мг на каждый грамм. Эта величина вычитается из вычисленного выше истинного веса, если разновес верен для безвоздушного пространства, как это всегда предполагается.

Таким образом истинный вес G_0 тела, взвешенного медными разновесками, если его кажущийся вес равен G , определяется следующим выражением:

$$G_0 = G \left(1 + \frac{0,0012}{s} - 0,00014 \right) = G (1 + k).$$

Для ряда различных значений s Kohlrausch вычислил следующую таблицу,¹ где k есть прибавленная к каждому грамму кажущегося веса поправка в миллиграммах.

¹ Lehrbuch der prakt. Physik, 16 изд., стр. 807.

Поправка на потерю веса в воздухе

<i>s</i>	<i>k</i>	<i>s</i>	<i>k</i>	<i>s</i>	<i>k</i>
0,7	+ 1,57	2,0	+ 0,457	8	+ 0,007
0,8	+ 1,36	2,5	+ 0,337	9	- 0,010
0,9	+ 1,19	3,0	+ 0,257	10	- 0,023
1,0	+ 1,06	3,5	+ 0,200	11	- 0,034
1,1	+ 0,95	4,0	+ 0,157	12	- 0,043
1,2	+ 0,86	4,5	+ 0,124	13	- 0,051
1,3	+ 0,78	5,0	+ 0,097	14	- 0,057
1,4	+ 0,71	5,5	+ 0,075	15	- 0,063
1,5	+ 0,66	6,0	+ 0,057	16	- 0,068
1,6	+ 0,61	6,5	+ 0,042	17	- 0,072
1,7	+ 0,56	7,0	+ 0,029	18	- 0,076
1,8	+ 0,52	7,5	+ 0,017	19	- 0,080
1,9	+ 0,49	8,0	+ 0,007	20	- 0,083
2,0	+ 0,46			21	- 0,086

Рациональнее с самого начала производить вычисления над удельным объемом, а не над удельным весом, так как из них обоим удельный вес вообще является менее научным понятием, потому что изменяется не масса или вес, а объем объектов. Если $\varphi = \frac{1}{s}$ есть удельный объем, то уравнение для медных разновесок будет

$$G_0 = G (1 + 0,0012 \varphi - 0,00014).$$

В то время как зависимость поправки *k* от удельного веса *s* представляет собою функцию второго порядка, соотношение между *k* и φ — линейное, что для интерполяции представляет большую выгоду. Таблица, соответствующая предыдущей, изобразится так:

Поправка на потерю веса в воздухе

φ	<i>k</i>	φ	<i>k</i>	φ	<i>k</i>
1,5	+ 1,66	0,9	+ 0,94	0,3	+ 0,22
1,4	+ 1,54	0,8	+ 0,82	0,2	+ 0,10
1,3	+ 1,42	0,7	+ 0,70	0,1	- 0,020
1,2	+ 1,30	0,6	+ 0,58	0,09	- 0,032
1,1	+ 1,18	0,5	+ 0,46	0,08	- 0,044
1,0	+ 1,06	0,4	+ 0,34	0,07	- 0,056
				0,06	- 0,068
				0,05	- 0,080

На соответствующих кривых, конечно, заметно это различие; для *s* и *k* кривая сильно изогнута, в то время как кривая для φ и *k* идет в виде прямой линии (рис. 38).

Более точные поправки, чем те, которые здесь указаны, требуются весьма редко; даже St. s при своих определениях атомных весов удовлетворялся этим способом вычисления.

Иногда приведенный здесь способ внесения поправок может оказаться иллюзорным, так как твердые тела, в особенности порошки с порами, поглощают из воздуха газы и водяной пар, впрочем обычно в настолько малых количествах, что увеличение в весе имеет значение лишь при наиболее точных определениях. ¹

¹ Это обстоятельство наблюдал Turner (Phil. Trans. 133, 523, 1833), позже оно было подтверждено Marignac'ом Oeuvr. I, 95 и Stas, Oeuvr I, 477, так же как и новейшими исследованиями Guye и Zachariades, C. r. 149, 1122, 1909; Guye и Moles, J. chim. phys. 15, 360, 1917; Scott, Proc. chem. Soc. 25, 286, 1909; Richards и Baxter, J. Am. chem. Soc. 32, 507, 1910; Richards, Köthner и Tiede, Z. anorg. Ch. 61, 320, 1909.

В качестве примера можно привести Fe_2O_3 , прокаленную при 700° , которая, по опытам Ruer и Kuschmann¹ и Zintl и Goubeau, адсорбирует из воздуха при комнатной температуре газ в количестве 0,0025 % своего веса. Точно так же значительные количества не только воды, но и сухих газов, адсорбируют KNO_3 , KCl , NH_4Cl , NaNO_3 , CaCl_2 , PbSO_4 , CuO , CeO_2 и в особенности SiO_2 .

В таких случаях необходимо взвешивать вещества в сосудах, из которых выкачан воздух. Пр бор, защищающий прокаленное вещество по крайней мере от поглощения воды до взвешивания (по Th. W. Richards'у), описан в гл. 11, стр. 281.

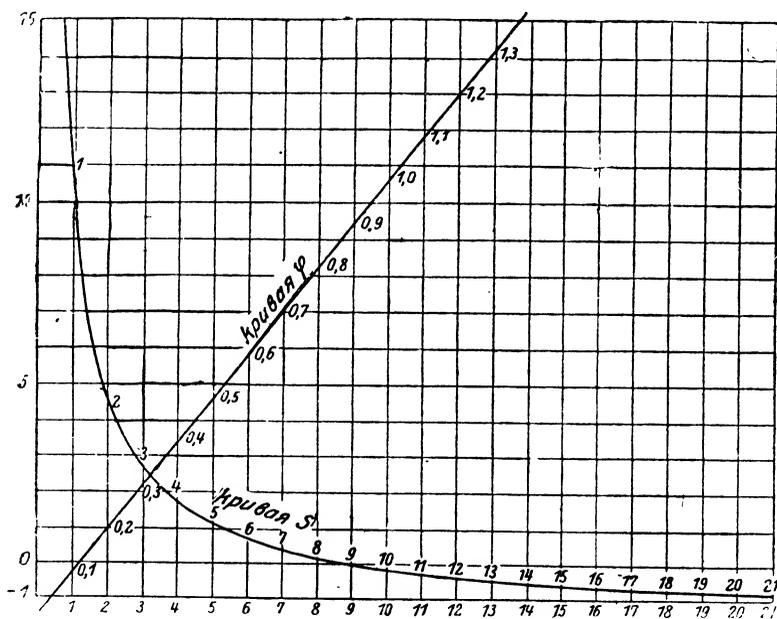


Рис. 38. Поправки при взвешивании.

Разновески. Каждый разновес имеет погрешности, которые, правда, малы при тщательном его изготовлении, но все же при более точной работе нужно ознакомиться с их величиной и при вычислении принимать их в расчет.

Разновесы выделяются из платины, нейзильбера или алюминия; они различаются формой (пяти-, четырех- и трехугольные свинцовые, крючкообразные, спирально-завитые или плоские—из проволоки). Наилучшие подразделения в наборе разновесов — 1, 2, 2, 5, 10, 20, 50 и т. д.

Способ поправок настолько обстоятельно описан Kohlrausch'ем в его учебнике практической физики, что с его разрешения эти указания приводятся здесь дословно.

Таблица поправок разновеса

«Задача определения ошибки разновеса в общем сводится к тому, что, производя столько взвешиваний, сколько разновесов надо проверить,

¹ Z. anorg. Ch. 154, 69, 1926; 166, 257, 1926; 173, 233, 1928.

² Z. anorg. Ch. 163, 105, 1927.

мы получаем такое же количество уравнений, из которых выводится соотношение плеч весов и соотношение разновесок между собою.

При обычно применяемом наборе разновесок можно придерживаться следующей схемы. Более крупные разновески обозначают:

$$50' \ 20' \ 10' \ 10'' \ 5' \ 2' \ 1' \ 1'' \ 1''''.$$

Производят двойное взвешивание разновески 50' и суммы остальных разновесок. Предположим, найдено, что весы находятся в равновесии (стрелка в том положении, в котором она находится при ненагруженных весах), если

слева	справа
$50'$	$20' + 10' + \dots + r \text{ мг}$
$20' + 10' + \dots + l \text{ мг}$	$50'$

то соотношение плеч весов будет

$$\frac{R}{L} = 1 + \frac{l - r}{100\,000}$$

и

$$50' = 20' + 10' + \dots + \frac{1}{2}(r + l).$$

Пример. Пусть $r = -0,63$, $l = +2,73$ мг, тогда $50' = 20' + 10' + \dots + 10,5$ мг и $R/L = 1,0000336$.

Таким же образом сравнивают $20'$ с $10' + 10''$ и $10'$ с $10''$, также с $5' + 2' + \dots$. При этом в общем мы найдем, что соотношение плеч весов до некоторой степени зависит от нагрузки. Однако соотношение это настолько постоянно, что для более мелких разновесок теперь уже достаточно единичного взвешивания. Тогда положенная направо разновеска p , по внесении поправки на неравноплечность, будет иметь значение $p \frac{R}{L}$.

Далее при сравнении разновески в 5 г с суммой мелких разновесок пусть будет найдено, что весы в равновесии, если

$$\text{слева } 5' + 0,31 \text{ мг, справа } 2' + 1' + 1'' + 1''',$$

то на равноплечных весах получилось бы равновесие при $5' + 0,31$ мг и $(2' + 1' + \dots) \times 1,0000336$ или $2' + 1' + \dots + 0,17$ мг.

Следовательно $5' = 2' + 1' + 1'' + 1''' - 0,14$ мг.

Эти взвешивания дадут

$$\begin{aligned} 50' &= 20' + 10' + \dots + A \\ 20' &= 10' + 10'' + B \\ 10'' &= 10' + C \\ 5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 10' + D, \end{aligned}$$

где, конечно, A, B, C, D могут быть положительными или отрицательными. Полученное из уравнений значение пяти разновесок должно быть выражено какой-нибудь единицей, — сумма отдельных граммов пока что рассматривается как одна разновеска. Если не производится одновременно сравнение с нормальным разновесом, то единицу надо выбрать так, чтобы поправки отдельных разновесок по возможности были малы, а это имеет место, когда вся сумма рассматривается как правильная, т. е. когда принимают, что

$$50' + 20' + 10' + \dots = 100 \text{ г.}$$

Если для краткости написать ¹

$$S = \frac{1}{10} (A + 2B + 4C + 2D),$$

то легко можно доказать, что

$$\begin{aligned} 10' &= 10 \text{ г} - S \\ 10'' &= 10 \text{ г} - S + C \\ 5' + \dots &= 10 \text{ г} - S + D \\ 20' &= 20 \text{ г} - 2S + B + C \\ 50' &= 50 \text{ г} - 5S + A + B + 2C + D = 50 \text{ г} + \frac{1}{2} A. \end{aligned}$$

Проверка правильности арифметического вычисления состоит в том, что если поправки определены в числах, то сумма последних должна быть равна 0, и что все четыре уравнения наблюдений превращаются в тождество.

Предположим далее, что при сравнении разновесок 5', 2', 1', 1'', 1''' между собой найдено:

$$\begin{aligned} 5' &= 2' + 1' + 1'' + 1''' + a \\ 2' &= 1' + 1'' + b \\ 1'' &= 1' + c \\ 1''' &= 1' + d. \end{aligned}$$

Если для краткости напишем

$$s = \frac{1}{10} (a + 2b + 4c + 2d + S - D),$$

то получится так же, как и выше

$$\begin{aligned} 1' &= 1 \text{ г} - s \\ 1'' &= 1 \text{ г} - s + c \\ 1''' &= 1 \text{ г} - s + d \\ 2' &= 2 \text{ г} - 2s + b + c \\ 5' &= 5 \text{ г} - 5s + a + b + 2c + d. \end{aligned}$$

Так же поступают и с более мелкими разновесками, причем обычно неравноплечность весов не принимается во внимание.

До сих пор мы рассматривали сумму более крупных разновесок как правильную, чтобы получить по возможности малые ошибки. Для большинства работ (химический анализ, удельный вес), требующих лишь относительного взвешивания, этого достаточно. Если же надо составить таблицу ошибок, отнесенную к истинному весу в граммах, то необходимо разновески или же одну из них сверить с нормальной развеской. Вычисление производится, как было указано выше».

Во многих отношениях, технически и арифметически, проще и нагляднее метод Richards'a: ²

¹ Величина S получается, если в уравнении

$$100 = 50' + 20' + 10' + 10'' + 5' + 2' + 1' + 1'' + 1'''$$

все разновески относим к разновеске 10' и делим полученную таким образом сумму поправок на 10 (см. дальше).

² Th. W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 605 (1900).

1. Взвешивание производится по методу замещения, а не двойного взвешивания, как у Kchlrausch'a. 2. За единицу, к которой сначала мы относим все разновески, принимается сантиграммовая. Чтобы иметь возможность произвести все нужные для проверки сравнительные взвешивания, также требуются три сантиграммовые разновески, при чем третью берут из другого набора или же делают из платины или тонкого алюминия. Разновески, которые надо сравнить, кладут одну за другой на левую чашку и приводят весы в равновесие при помощи подходящей тары на правой чашке.

Тогда перемещение рейтера указывает непосредственно разницу в весе разновесок. Весьма удобной тарой является второй набор. Рейтер должен находиться по возможности на середине правого плеча коромысла, чтобы путем его передвижения можно было выравнять все разницы в весе. Для этой цели либо кладут на левую сторону добавочную разновеску, приблизительно в 5 мг (из обрезков платины или станиоля), либо достигают этого путем поворачивания регулятора влево. Таким образом этот метод осуществляется так.

Кладут первую сантиграммовую разновеску ($0,01'$) на левую чашку весов, на правую — сантиграммовую разновеску из другого набора и регулируют весы, чтобы рейтер при равновесии находился приблизительно на середине коромысла. Пусть при равновесии весов положение его соответствует делению $4,63$ мг. Затем снимают $0,01'$ с левой чашки и заменяют разновеской $0,01''$. Чтобы снова привести весы в равновесие, нужно передвинуть рейтер приблизительно до деления $4,51$. Таким образом $0,01''$ легче, чем $0,01'$ на $0,12$ мг, т. е. $0,01'' = 0,01' - 0,12$ мг.

Чтобы быть уверенным, что за время взвешивания с весами не произошло никакого изменения, снова кладут $0,01'$ на левую чашку.

Так же сравнивают $0,01'''$ с $0,01'$, затем $0,02$ с суммой двух сантиграммов и т. д. (как выше). В конце концов получают вес каждой разновески, отнесенный к первой сантиграммовой разновеске ($0,01'$). Теперь можно либо считать сумму всех разновесок правильной (чтобы поправки были возможно малыми), либо сравнить одну из разновесок с нормальной. Связанные с этим вычисления очень упрощаются применением правил для упрощенных вычислений с малыми слагаемыми.

Схема проверки разновеса в другом наборе строится очень легко на основании вышесказанного.

Для различения разновесок с равным номинальным значением цифры должны быть выгравированы разными способами или снабжены индексом; иногда приходится прибегать к случайным отличительным знакам. На жестяных разновесках загибают разные углы. — Если более крупные разновески сделаны из одинакового материала, по мере веса в воздухе не принимается в соображение, при более же мелких эта разница не оказывает заметного влияния.

Для проверки более мелких разновесок пользуются по возможности более легкими, т. е. при равном периоде колебаний более чувствительными весами. Взвешивания производятся путем наблюдения колебаний, при чем часто повторно определяют нулевую точку. Если привыкнуть пользоваться разновесками в определенной последовательности, то каждый общий вес будет выражен одними и теми же разновесками. Таким образом можно легко

вычислить таблицу ошибок для общего веса, разделяя его на сотые, десятые, единицы, десятки и т. д. граммов.

Микровесы¹ — служат для взвешивания легких предметов, весом менее одного грамма, и в зависимости от конструкции могут применяться как для весьма легких предметов, так и для относительно тяжелых, но вес которых должен быть определен с большой точностью.

Простейшие конструкции² основаны на прогибе закрепленной одним концом нити из стекла или кварца, другой конец которой нагружается и передвигается, таким образом, вдоль шкалы: отсчет на последней, в случае необходимости, производят при помощи микроскопа.

Микровесы с прогибом — рис. 39 (Volmer) — пригодны для нагрузок в несколько миллиграмм, взвешиваемых с точностью до 10^{-7} г, в особенности для объектов, вес которых постепенно изменяется (отдача газа, испарение, адсорбция). Они изготавливаются, за исключением пробки *S* (кварц), от которой оттянута нить *F*, из стекла, закрыты спереди наклеенной стеклянной пластинкой *P*, сквозь которую в микроскоп с окулярной шкалой наблюдают зачерненный кончик нити; пластинка эта также иногда снабжена шкалой. В нижней части припаян отросток, закрытый стеклянными пластинками *P*₁ и *P*₂, в который помещают на длинном крючке взвешиваемый объект. Крючок шарниром скреплен с нитью *F*. Тубулус

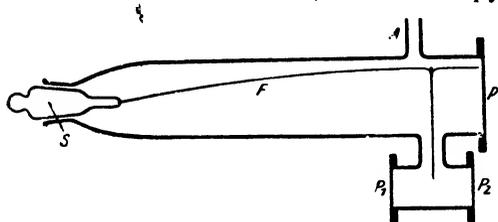


Рис. 39. Микровесы (с прогибом).

А служит для откачивания, сушки и впуска газа. Подъемная сила (1 — 0,1 г) и чувствительность (относительно — около 10^{-4}) регулируются изменением толщины нити *F*.

На эластической деформации основаны также микровесы с спиральной пружиной из тонкой кварцевой нити, закрепленной верхней частью; объект помещается на нижней части, прибор заключен в сосуд, снабженный приспособлением для откачивания воздуха.³ При длине нити 75 — 150 см, диаметре витков 1,25 см и средней толщине нити 0,2 мм наблюдаемое в микроскоп удлинение составляет около 0,1 мм на мг, подъемная сила — около 1 г.

Плоскую спираль из металлической ленты применяет фирма Hartmann и Braun для своих торсионных (крутильных) весов, указывающих вес подвешенного снаружи объекта непосредственно на круговой шкале и изготавливаемых для различных нагрузок (с точностью до 10^{-6} г).

¹ Сведения о микровесах см. у Eversheim'a, Z. wiss. Mikrosk. 33, 151, 1917, и у F. Etmich'a, Methoden der Mikrochemie в Abderhaldens Handbuch.

² Salvioni, ср. Giesen, Ann. Phys. (4) 10, 830, 1903; M. Volmer, Diss. Leipzig (1910).

³ McVain и Vackr, J. Am. Chem. Soc. 48, 690 (1926). Дальнейшие приложения см. P. T. Newsome. Ind. Eng. Chem. 20, 827 (1928). — Пружинные весы из металлической проволоки (сталь 0,05 — 0,07 мм диаметром, также вольфрам и тантал), дающие отклонение в 2 мм на 1 мг, описывает F. Etmich, Monatsh. Ch. 36, 407 (1915). Об изготовлении спиралей из кварцевых нитей — см. Drane, Phil. Mag. (7), 5, 559 (1928).

Большинство других конструкций — к о р о м ы с л о в ы е м и к р о в е с ы. Для больших нагрузок, 10 — 20 г, они изготовляются из металла; чувствительность их достигает 0,00001 г.

Nernst и Riesenfeld¹ заменили призмы коромысла скрепленной с последним под прямым углом осью из кварцевой нити, кручение которой создает момент, противодействующий моменту груза (рис. 40). Эта форма может применяться лишь для более легких объектов; отсчет производят, как и при вышеописанной конструкции Salvioni-Volmer, — по отклонению коромысла. Чувствительность достигает 10^{-7} — 10^{-8} г, нагрузка до 0,02 г.

Наибольшей абсолютной, а также относительной чувствительности можно достигнуть на коромысловых весах Steele и Grant'a.² Для компенсации веса объекта пользуются весом воздуха, вытесненного пустотелым стеклянным шаром, для чего варьируют давление в герметически закрытом корпусе весов.

Измерение производят, отсчитывая давление. Первоначально построенное

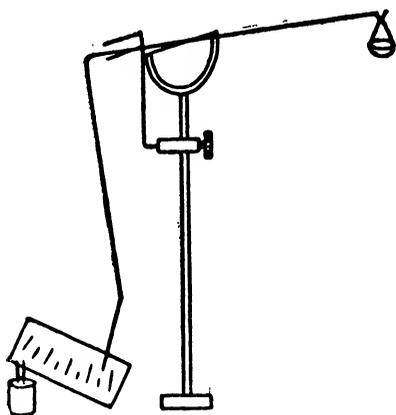


Рис. 40. Крутильные весы по Nernst'у и Riesenfeld'у.

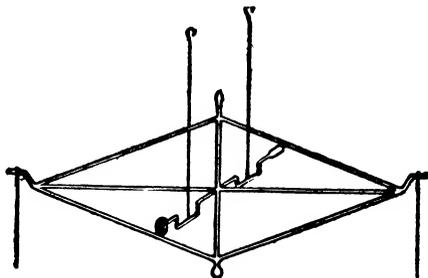


Рис. 41. Кварцевое коромысло Pettersson'a.

из стеклянных палочек коромысло Н. Pettersson³ заменил приспособлением, изображенным на рис. 41: оно изготовлено целиком из кварца и покоится не на призмах, а на тонких кварцевых подвесах, похожих на предложенную ранее (1895) Ångström'ом конструкцию. Подъемная сила этих весов — несколько дециграмм, чувствительность их — до 10^{-9} г.

¹ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 2086 (1902). См. также O. Brill, там же 38, 140 (1904); Riesenfeld и Möller, Z. Elektrochem. 21, 131 (1914); F. Emich, Monatsh. Ch. 36, 407 (1915). Конструкцию, сходную с конструкцией Volmer-Salvioni, — см. Volmer и Mahner, Z. physikal. Ch. 115, 248 (1925).

² Proc. Roy. Soc. London, 82, 580 (1909); Ramsay и Gray, там же 84, 536 (1910).

³ Диссертация, Stockholm 1914 (Göteborg, Wald. Zacharissons-Boktryckeri), реф. в Ann. Physik. Weibl. 40, 378 (1916). Там же подробности теории этих весов. Для взвешивания газов (см. гл. 8). Aston'ом приспособлены весы Steel'я, Pr. Roy. Soc. 89, 489 (1914). Изготавливаемые фирмой Bunge весы обычной грузоподъемности (100 г) могут быть превращены, по желанию, в микровесы средней чувствительности ($\pm 0,01$ мг) при помощи насаживаемого контргруза, что представляет значительное удобство. Подобные же весы изготовляют Sartorius и Kuhlmann.

Whiddington и Long ¹ пытались заменить взвешивание путем вытеснения воздуха еще более тонким методом — ультрамикрометром. ² Повышение точности, получившееся в результате этого значительного усложнения, вводит однако весы в область непостоянства чувствительности. Об электромагнитном тарировании см. у Emich'a, ³ о других усовершенствованиях — см. у E. I. Hartung'a. ⁴

Все микровесы необходимо защищать от сотрясений. Поскольку они не требуют особого фундамента, как приборы Steele и Grant'a или Pettersson'a, их нужно устанавливать на прочных кронштейнах с бортами (ср. рис. 36) и снабжать амортизацией от сотрясений, описанной в гл. 14 для гальванометров. ⁵

От колебаний температуры ⁶ их нужно защищать ящиками, так как разность температур вызывает воздушные течения. От могущих возникнуть электростатических зарядов весы предохраняют, помещая в ящик небольшой кусок смоляной руды. ⁷

Обращение принципа Steele и Grant'a дает возможность определять плотность газов. Ср. об этом в гл. 8.

Определение массы при помощи весов. Благодаря тому обстоятельству, что в данной местности между массой и весом имеется строгая пропорциональность, весы являются точнейшим инструментом для определения массы, хотя они, как было сказано, служат для измерения непосредственно лишь силы. Эталоном массы служит хранящийся в Париже платино-иридиевый цилиндр, масса которого названа килограммом, и тысячная часть которого — грамм, г —, принята в науке за единицу массы. Сравнение существующих разновесов с нормальным производится тем же способом, как и проверка масштабов.

Раньше грамм принимался равным массе миллилитра (мл) воды при 4°. Точное определение этого соотношения показало, что масса 1 мл воды при максимальной плотности составляет 0,99997 г (с точностью до $\pm 0,00002$ г). Ср. главу 8.

Глава 4

Измерение температуры

Температурные шкалы. Общепринятая интернациональная стоградусная температурная шкала основана на повышении давления водорода при повышении температуры, при условии сохранения объема. (Давление водорода при 0° Ц должно равняться 100 см ртути). Повышение температуры принимается прямо пропорциональным повышению давления. Один градус международной стоградусной шкалы соответствует сотой доле повышения давления, имеющего место при постоянном объеме

¹ Phil. Mag. (6), 49, 113, 1925.

² Ср. стр. 58 примеч. 2.

³ Статья „Methoden der Mikrochemie“ в Abderhaldens Handbuch.

⁴ J. Chem. Soc. London, 125, II, 2198 (1924) и 840 (1926).

⁵ Ср. также F. Emich, Monatsh. Ch. 36, 407 (1915).

⁶ Emich, цит. ст.

⁷ Emich и E. Schwarz-Bergkampff, Z. anal. Chem. 69, 321 (1926).

водорода, когда этот последний переносится из температуры тающего льда в температуру кипящей при нормальных условиях воды.

Так как водород при более высоких температурах является непригодным в качестве термометрического вещества, то для таких температур в Германии и Франции употребляется шкала, предполагающая пропорциональность между повышением температуры и повышением давления чистого азота (или же воздуха).

Английские газотермометрические шкалы при более высоких температурах базируются на том допущении, что одинаковому повышению объема азота (или же воздуха) при постоянном давлении соответствует равное повышение температуры. Кроме того в Англии употребляются еще две «платиновые шкалы», которые основаны на повышении электрического сопротивления чистой прокаленной платины при повышении температуры. Так называемая «платиновая шкала» просто предполагает температуру прямо пропорциональной повышению сопротивления.

На платиновой шкале Британской Ассоциации температура является функцией 2-го порядка сопротивления платины. Три постоянные точки, нужные для вычисления трех коэффициентов в формуле $t = t_0 + aw + bw^2$, являются точками замерзания и кипения воды и точкой кипения серы, принятой за $444,55^\circ$.¹

Международная температурная шкала отнесена между -183° и $+630^\circ$ к платиновому термометру сопротивления, между 630° и 1063° — к платино-платинородиевому термоэлементу, выше этой температуры — к оптическому пирометру (см. гл. 19 и 23).

Сравнение различных шкал. Международная водородная шкала между 0° и 100° в пределах ошибок опыта не отличается от термодинамической.

По сравнению с термодинамической шкалой водородный и азотный термометры при постоянном давлении (1 атмосфера) дают отклонения, которые показаны в следующей таблице² для некоторых температур:

Термодинамическая	Гелий	Водород	Азот
— 250	— 260,500	—	—
— 250	— 250,195	—	—
— 225	— 225,077	—	—
— 200	— 200,046	— 200,368	— 205,4
— 175	— 175,028	— 175,230	—
— 150	— 150,018	— 150,139	— 151,35
— 125	— 125,011	— 125,084	—
— 100	— 100,006	— 100,052	— 100,45
— 75	— 75,004	— 7,032	—
— 50	— 50,002	— 50,018	— 50,12
— 25	— 25,001	— 25,007	—
0	0,000	0,000	0,000
+ 50	—	+ 50,002	+ 50,24
+ 100	—	+ 100,000	+ 100,000
+ 200	—	+ 200,017	+ 200,11
+ 300	—	—	+ 300,3
+ 400	—	—	+ 400,4
+ 500	—	—	+ 500,6
+ 1000	—	—	+ 1001,6

¹ Ср. в особенности Holborn, Scheel u. Henning, Wärmetabellen, Braunschweig, F. Vieweg (1919) и Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, V Aufl. I Erg.-Bd., стр. 675, (1927).

² По F. Henning, Temperaturmessung, Braunschweig, Fr. Vieweg (1915).

Измерительные аппараты. В настоящее время для измерения температур употребляются: 1) ртутные (вообще жидкостные) термометры; 2) газовые термометры; 3) термометры, использующие давление паров; 4) термометры сопротивления, основанные на изменении электрического сопротивления в зависимости от температуры; 5) термоэлементы, основанные на возникновении электродвижущей силы при нагревании спая различных металлов; 6) оптические термометры, основанные на зависимости лучеиспускания от температуры.

Точность измерения температур. Максимальная точность, с которой может быть измерена или же воспроизведена температура, для первых пяти способов приблизительно одинакова, а именно: пределы ошибок для температур между 0° и 100° доходят приблизительно до $\pm 0,005^{\circ}$, для температур около 200° — приблизительно до $\pm 0,01^{\circ}$, около 300° — приблизительно до $\pm 0,3^{\circ}$; около 400° — приблизительно до $\pm 0,9^{\circ}$ и около 500° — приблизительно до $\pm 0,2$ (при 1000° — приблизительно до $\pm 1^{\circ}$). Для измерения малых разностей температур (от 0° — 100°) больше всего пригодны электрические способы, так как они дают возможность установить разность температур приблизительно до $0,000001^{\circ}$, в то время как ртутным термометром в лучшем случае можно определить разность с точностью до $\pm 0,0002^{\circ}$.

Средняя ошибка определения температуры обыкновенным лабораторным термометром значительно больше. Если даже термометр проверен по нормальному термометру и приняты во внимание важнейшие источники ошибок, то и тогда точность между 0° и 100° составляет лишь около $\pm 0,02^{\circ}$ и соответственно меньше при более высокой температуре (приблизительно $0,05^{\circ}$ при 200° , приблизительно $0,5^{\circ}$ при 400°). Стержневые термометры в опытных руках несколько точнее, чем трубчатые.

Если не устранить наиболее важных источников ошибок, то точность сильно понижается. Ошибка может увеличиться между 0° и 100° до нескольких десятых, а при более высоких температурах до нескольких целых градусов (в зависимости от условий, до 20° и более).

Ртутные термометры. Несмотря на то, что ртутный термометр является наименее подходящим инструментом для измерения температур, он в настоящее время чаще всего употребляется из соображений удобства отчета.

При том большом значении, которое имеет температура во всех физико-химических процессах, знание техники измерений температуры ртутным термометром при всех исследованиях в нашей области является необходимым. Более подробное обсуждение этой техники и источников ошибок тем более необходимо, что именно определение температуры ртутным термометром производится часто очень небрежно.

Полная поверка ртутного термометра трудна и продолжительна. В настоящее время исследователи избавлены от этой работы, так как Всесоюзный Институт Метрологии и Стандартизации (ВИМС) в Ленинграде производит сравнение ртутных термометров с газовыми термометрами с приближением до любой нужной точности. Каждая лаборатория может иметь исправленный нормальный термометр, с которым сравниваются рабочие инструменты; поэтому в настоящее время наиболее значительная часть предварительной термометри-

ческой работы состоит в сравнении взятого для употребления термометра с нормальным.

При покупке термометров, в особенности без свидетельства, необходимо обращать внимание на следующие пункты. Сосуд для ртути не должен круто переходить в капилляр (в особенности в термометрах Вескманн'a, ср. гл. 12, стр. 303), шкала должна быть разделена а к к у р а т н о. Толщина штриха не должна превышать $\frac{1}{20}$ интервала. Необходимо проверить точку замерзания воды и две других удобных для воспроизведения точки; если погрешность велика, термометр негоден. В термометрах Вескманн'a можно прогнать оторванный столбик ртути вдоль капилляра и им прокалбировать.

Но даже при использовании проверенного термометра надо знать важнейшие источники ошибок и уделять им должное внимание, если действительно необходимо достичь между 0° и 100° возможной точности от $0,01^\circ$ до $0,02^\circ$ и если при более высоких температурах должны быть устранены грубые ошибки в несколько градусов.

Важнейшие источники ошибок суть следующие: 1) «явления последействия» стекла, 2) «выступающий столбик ртути», 3) мертвый ход и 4) возгонка ртути.

Явления «последействия стекла»¹ обуславливают зависимость объема сосуда термометра не только от температуры данного момента, но также и от состояния его в прошедшее время. Различают также изменения объема двоякого рода: 1) необратимое, которое выражается в о т н о с и т е л ь н о м е д л е н н о совершающемся длительном уменьшении объема, и 2) обратимое, относительно быстрее происходящее увеличение объема при нагревании и уменьшение его при охлаждении, которые все же однако происходят значительно медленнее, чем установление температуры. Вследствие этих процессов термометр показывает: 1) постепенное почти параллельное повышение постоянных точек по сравнению со шкалой, которую условно считают неизменной, или же постепенное кажущееся понижение шкалы по сравнению с капиллярами, считающимися условно неизменными; 2) сверх того и, вероятно, совершенно независимо от этого временное отставание объема при переходе от одной температуры к другой. Это последействие обуславливается каким-нибудь обратным, зависящим от температуры и з м е н е н и е м а г г р е г а т н о г о с о с т о я н и я стекла. При известных сортах стекла для данной температуры состояние стекла имеет больший удельный объем; состояние, остающееся стабильным при более низкой температуре, имеет меньший объем по сравнению с состоянием, которое стабильно при рассматриваемой температуре. Поэтому, если термометр держат напр. при 100° более долгое время, так что его стекло принимает состояние Z_{100} , и затем быстро меняют температуру на 0° , то стекло так же быстро принимает температуру 0° , и объем его соответственно уменьшается, но стекло остается еще в большей своей части в состоянии Z_{100} . Его объем таким образом, соответствует состоянию Z_{100} при температуре 0° и больше объема стабильного состояния Z_0 при температуре 0° : мениск ртути стоит ниже, чем он стоял бы по достижении стабильного состояния. Точка льда «депримированга» по сравнению со «стабильной точкой льда», и эта депрессия исчезает лишь

¹ Ср. Guillaume, Thermométrie de précision; Pernet-Winkelmann, Winkelmanns Handbuch der Physik, 2 Aufl. III, 25; Wiebe, Mech. Zeitg., 21 и 33 (1912).

медленно с течением времени. ¹ (Более подробные указания об этом см. дальше).

Порядок величин рассматриваемых измерений и скоростей изменений можно почерпнуть из следующих приблизительных данных.

а) Остающееся общее повышение, которое претерпевает заново приготовленный термометр в результате долгого нагревания с течением времени, может равняться при твердом (свободном от калия) стекле (иенское нормальное стекло 16''', 59''' и французское твердое стекло — verre dur) 5° — 10°; при обыкновенном стекле — 10° — 20°.

Если мы имеем дело не с искусственно выдержанным термометром, то при термометре из твердого стекла повышение составляет:

При комнатной температуре

в течение первого года	0,03°	в течение второго года	0,01°		
При 100° в первый день	0,1°	во второй	0,05°	в третий	0,02°
„ 200° в первые 10 часов	0,4°	во вторые	0,2°	в третьи	0,1°
„ 260° в первые 10 часов	2,5°	во вторые	1°	в третьи	0,5°

При обыкновенном стекле соответствующие числа приблизительно в пять раз больше.

Неточность измерения температуры, возникающая вследствие продолжительного сокращения объема, которую можно значительно уменьшить, если термометр перед употреблением или же перед проверкой возможно долго (несколько дней) подвергать действию наивозможно высокой температуры и очень медленно охладить (искусственное старение). Лучшие термометры большей частью подвергаются искусственному старению уже у стеклодува, а также и термометры, которые проверяются ВИМ'Сэм. (Попеременное нагревание и охлаждение повидимому ускоряет достижение конечного состояния). ²

Эта мера предосторожности тем необходимее, чем выше температуры, которые должны быть измерены термометром. В последнем случае безусловно необходимо время от времени контролировать положение точки таяния льда.

Если после длинного ряда измерений точка таяния льда или кипения воды претерпела заметное повышение, то положение для промежуточного времени можно интерполировать линейно.

б) Значения для необратимых изменений объема исследуются более тщательно. Понижение точки льда (разница между стоянием ртутного столбика на шкале нагретого термометра через пять — десять минут после внесения в тающий лед и стоянием после пребывания в тающем льде

¹ Можно представить себе рассматриваемые здесь явления с помощью следующей наглядной для химика гипотезы: аморфно застывшее стекло при уменьшении объема будет медленно кристаллизоваться (длительное повышение постоянной точки), и тем медленнее, чем ниже температура и чем ближе стекло к конечному состоянию; кроме того при каждой температуре устанавливается равновесие между силикатами Na и K, которое все-таки для своего установления требует заметного времени; время это тем меньше, чем выше температура. Совершенно то же происходит со смесью сернистого хрома и персульфата калия. В такой смеси происходит постепенное, очень медленное окисление хрома и при этом отставание в переходе фиолетовой хромовой соли в зеленую при изменениях температуры. Ср. аналогичные явления при плавлении и застывании растворов желатинны (V. Schroeder, Zeitschr. physik. Chem. 45, 75, 1902). Другие гипотезы: Veröff. d. Physik.-Technisch. Reichsanstalt, Bd. II, стр. 75 (сноска).

² Ср. Marchis, Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 553 и 605 (1901).

в продолжение недели) зависит от длительности и степени предшествующего нагревания и от сорта стекла.

Если термометр перед тем некоторое время был выдержан при 100° , то депрессия для иенского нормального стекла $16'''$ и *verre dur* приблизительно равна $0,10^{\circ}$, для иенского $59'''$ $0,04^{\circ}$ и для других температур может быть вычислена по линейной формуле: $\Delta = 0,001^{\circ} t$, или же $= 0,0004^{\circ} t$, где t означает предшествовавшую температуру. При обыкновенном стекле депрессия для 100° составляет $0,2^{\circ} - 0,5^{\circ}$ и может быть вычислена для других температур по формуле $\Delta = 0,00002 t^2$ до $0,00005 t^2$.

Последнействующее увеличение объема при переходе от низкой температуры к более высокой при свободном от калия твердом стекле исчезает относительно быстро: при 100° меньше, чем через минуту, при 50° — через несколько минут, при комнатной температуре через полчаса достигается определенное состояние объема (меньше чем на $0,01^{\circ}$). Если, наоборот, подвергшийся нагреванию термометр переносить в более низкую температуру, то увеличение объема уничтожается гораздо медленнее. При твердом стекле половина происшедшего увеличения объема исчезает при 0° приблизительно в 1 — 2 дня, 90% приблизительно в 8 дней. При комнатной температуре время соответственно равно приблизительно 12 часам и 2-м дням, при 100° соответственно 3-м и 12-ти часам. При обыкновенном тюрингенском стекле соответствующее время приблизительно в 15 — 20 раз больше.

Неточность, обусловленная этим последнействующим изменением объема, исключается, если принять во внимание состояние объема стекла в момент окончательного отсчета температуры. О состоянии стекла в момент измерения узнают, либо 1) производя определение точки льда непосредственно после измерения температуры, либо 2) создавая определенное состояние стекла посредством предварительного нагревания до определенной более высокой температуры, либо 3) арифметически интерполируя в момент отсчета состояние объема согласно вышеприведенной таблице.¹

Первый способ применяется постоянно и дает точнейшие результаты, так как он предусматривает также возможные длительные изменения объема. Им пользуются при всех точных измерениях. Поэтому для этих последних годятся только те термометры, которые дают возможность определить точку таяния льда. Второй способ является подходящим лишь для измерения при более низких температурах (около 0°), так как при более высоких происходящее при нагревании повышение объема слишком быстро исчезает. По этой причине измерение должно по возможности быстро следовать за нагреванием. Для предварительного нагревания термометр надо держать в продолжение получаса в кипящей воде. Наконец третий способ применим тогда, когда термометр перед отсчетом долгое время выдерживается при соответствующей температуре. Время нагревания может быть тем короче, чем выше температура. Если термометр переносится из более низкой температуры в более высокую, то время будет гораздо короче, чем в обратном случае. Иногда применение этого

¹ О компенсационном термометре Schott'a, который практически должен быть свободным от преходящих объемных последствий, см. W. Hoffmann, Zeitschr. f. Instrum. 17, 257 (1897); Wiebe, там же 30, 245 (1910); C. Richter, Mech. Zeitg. 1920, 157.

способа бывает вынужденным,—а именно, когда термометр наглухо соединен с прибором. Не надо забывать в начале и конце длинного ряда исследований определять точку таяния льда при определенных условиях (см. выше).

Поправка на расширение стекла. Когда термометр прокалиброван в отношении капилляров и постоянных точек, остается еще принять в соображение поправку на расширение стекла. Эта поправка, конечно, меняется в зависимости от сорта стекла и, если возможно, должна быть принята во внимание уже во время приготовления инструмента. Если это невозможно, то могут произойти ошибки (исключая точки 0° и 100°), которые при 40° выражаются примерно в $0,1^\circ$ максимум для иенского стекла $16''$ и $0,04$ — для $59''$. Ниже 0° и выше 100° они значительно больше.

Поправка на избыточное и недостаточное давление. Вследствие эластичности стеклянной стенки происходит перемещение нулевой точки и вместе с этим появляется постоянная дополнительная поправка, когда термометр подвергается действию статического избыточного давления жидкости при погружении или если он герметически заключен в эвакуированный от газов сосуд. Сила действия зависит от сорта стекла так же, как и от величины и толщины стенки шарика и должна быть найдена эмпирически. Smith и Menzies¹ находили колебания от $0,1$ до $0,17^\circ$, если давление понижалось от 748 до 20 мм ртутного столба. Ср. так же стр. 85, прим. 2.

Выступающий ртутный столбик. К весьма значительным ошибкам может привести игнорирование выступающего ртутного столбика. Часто, когда термометр еще не вполне доведен до измеряемой температуры, более или менее короткий его конец выступает из нагретого пространства. Тогда удлинение выступающего столбика ртути, в предположении, что ртуть приняла температуру шарика, должно быть определено путем вычисления. Удлинение в градусах определяется из выражения $(\alpha - \beta) h (t - t_0)$, где α есть коэффициент расширения ртути, β — расширения стекла, h — длина выступающей ртути в градусах, t_0 — ее средняя температура и t — отсчитанная температура.² Множитель $(\alpha - \beta)$ для тюрингенского стекла, для иенского нормального ($16''$) и французского твердого равен $0,000156$; для иенского тугоплавкого боросиликатного стекла $59''$ он равен $0,000164$.

Неточность этой поправки заключается в определении средней температуры t_0 выступающего ртутного столбика, так как при прикладывании термометра получаются различные температуры, смотря по тому, прикладывают его выше или ниже.

Гораздо большую пользу для этой цели приносит так называемый и г о л ь ч а т ы й т е р м о м е т р,³ т. е. термометр с очень длинным сосудом для ртути. Этот последний должен быть приставлен к главному термометру (рис. 42) таким образом, чтобы начало делений было при-

¹ J. Am. Ch. Soc. 32, 905 (1910).

² Таблицы, вычисленные R i m b a c h'ом, Ber. d. D. chem. Ges. 22, 3072 (1889) и особенно D i m m e r'ом, Wiener Ak. Ber. 122, II A 1439 и 1679 (1917), р.ф. в Z. f. Instr.-K. 34, 314 (1914). Таблицы D i m m e r'a цитированы у Landolt—Börnstein, Tabellen, 5 Aufl. (1923).

³ M a h l k e, Wied. Ann. 53, 987 (1894); Zeitschr. f. Instrum. 13, 58 (1893); B u c k i n g h a m, Bull. Bur. of Stand. 8, 237 (1911). См. также S c h l ü t e r, Chem. Zeitg. 39, 177 (1915); A d a m, Zeitschr. f. Instrum. 27, 101 (1907).

близительно на 1 см ниже мениска ртути главного термометра.¹ Нижний конец игольчатого термометра погружается в баню.

Длина выступающего столбика в этом случае выражается числом градусов главного термометра, которое равно длине сосуда игольного термометра (на рис. 42 $h = 190^\circ$). Если капилляр главного термометра снабжен расширениями (так называемый термометр с укороченной шкалой), то эти наполненные ртутью расширения должны быть совершенно погружены.

Чтобы можно было применять этот метод для всех температур и для различных длин выступающего столбика, нужно иметь несколько игольчатых термометров².

Так как все эти методы поправок дают более или менее неточные результаты, то лучше всего избегать по возможности самой ошибки. Это достигается с одной стороны путем соответствующей постановки опыта, с другой стороны — употреблением термометров с короткой шкалой, которая имеет только приближ. 20° или 50° , так что каждый раз выступает лишь небольшая часть ртутного столбика. Термометры последнего рода введены в практику Zincke для определения высоко лежащих точек кипения и плавления органических соединений. Таким же преимуществом обладают термометры с изменяющимся наполнением ртутью (так называемые метастатические термометры). Подробнее см. в главе об определении молекулярного веса.

Наконец, выступающий конец ножки термометра можно окружить рубашкой, по способу Richards'a и Wells'a,³ в которой циркулирует жидкость постоянной измеренной температуры. Чем ближе эта температура к измеряемой, тем меньше будет поправка.

«Мертвый ход». Особенность, чаще всего вызывающая значительные ошибки при употреблении термометров с узким капилляром, есть мертвый ход. При той же самой температуре мениск ртути стоит ниже, если термометр достиг этой температуры поднимаясь, и выше, если термометр достиг этой температуры опускаясь. Это вызывается капиллярным сопротивлением, которое испытывает узкий ртутный столбик и вследствие которого стенки испытывают различное напряжение смотря по тому, избыточное или недостаточное давление вызвано этим сопротивлением. Согласно опытам Pfaundler'a, как и можно было ожидать, величина и не-

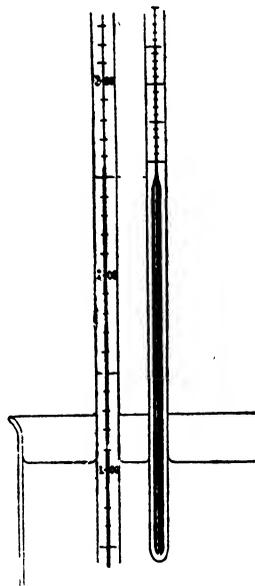


Рис. 42. Игольчатый термометр.

¹ Более точное требование гласит: игольчатый термометр должен быть подвешен на такой высоте, чтобы верхний конец его сосуда лежал на одной горизонтали с мениском ртути главного термометра, в предположении, что содержащаяся в его капилляре ртуть перешла в удлиненный сосуд. Для выполнения этого условия можно на игольчатом термометре нанести вспомогательные деления, тогда непосредственно отсчитывается поправка.

² Об одном нисографическом способе определения поправки на выступающую нить, пользуясь таблицами D i m m e r'a (см. выше) — ср. E. Berl и A. Kullmann, Ber. D. chem. Ges. Co, 815 (1927).

³ Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 358 (1906); далее D r u c k e r, J i m é n o и K a n g r o, Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 523 (1915).

равномерность мертвого хода гораздо больше для понижающихся температур, чем для повышающихся; отсюда вытекает правило, при измерении разностей температур производить измерение всегда в одном направлении и при этом, если есть какая-нибудь возможность — с п о в ы ш е н и е м температуры. Последнего почти всегда можно достигнуть, вынимая, например, термометр из измеряемой жидкости и несколько его охлаждая. Путем постукивания термометра (перпендикулярно его оси) и тому подобных встряхиваний непосредственно перед отсчетом также устраняется большая часть мертвого хода. Ср. гл. 12.

Возгонка ртути. В особенности при измерениях более высоких температур (уже от 100° и выше) может наступить, при слишком коротком выступающем ртутном столбике, заметная дестилляция ртути из резервуара, вследствие чего могут произойти значительные ошибки. Перевертыванием термометра шариком вверх и осторожным поколачиванием по руке можно большую часть отдестиллировавшейся ртути соединить с главной ее массой. При высокоградусных термометрах, наполненных CO_2 или N_2 (см. стр. 89), при которых, конечно, возгонка происходит труднее, по большей части ущерб исправить уже невозможно. Можно попробовать настолько нагреть термометр, чтобы ртуть только-только поднялась до верхнего расширения. Если при этом не наступает соединения с отдестиллированными капельками, то этот термометр можно все же употреблять для менее точных измерений, отсчитывая (после вторичного определения точки таяния льда) по мениску соединившегося столбика.

Отсчет целесообразно производить с помощью лупы или, еще лучше, микроскопа для отсчета (или же зрительной трубы), снабженного окулярным микрометром.

Инерция установки мениска. Если показываемая термометром температура одинакова с температурой измеряемого объекта, то, смотря по обстоятельствам, требуется различное время для установки мениска. Условиями, определяющими ее длительность, являются, кроме мертвого хода, первоначальная разность температур, а также теплоемкость и теплопроводность инструмента и объекта. В жидкости термометр устанавливается быстрее, чем в воздухе, так как последний имеет меньшую теплоемкость; меньше времени требуется также, если объект находится в движении (поток), чем если он в покое. В сильно подвижной жидкости половина данной разности температур между термометром и баней исчезает приблизительно в 3 — 10 секунд, в неподвижной — приблизительно в 15 — 30 секунд, в движущемся газе — примерно в 3 — 10 минут, в спокойном газе — в 15 — 30 минут. ¹ Уменьшение толщины стенок термометра оказывает то же действие. Если возможно измерить все эти определяющие условия, то для каждого инструмента получится характеризующая его величина — **к о э ф ф и ц и е н т и н е р ц и и**.

Это явление играет роль при измерении очень малых разностей температур, которые связаны с медленным изменением объекта (ср. точная криоскопия, гл. 12) и при метеорологическом определении температуры воздуха.

Можно без опасений переносить термометр из одной жидкости в другую, если разность температур не превышает 50° .

¹ Ср. Hartmann, Zeitschr. f. Instrum. 17, 14 и 129 (1897); Jaeger u. v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 150 (1905); 54, 428 (1906); Meissner, Zeitschr. f. Instrum. 31, 227 (1911); Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 348 (1899); Schmidt, Meteorolog. Zeitschr. 27, 400 (1910).

Определение температуры с помощью термометра, поверенного ВИМС'ом.¹ ВИМС производит сравнение термометров из твердого стекла с газовым термометром. В таблице поправок указывается депрессия точки льда после получасового нагревания до 100°. Поправки относятся к вертикальному² положению вполне погруженного термометра и к «стабильному» состоянию объема стекла, которое оно приняло после продолжительного пребывания при данной температуре.³ Ими можно также пользоваться, если термометр переносится из более низкой температуры в измеряемую более высокую (ср. стр. 79). Напротив того, если термометр прежде был нагрет до более высокой температуры, то при точных измерениях состояние объема стекла при отсчете должно быть получено посредством определения точки льда и принято в расчет. Также посредством определения точки льда для известного состояния объема можно установить возможное длительное сокращение объема.

Пример: один из поверенных термометров из стекла 16''' имел следующую таблицу поправок.

Показания термометра к моменту поверки (1894).

Вблизи	0°	на	0,12°	выше	вблизи	60°	на	0,12°	выше
"	10°	"	0,13°	"	"	70°	"	0,10°	"
"	20°	"	0,14°	"	"	80°	"	0,09°	"
"	30°	"	0,15°	"	"	90°	"	0,09°	"
"	40°	"	0,13°	"	"	100°	"	0,10°	"
"	50°	"	0,12°	"	"				

Депрессия после пслучасового нагревания до 100° оказалась равной 0,06.

Этим термометром была определена в 1907 г. точка плавления. Столбик показывал 38,85°. Длина выступающего конца составляла приблизительно 27°, температура комнаты была 18°. Так как длина градуса составляла приблизительно 4 мм, то по таблице поправка на выдающийся столбик равна + 0,17°. Такая же поправка получилась при помощи игольчатого термометра. При вполне погруженном ртутном столбике установка равнялась бы следовательно 38,85° + 0,17° = 39,02°. Так как термометр перед тем был выдержан в продолжение месяца при комнатной температуре и определение точки плавления длилось свыше получаса, то можно допустить, что состояние объема, соответствующее температуре 40°, при отсчете уже было достигнуто. Если со времени поверки не было обнаружено длительного сокращения объема, то исправленную температуру плавления нужно было бы принять равной 39,02 — 0,13° = 38,89°. Для уверенности непосредственно за определением точки плавления было сделано определение точки льда. Ртуть установилась на 0,15°. Если бы длительного сокращения

¹ Grütz macher, Wied. Ann. 68, 772 (1899); Scheel, Beibl. zur Zeitschr. f. Instrum. 17, 91, 97, 105 (1897).

² Если термометр употребляется в горизонтальном положении, то надо из отсчета вычесть приблизительно $l \times 0,0013^\circ$, если l есть длина столба ртути в сантиметрах. У очень точных инструментов, которые обладают тонкими стенками эта поправка может быть и больше. Ср. стр. 82.

³ В последнее время поправки лабораторного термометра могут быть по желанию отнесены к любой точке льда (находимой непосредственно вслед за измерением). В аттестате главного нормального термометра все поправки (калибр, величина градуса, газовый термометр, точка льда, внутреннее и наружное давление) даются непосредственно.

объема было бы, после предварительного нагревания приблизительно до 40° точка льда должна была бы лежать примерно при $+ 0,12^\circ - + 0,0006 \times 39^\circ = 0,10^\circ$. Итак, в течение тринадцати лет произошло сокращение объема соответственно кажущемуся понижению шкалы на $0,05^\circ$.¹ Следовательно в 1907 году все поправки надо увеличить на $0,05^\circ$, в предшествующие годы — пропорционально меньше ($0,004^\circ$ в год).

Таким образом исправленная температура плавления $38,89^\circ - 0,05^\circ = = 38,84^\circ$.

В окончательном виде вычисление выразится следующим образом:

Отсчитанное показание	38,85°
Поправка на выступающий ртутный столбик	+ 0,17°
Поправка согласно таблице поправок	- 0,13°
Поправка на повышение точки льда	- 0,05°
	38,84°

Точность этого результата вследствие неточности отдельных поправок составляет приблизительно $\pm 0,02^\circ$.

Термометрия с последующим определением нулевой точки. Как было упомянуто на стр. 82, при точных измерениях за каждым определением температуры должно непосредственно следовать определение точки льда. Для каждого поверенного лабораторного термометра можно составить таблицу поправок, содержащую поправки, которые должны быть внесены в разность между отсчетом температуры и точкой льда. Подобная таблица поправок сохраняет свое значение десятки лет, так как она содержит только те данные (калибр; значение градусуса и т. п.), на которые не влияет заметно предшествующее состояние термометра. Данные, изменяющиеся с течением времени (длительное сокращение, преходящая депрессия точки льда), из таблицы исключены и должны быть устанавливаемы на основании определения точки льда.

Пусть L_t — отсчет по шкале при измерении, ε_t — непосредственно за этим определенная точка льда, относящаяся к температуре t (т. е. отсчет по шкале при определении точки льда); K_h — поправка на выступающий столбик, K_t — поправка согласно таблице; тогда исправленная температура

$$t = (L_t - \varepsilon_t) + K_h + K_t.$$

Такого рода таблицу поправок для K_t можно вычислить и обратно по данным обычного аттестата.

Именно,

$$K = (K_t - K_\varepsilon) - \frac{\Delta \cdot t}{100},$$

где K_t и K_ε — указанные в аттестате поправки для температур t° и 0° , Δ — также указанная в каждом аттестате депрессия точки льда для получасового нагревания при 100° . Необходимо принимать во внимание знаки.

¹ Вообще все поправки должны измениться на величину $\varepsilon_0 - \varepsilon_t - \frac{\Delta t}{100}$, если ε_0 обозначает точку льда к моменту поверки, ε_t — наблюдаемую точку льда после температуры t , Δ — депрессию после получасового нагревания при 100° . Это верно по отношению лишь к тем таблицам поправок, которые как предыдущие, относятся к „стабильному“ состоянию объема.

В нашем примере таблица для K вычислялась бы следующим образом (в $0,01^\circ$):

t	K_t	$-K_e$	$-\frac{\Delta \cdot t}{100}$	K округлено до $0,01^\circ$
0°	$-0,12$	$+0,12$	-0	$-0,00$
10°	$-0,13$	$+0,12$	$-0,006$	$-0,02$
20°	$-0,14$	$+0,12$	$-0,012$	$-0,03$
30°	$-0,15$	$+0,12$	$-0,018$	$-0,05$
40°	$-0,13$	$+0,12$	$-0,024$	$-0,03$
50°	$-0,12$	$+0,12$	$-0,030$	$-0,03$
60°	$-0,11$	$+0,12$	$-0,036$	$-0,03$
70°	$-0,10$	$+0,12$	$-0,042$	$-0,02$
80°	$-0,09$	$+0,12$	$-0,048$	$-0,02$
90°	$-0,09$	$+0,12$	$-0,054$	$-0,02$
100°	$-0,10$	$+0,12$	$-0,060$	$-0,04$

Поправка определения температуры в примере изображается таким образом:

Отсчет L_t	$+38,85$
Точка льда E_t	$+0,15$
Температура $L_t - E_t$ (в первом приближении)	$38,70$
Поправка на выступающий ртутный столбик K_h	$+0,17$
Поправка согласно таблице K_t	$-0,03$
Исправленная температура (окончательно)	$38,84$

Определение точки льда. По возможности чистый ¹ лед мелко толкут в чистой ступке или скоблят чистым ножом. Этот мелко раздробленный лед промывается дистиллированной водой и замешивается в виде густой каши. Употребляемую для споласкивания и замешивания дистиллированную воду целесообразно перед этим охладить до 0° , или, что еще лучше, ниже 0° . Ледяную кашу кладут в стакан, емкостью до 250 мл, который в свою очередь помещается в стакан большего размера, также наполненный льдом. Если имеются в распоряжении сосуды Дьюара, то они также могут служить для ледяной каши.

Термометр ставится в ледяную кашу до уровня выше нулевой точки, и спустя достаточное время (см. время установки) и при легком боковом поколачивании производится отсчет. При отсчете термометр на короткое время вынимается из ледяной каши до уровня немного ниже нулевой точки. Отсчет через некоторое время повторяется после многократного погружения термометра в кашу.

Проверка ртутного термометра. Каждый термометр имеет ошибки калибра и шкалы и перед употреблением должен быть поверен. Это можно произвести тремя путями: 1) посредством сравнения с поверенным термометром, 2) посредством определения некоторого числа постоянных точек, 3) посредством прямого определения ошибок калибра и шкалы на различных местах шкалы. Самый удобный и чаще всего применяемый путь — это первый.

Сравнение термометра с нормальным термометром. Оба термометра подвешиваются в большом сосуде с жидкостью. До 100° берется вода, ¹

¹ При работах с искусственным льдом можно быть достаточно уверенным в его чистоте, если получившаяся от таяния льда вода не дает с ионами серебра реакции на ион хлора.

до 250° приблизительно — парафиновое масло, или же расплавленный твердый парафин, для высоких температур — расплавленный раствор азотнокислого калия и азотнокислого натрия.^{1а} Ртутные шарики обоих термометров должны быть в непосредственной близости один от другого. Водяная баня хорошо размещивается, и ее температура в продолжение измерения медленно повышается (приблизительно на одно малое деление в минуту). Отсчет делается с помощью лупы или зрительной трубы, при чем десятые доли самого малого деления интерполируют. Перед отсчетом термометр поколачивают. Поправка на выступающий ртутный столбик мала, если на обоих термометрах выступает одинаковое количество градусов. Объемное последствие стекла принимается в расчет для каждого термометра, согласно сказанному на стр. 90 и дальше. В случае, если сравниваемый термометр сделан из такого же стекла, как и нормальный, то эти поправки становятся малыми, если до начала сравнения состояние объема обоих термометров сделано одинаковым (получасовым выдерживанием термометров в кипящей воде, или продолжительным выдерживанием их при комнатной температуре), и если затем в течение всего сравнения ими обоими пользуются совершенно одинаково.

При сравнении при более высокой температуре учитывают длительное уменьшение объема, определяя при равных условиях до и после сравнения точку льда и интерполируя для промежуточных времен положения точки льда.

Проверка посредством ряда постоянных точек. Для проверки между 0° и 100° могут служить следующие точки превращения² (кажущиеся точки плавления). Температуры отнесены к водородной шкале.

$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O}$	19,525°	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5 H_2O	47,9°
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}$	19,987°	NaBr	2 H_2O	50,674° ± 0,005°
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}$	25,90°	MnCl_2	4 H_2O	58,089° ± 0,005°
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	32,383° ± 0,001°	Na_3PO_4	12 H_2O	73,3°
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{H}_2\text{O}$	35,2°	$\text{Ba}(\text{HO})_2$	8 H_2O	77,9°

При энергичном помешивании наблюдают точки плавления, а не точки затвердевания.

Точка плавления нафталина весьма тщательно измерена Landolt'ом⁴ и найдена равной 80,03°.

Далее могут служить следующие точки плавления *S* и точки кипения *K* (при 760 мм):⁵

* Кислород (<i>K</i>)	— 183,00 ± 0,0126	(<i>B</i> — 760) — 0,0000065	(<i>B</i> — 760) ³
* Углекислота (<i>K</i>)	— 78,50 ± 0,01595	(<i>B</i> — 760) — 0,000011	(<i>B</i> — 760) ³
* Ртуть (<i>S</i>)	— 38,87	
** Нафталин	217,96 ± 0,058	(<i>B</i> — 760)
** Олово (<i>S</i>)	231,85	

¹ О паровой бане для сравнения термометров см. Wiebe, Z. analyt. Chem. 30, 1.

^{1а} В качестве материала для сосуда с успехом применяют (до 500°) дурановое стекло, а также фарфор. Для нагревания лучше всего употреблять электрическую печь. Расплавы надо выливать до отвердения, так как в противном случае стекло лопается.

² Th. W. Richards u. J. B. Churchill, Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 313 (1899); Th. W. Richards u. R. Cl. Wells, там же 43, 465 (1903); 56, 348 (1906); Th. W. Richards u. F. Wrede, там же 61, 313 (1907); Richards u. Kelley, J. Am. Ch. Soc. 33, 847 (1911). Для температур ниже 0° см. Richards u. Jackson, там же 56, 362 (1906).

³ Cp. Henning, Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Braunschweig (1915); там же подробные указания и критика.

⁴ H. Landolt, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 360 (1889).

⁵ Mueller u. Burgess, J. Am. Ch. Soc. 41, 745 (1919).

** Бензофенон (K)	305,9	+ 0,063	(B — 760)
** Кадмий (S)	320,9		
Ртуть (K)	356,9	+ 0,075	(B — 760)
** Цинк (S)	419,45		
* Сера (K)	444,60	+ 0,0909	(B — 760) — 0,000048 (B — 760) ⁴
** Сурьма (S)	630,5		
* Серебро (S)	960,5		
** Медь (S)	1083		
* Золото (S)	163		
** Палладий (S)	1557		
** Платина	1770		
** Вольфрам	3400		

Обозначенные * вещества приняты (в Германии) за эталоны I класса, обозначенные ** — II класса.

В этих формулах *B* означает барометрическое давление в мм ртути. Температуры отнесены к водородной шкале.

Проверка температур вблизи 0° может быть произведена с помощью известных понижений точки замерзания воды растворенным веществом.² Криогидратная точка $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ определена весьма точно — 1,824°. Температура превращения четыреххлористого углерода³ кубического в моноклинический — $48,54 \pm 0,02$.

Проверка ртутного термометра посредством калибрования капилляров после того, как введена официальная проверка термометров в ВИС'е, является задачей, которую почти никогда не требуется выполнять в лаборатории. Поэтому она здесь не описывается. Подробности у Guillaume, *Traité pratique de thermométrie de précision* (Paris 1889); *Wiss. Abhandlg. der P. T. R.* I. 39; Winkelmanns *Handbuch der Physik*, 2 Aufl., III, 15; Kohlrausch, *Lehrbuch der praktischen Physik*.

Выделение известных количеств теплоты электрическим нагреванием или при химических реакциях также пригодно для калибрования интервалов термометра.⁴

Ртутные термометры для более высоких температур. Благодаря изысканиям Иенского стеклянного завода удалось изготовить стекла, пригодные для термометров приблизительно до 675°; для еще более высоких температур — до 750°, — употребляется в настоящее время кварцевое стекло. Так как ртуть приблизительно при 350° кипит, то в подобных термометрах пространство над ртутью заполняется углекислотой или азотом под давлением. Частью по причине явлений последействия стекла, а главным образом по причине неточности поправки на выступающий ртутный столбик, ртутные термометры при более высоких температурах становятся все более и более неточными инструментами. К большим ошибкам, иногда даже к порче термометра, может привести возгонка ртути (см. выше).

Определение очень высоких и очень низких температур, а также очень малых температурных разностей лучше всего производится электрическим путем. Все необходимое будет изложено в главе об электрических измерениях, гл. 19.

¹ См. сноску 3 на пред. стр.

² Richards u. Jackson, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **56**, 362 (1986). Richards u. Thorvaldson, *J. Am. Ch. Soc.* **37**, 81 (1915).

³ Mc. Cullough u. Phipps, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2213, 1928. Ska u. Meuer, там же **51**, 3517, 1929 полагают температуру — $47,55 \pm 0,12$.

⁴ Richards u. Tamaru, *J. Am. chem. Soc.* **42**, 1374 (1920).

Другие жидкостные термометры. Из других жидкостей кроме ртути употребляется спирт, толуол и пентан. Они имеют больший коэффициент расширения, чем ртуть, — примерно в 5 — 10 раз больше, — но заключающаяся в этом выгода значительно ограничивается вследствие большой теплоемкости и меньшей теплопроводности, т. е. большей инерции.¹ Однако их можно употреблять при гораздо более низких температурах (спирт приблизительно до -60° , толуол до -90° , пентан² до -200°). Поэтому пентановыми термометрами пользуются часто; они допускаются к поверке ВИС(ом).³

Воздушные термометры. Так как на показания воздушных и вообще газовых термометров сильно влияет присутствие «вредного пространства», которое не принимает температуры объекта, то для точных измерений они употребляются только в виде вышеупомянутых точных инструментов, для которых должны быть обстоятельно найдены все поправки. Наоборот, они часто могут с успехом служить для измерений малой точности, тем более, что их можно приготовить самому, и что их чувствительность далеко превосходит таковую ртутных термометров.

В то время как воздух расширяется при нагревании от 0° до 1° на 0,00367 своего объема, ртуть расширяется лишь на 0,000182; кроме того пользование воздушными термометрами в качестве дифференциальных инструментов для малых интервалов облегчается тем, что можно употреблять запорные жидкости малой плотности, так что с маслом в качестве запорной жидкости получается расширение более, чем в 10 раз превышающее расширение ртути.

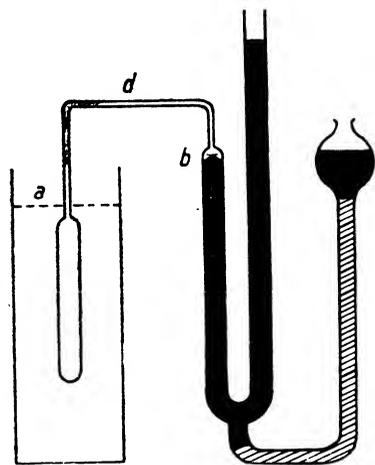


Рис. 43. Газовый термометр.

Основная форма воздушного и газового термометра ясна из рис. 43 и едва ли требует описания. При помощи уравнительного сосуда производят установку всегда на метке *b* и отсчитывают величину давления.

Емкость сосуда должна быть равна приблизительно 50 мл, трубка от *a* до *b* легко может быть уменьшена до 0,5 мл, т. е. до 1%. При повышении температуры на 1° получается повышение давления при 760 мм ртути круглым счетом на 2,8 мм ртути.

Введение капли ртути при *d*, которая служит меткой, улучшает установку, требует однако очень осторожной работы, чтобы каплю не выдавить.

При помощи обращенного вниз сгиба, наподобие двойного вентиля — см. стр. 203 в главе 8, — можно по желанию включать и выключать капли.

¹ Толуоловые термометры обладают меньшею инерцией, чем можно было бы ожидать.

² Если инструмент употребляется при температуре ниже -100° , то нельзя его внезапно вынимать из бани, а надо дать ему медленно нагреться; в противном случае вследствие вязкости пентана он может лопнуть. При очень низких температурах вначале погружают только расширенную часть термометра (шар).

³ Ср. R o t h e, Zeitschr. f. Instrum. 22, 192 (1902); H o f f m a n n u. R o t h e там же 27, 265 (1907).

Термометры, использующие давление паров. Вполне независимым от влияния вредного пространства является термометр, использующий давление паров,¹ употребление которого основано на том факте, что при данной температуре давление паров определенного вещества, — лучше всего химически чистой жидкости, — имеет вполне определенное и воспроизводимое значение. Для того чтобы приготовить такой инструмент, в трубку, изображенную на рис. 44, у которой справа находится манометр, вносят маленький тонкостенный стеклянный шарик, который насколько возможно наполняется прокипяченной применяемой для данного случая жидкостью, откачивают воздух из прибора до доступных пределов, заплывают прибор и разрушают шарик посредством нагревания. Небольшое количество попавшей в манометр жидкости легко удаляется путем охлаждения. Тогда инструмент готов к употреблению. Рекомендуется также эвакуировать правое колено манометра и запаять.

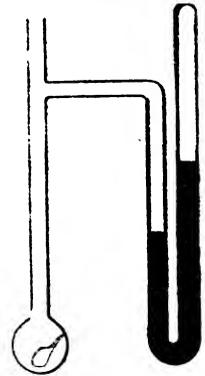


Рис. 44. Паровой термометр.

При употреблении надо принять во внимание только общие основные принципы манометров (см. главу 7). Так как можно пользоваться манометрами любой чувствительности, то этот инструмент имеет очень широкое применение, при той лишь предпосылке, что температура объекта ниже температуры манометра. Явления последействия и инерции совершенно отпадают.

Для температур выше комнатной нужно или помещать манометр в самый термостат, или включать соответствующий промежуточный манометр. Подробности такой установки изложены в гл. 9. Но такого рода установка настолько громоздка, что применять ее следует лишь в исключительных случаях.

В нижеследующей таблице² даны соответствующие температуры и упругости паров.

Паровой термометр

t = температура, приведенная к международной шкале.
 p = мм ртути при нормальных условиях (0° , постоянная тяготения = 960,7).

Сероуглерод		Сернистый газ		Углекислота		Этилен		Метан	
t°	p	t°	p	t°	p	t°	p	t°	p
+ 10	198	— 10	760	— 78	793	— 103	792	— 161	783
0	127	— 20	477	— 80	673	— 110	519	— 170	353
— 10	79	— 30	286	— 90	279	— 120	260,5	— 180	119
— 20	46,5	— 40	162	— 100	105	— 130	117	— 182	93
— 26	33	— 50	87	— 109	39	— 139	50		
		— 59	47						

¹ В качестве измерительного инструмента, предложен А. Сток'ом, Ber. D. chem. Ges. 39, 2066 (1906), также Thiel'em и Caspar'ом, Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 257 (1914). Простая форма для дифференциальных измерений у Мепзие, J. Am. Ch. Soc. 43, 2309 (1921).

² Извлечено из Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5 изд.; вычислено Нолборн'ом по данным Р. Т. Reichsanstalt и Лейденской Лаборатории. Там же литература. См. также Giauque сотр. (J. Am. Chem. Soc. 49, 2343 (1927).

Кислород		Азот		Водород		Гелий	
t°	p	t°	p	t°	p	t°	p
— 182	839	— 190	1428	— 252	942	— 268	1550
— 190	341	— 200	459	— 255	367	— 269	680
— 200	81	— 210	94	— 259	59	— 270	190
— 205	33					— 271	20

Если применять манометры повышенной чувствительности — ср. гл. 7, — можно пользоваться веществами с меньшей упругостью паров; эта установка имеет то преимущество, что с одним веществом можно работать на большом интервале температуры. В качестве таких веществ можно применять: норм.-гексан,¹ ацетон или толуол (до — 100° вниз), этиловый эфир (до — 120°), а также труднодоступные метил-производные бора и кремния.²

Если кривая давления паров жидкости неизвестна, — если, например, последняя состоит из смеси, — то, конечно, можно сделать проверку эмпирически посредством сравнения с ртутным термометром. Так как давление паров повышается вместе с температурой в логарифмическом отношении, то чувствительность этих термометров выше, чем таковая воздушных термометров. Если для употребления взят ацетон, то давление изменяется при точке кипения 56° для 1° на 29 мм ртути, в то время как воздушный термометр показал бы отклонение только на 2,8 мм. Главным источником ошибок является наличие остатков воздуха, вследствие плохой откачки.

Глава 5

Термостаты

Температуры плавления. Так как большинство процессов в области физической химии в сильной степени зависит от температуры, то получение и поддержание постоянных температур является задачей, которую снова и снова приходится разрешать при всякого рода точных измерениях. Делается это на основе трех принципов: или подводят теплоты больше, чем требуется на покрытие неизбежных потерь, и излишнюю отводят при постоянной температуре, или, пользуясь автоматическим регулятором, покрывают только потери, или, наконец, работают в потоке постоянной температуры. Этот последний способ применим в особенности к таким установкам, которые сами развивают или поглощают мало теплоты и хорошо, но не совершенно термически изолированы, как, например, содержимое Дьюаровского сосуда (ср. стр. 107). Все это относится к тому случаю, когда приходится поддерживать температуру на точке высшей, чем температура окружающей среды; правило для противоположного случая выводится само собой.

Первый случай осуществляется помощью изменения физических состояний. Сюда относится прежде всего наиболее совершенный из этих способов — поддержание температуры таяния льда. Благодаря точности, с которой удастся воспроизвести и поддерживать эту температуру, ее нужно считать наиболее подходящей для этой цели.

¹ «Из иодистого пропила». Остальные препараты недостаточно чисты.

² Ср. S t o c k с сопр., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52, 695, (1919); 54, 531 (1921).

В местностях, где трудно достать чистый снег, как во всех больших городах, для этой цели служит, лучше всего, толченный лед. Из твердого дерева изготовляют ступку диаметром и высотой 30 и более сантиметров,¹ закрываемую крышкой из оцинкованного железа и снабженную тяжело-весным пестом. Измельчение льда в такой ступке идет чрезвычайно быстро, при чем крышка задерживает выскакивающие кусочки. Необходимо следить за тем, чтобы в ступку никоим образом не попала служащая для приготовления охладительных смесей поваренная соль; лучше всего запас соли держать в другом помещении.

Для уверенности в получении температуры 0° необходимо погрузить в лед все применяемые сосуды целиком и допускать скопление тающей воды лишь в количестве, необходимом для вытеснения из льда пузырьков воздуха. Вода, в которой плавают кусочки льда, даже при энергичном перемешивании никогда не имеет температуры 0°, а всегда несколько больше, и притом в зависимости от величины сосуда и скорости перемешивания.

Если дело касается очень большой точности температуры (в пределах 0,01°), то обыкновенный лед для этого не всегда достаточно чист. Его используют в этом случае для того, чтобы поддержать при 0° сосуд с дистиллированной водой, большая часть которой замерзла и имеет поэтому нужную температуру. Точка замерзания воды в присутствии воздуха при обыкновенном давлении лежит при — 0,010°.

Кроме льда, для поддержания постоянной температуры при точке их замерзания другие жидкости применяются редко. Причина этого кроется в том, что трудно получить большие количества других веществ, исключая воду, достаточно чистыми, а еще труднее сохранить эту чистоту при пользовании ими. В качестве примера применения других жидкостей, можно привести «уксусный калориметр» de Visser'a,² затем предложенный Richards'ом и Wells'ом³ «термостат с глауберовой солью».

Для поддержания температур ниже 0° до — 30° могут служить водные «криогидраты».⁴ Их готовят вымораживанием насыщенных растворов солей. При постепенном понижении температуры выделяется лед или соль до тех пор, пока не будет достигнута криогидратная температура. С этого момента до полного затвердевания температура остается постоянной. Обратный путь: смешение льда или воды с избытком соли дает постоянные результаты только при основательном измельчении и тщательном перемешивании. При употреблении термостат, наполненный криогидратной смесью, помещается в охладительную смесь, имеющую температуру несколько ниже криогидрата и состоящую из солей, доступных по дешевой цене в относительно чистом состоянии. Промежуточные температуры получают, смешивая несколько солей. Нижеследующая

¹ Избегать ступок со вставным дном.

² Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 767 (1892).

³ Th. W. Richards u. R. Cl. Wells. Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 465 (1903). Относительно применения бензола (+ 5,4) ср. v. Halban u. Kirsch, Zeitschr. f. physik. Chemie, 82, 328 (1913). Хорошие результаты дают феноловые эфиры, см. гл. 18.

⁴ Roloff, Zeitschr. f. physik. Chemie, 18, 372 (1895). О плавлении и эвтектиках при высоких температурах см. Landolt-Börnstein, Physik.-chemische Tabellen, 5 изд. 1923, там же подробные данные; далее G. Stern, Zeitschr. f. physik. Chem. 65, 667 (1909).

таблица показывает приближенные криогидратные температуры некоторых достаточно дешевых в чистом состоянии солей. Число значащих цифр указывает на степень точности:

$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$. . . —54,9°	NH_4Cl —15,8°	KNO_3 —2,9°
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{ aq}$. . . —36,5°	KCl —11,1°	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ aq}$. . . —2,1°
$\text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{ aq}$. . . —33,6°	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5 \text{ aq}$. . . —11°	$\text{F}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$. . . —1,824°
$\text{NaCl} \cdot 2 \text{ aq}$. . . —21,2°	$\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$. . . —10,5°	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$. . . —1,2°
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. . . —19,05°	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$. . . — 6,55°	Калиевые квасцы —0,47
NaNO_3 —18,5°	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$. . . — 3,9°	Аммониевые квасц.—0,24
NH_4NO_3 —17,35		

Часто применяется кашка из твердой углекислоты с эфиром. ¹ Криогидратная точка лежит при — 78,5°.

Температуры кипения. Гораздо более применимым является второй род изменения агрегатного состояния — кипение. Здесь мы имеем целый ряд жидкостей, которые могут быть использованы для получения постоянных температур при кипении.

Типичный прибор для этой цели изображен на рис. 45. Он состоит из двух вставленных друг в друга сосудов подходящей к случаю формы

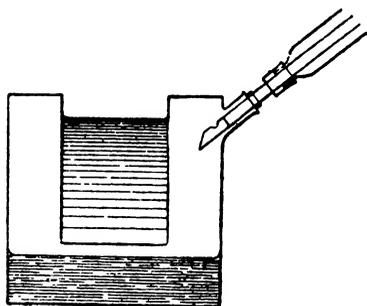


Рис. 45. Паровая рубашка.

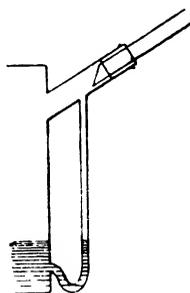


Рис. 46. Паровой кожух.

(в большинстве случаев цилиндрических) и размера. В пространстве между обоими сосудами налита жидкость, которую предполагают поддерживать при температуре кипения, а избыточно образующиеся пары поступают в холодильник, откуда, сгустившись, они возвращаются в сосуд. В зависимости от нужной температуры прибор изготавливается из

белой жести, спаянной слабым припоем, из меди, спаянной крепким припоем, из стекла или фарфора. Для воды белая жечь непригодна, так как она скоро ржавеет насквозь: гораздо лучше оцинкованное железо. Во внутреннюю полость, в которой помещаются нагреваемые приборы, наливается вода, глицерин, парафиновое масло или другая подходящая жидкость. Внутренняя жидкость может и отсутствовать: тогда получается воздушная баня (V. Meyer).

Обратный отток конденсирующейся в холодильнике жидкости осуществляется при помощи сифонообразно изогнутой трубки, как показано на рис. 46. Этого довольно сложного и трудно осуществляемого устройства можно избежать, применяя достаточно широкую трубку холодильника и устроив конец его так, чтобы он не мог целиком закупориваться жидкостью, для чего конец холодильной трубки срезается вкось. Весьма полезно также изображенное на рис. 45 отверстие у срезанного конца трубки; в этом случае, даже если кончик трубки будет закупорен каплей конденсата, пару будет доставлен свободный вход в холодильник через

¹ Cp. Thiel и Caspar, Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 257 (1914).

отверстие. Таким образом безусловно будет предотвращено захлестывание жидкости в холодильнике.

Днище таких сосудов скоро прогорает в тех местах, где ударяется пламя, при чем особенно вредно действует образующаяся из серы светильного газа серная кислота. Места, непосредственно подверженные действию огня, защищают асбестовыми листиками, наклеенными с помощью жидкого стекла; хотя этим и ухудшается теплопередача непосредственно в заклеенных местах, но общее использование тепла, благодаря большой поверхности дна, не ухудшается в сколько-нибудь значительной степени. Так же благоприятно действует покрывание тонким слоем магнезии, растертой с жидким стеклом. Большая экономия в газе получается в том случае, если боковую стенку обернуть слоем войлока или асбеста.

Часто этот прибор можно упростить таким образом, что совершенно отпадает внутренняя баня, и предметы предоставляются непосредственному воздействию пара (склянки, цилиндры, запаянные трубки и т. п.).

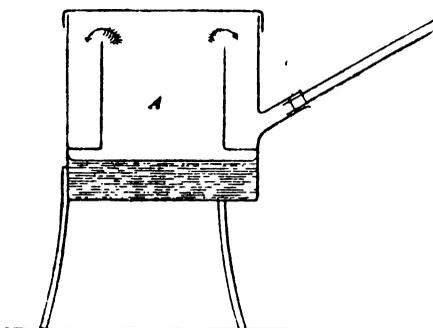


Рис. 47. Паровая баня.

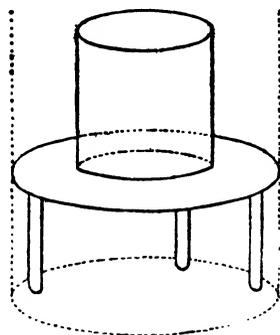


Рис. 48. Упрощенная паровая баня.

Если, например, кипящей жидкостью является вода, то прибор принимает вид, изображенный на рис. 47, в котором нагреваемая область *A* окружена паровой рубашкой, защищающей прибор от охлаждения наружным воздухом, что вполне возможно из-за гораздо меньшей теплоемкости паров по отношению к теплоемкости самой жидкости.¹ Такого рода прибор можно приготовить из любой консервной банки, вставив в нее изготовленную из жести часть, изображенную на рис. 48.

В этом случае гораздо проще отказаться от применения обратного холодильника, требующего присоединения к водопроводной сети, и лишь пополнять воду по мере ее испарения. Для этого служит патрубок *a*, расположенный ниже нормального уровня воды, и мариоттова бутылка *M*, изображенные на рис. 49, соединенные между собой резиновой трубкой. Очень важно изогнуть патрубок *a* вниз, так как в противном случае может начаться нежелательный переход теплой воды из котла в мариоттову склянку и наоборот. Пароотводная трубка *d* делается такой длины, чтобы выделяющийся пар не вызывал никаких неудобств;

¹ Прибор, конечно, может быть снабжен стеклянными окошечками или изготовлен целиком из стекла. Такой вид см. у *Paloma*, *Chem. Zentralbl.*, 11, 1848 (1910). Нагревание можно вести электрическим способом; ср. стр. 114.

для этого берется тонкостенная медная трубка диаметром 1 — 2 см так, чтобы на некотором расстоянии от котла (1 — 2 м) благодаря воздушному охлаждению конденсировалась большая часть пара. Приборы небольшого размера, на которых необходимо производить отсчеты, пикнометры, трубки для переохлажденных растворов и т. п., должны помещаться в стеклянные паровые рубашки.

При высококипящих жидкостях (сера, дифениламин, бензофенон и т. д.) также можно отказаться от двойных стенок и обратного холодильника, если взять высокий цилиндрический и стеклянный кипятыльник и отрегулировать, подогрев так, чтобы граница конденсации паров находилась на желаемой высоте.

Нужную температуру устанавливают, подбирая подходящую жидкость, причем главное внимание должно быть обращено на доступность, удобство и неизменность ее свойств при продолжительном кипячении.¹ Общепотребительный способ установки для получения любой температуры состоит в изменении давления, под которым заставляют кипеть жидкость.

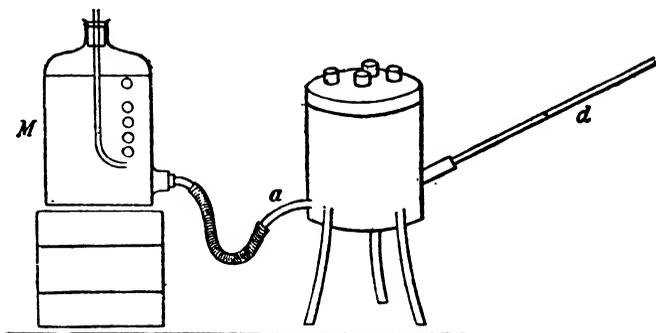


Рис. 49. Паровая баня и мариоттова бутылка.

Для этой цели соединяют холодильник с сосудом большого размера, в котором установлено желаемое давление. Так как довольно затруднительно сделать такой сборный прибор непроницаемым для воздуха, то является необходимость в установке самодействующего регулятора, который должен поддерживать первоначально установленное давление, что в значительной степени делает подобное устройство неудобным в обращении и подходящим только для длительных установок.²

¹ Подходящие вещества:

Этиловый эфир . . . 34,6°	Этиловый спирт . 78,3°	Изоамилов. спирт . 131,6°
Сероуглерод . . . 46,1°	Бензол 80,5°	Пентахлорэтан . . 158°
Ацетон 56,1°	Толуол 110,3°	Анилин 184,4°
Хлороформ 61,2°	Пиридин 115,5°	Декалин 191,7°
Метил. спирт . . . 64,7°	Уксусная кислота 118,1°	Тетрали 207,3°
Четыреххлористый углерод 76,7°	Ксилол (техн.) . 136—144°	Нитробензол . . . 210,8°

Эти числа относятся к чистым веществам (кроме ксилота) при при 760 мм Нг. Некоторые из них разлагаются в присутствии металлов, иногда влажных.

² Ramsay u. Young, Journ. Chem. Soc. (1885), 640; Romplum, Zeitschr. f. Instrum. 10, 1 (1891); Smith, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 43 (1900); Stevenson, Journ. phys. Chem. 11, 107 (1907); см. также гл. 12.

Другое средство изменять температуры кипения на незначительную величину это — прибавление других веществ. Но при этом не получается, конечно, той постоянной температуры, какую возможно получить при применении чистых жидкостей, ибо, как бы ни была совершенна конденсация паров, состав жидкости и пара при кипении различен; но несомненно, что можно получить вполне удовлетворительные результаты, если сделать эту разницу возможно малой. Это лучше всего удается, как показал опыт, с теми жидкостями, которые трудно разделить отгонкой, каковы, например, гомологи. Так, достаточного постоянства температуры можно добиться со смесями бензола и толуола, толуола и продажного ксилола, а также с углеводородами керосина.

Все полученные таким способом температуры зависят от барометрического давления; отклонения Δ вблизи 760 мм колеблются около 0,04 мм на каждый мм изменения давления; для паров с нормальным молярным весом можно полагать с достаточным приближением $\Delta = 0,00012 T$, где T — абсолютная температура кипения.

Термостаты с постоянным тепловым потоком. Баня подогревается током, подведенным к металлическому сопротивлению. Она помещается в воздушной рубашке, наружные стенки которой поддерживаются (хотя бы при помощи тающего льда) при постоянной более низкой температуре. Когда теплообмен приходит в стационарное состояние, температура бани, при условии постоянства силы тока в нагревателе, остается постоянной в пределах менее 0,01° (Crew).¹

На подобном же принципе основаны термостаты, у которых перед газовой горелкой, служащей для нагревания, включен манометрический регулятор давления газа, и в которых благодаря этому осуществлено постоянное подведение теплоты. Если в течение опыта оставить неизменными условия охлаждения, то, в особенности при более высоких температурах, можно получить постоянство колебаний в пределах не более 5°. Все сказанное относится в особенности к электрическим печам. О регуляторах давления газа см. стр. 96 и 227.

Автоматическое регулирование температуры.² Другой принцип получения постоянной температуры — подведение или отведение теплоты по мере надобности — осуществляется при помощи регуляторов температуры — терморегуляторов. Действие их основано на том, что при изменении температуры возникает явление, влекущее за собой усиленный приток или отток теплоты. Принципиальным недостатком такого рода регуляторов является то обстоятельство, что для приведения их в действие должно возникнуть именно то обстоятельство, для противодействия которому они предназначены; благодаря этому можно получить только колебания вокруг какой-то средней точки, но никак не постоянную температуру. Но практически в большинстве случаев вполне достаточно именно такое колебание в узких пределах около какой-то средней точки, не влияющее заметно на наблюдаемые результаты.

Уменьшение колебаний температуры. Можно свести эти колебания вокруг средней температуры в случае необходимости к очень узкому пределу. Этого можно достигнуть: 1) увеличением чувствительности ре-

¹ Phil. Mag. (5), 33, 89 (1892).

² Об автоматически регулирующихся термостатах см. Bose, Zeitschr. f. Instrum. Beiblatt № 19, 20, 21 (1899); Geer, Journ. of phys. Chem. 6, 85 (1902); у Geer'a — подробная библиография.

гулятора: большим расширением, малой теплоемкостью, хорошей теплопроводностью, большой поверхностью; 2) правильным расположением сосуда регулятора: этот последний должен помещаться там, где колебания температуры достигают наибольшей величины, следовательно, в термостатах, нагреваемых газом снизу,—непосредственно над дном; 3) уменьшением разности между максимальным и минимальным подведением или отведением теплоты до допустимого минимума; 4) окружением предмета, который должен находиться при постоянной температуре, слоем вещества, обладающего дурной теплопроводностью или большой теплоемкостью. Колебания температуры, благодаря этому, распространяются в толще термостата с сильно уменьшающейся амплитудой. Для этого пригодны все вещества, уменьшающие теплопередачу через конвекцию: обертывание предмета войлоком, ¹ помещение в большой сосуд, жидкость в котором не перемешивается и т. д. Той же цели можно иногда добиться ослаблением перемешивания жидкости в бане.

Наиболее действительным является окружение попеременно слоями хороших и дурных проводников тепла, так как первые выравнивают местные неравномерности температуры, в то время как последние тормозят колебания во времени. Само собой разумеется, что этот способ пригоден только там, где сам нагреваемый объект не служит источником возникновения разности температур (хотя бы теплообменом с атмосферой). Чем больше и чаще колебания теплоты в лабораторном помещении, тем лучше должен быть теплообмен между ним и термостатом.

При некоторых измерениях (диффузия, число переноса) *п о с т о я н с т в о* температуры имеет меньшее значение, чем предохранение от *м е д л е н н ы х* колебаний температуры и от сотрясаний. В таких случаях сосуд помещают лучше всего в бочку с водой, расположенную в помещении с возможно постоянной температурой (например, погреб). ²

Принцип автоматических регуляторов. Все известные регуляторы приводятся в действие расширением под влиянием теплоты. При помощи этого расширения приводится в движение подвижное звено, изменение положения которого и производит желаемое действие. В зависимости от различного устройства обеих этих составных частей существуют самые разнообразные формы регуляторов.

В качестве расширяющегося тела, например, может применяться какой либо газ; таким образом можно получить очень значительную чувствительность в приборе, но действие регулятора будет зависеть от барометрического давления. Все сказанное относится также к еще более чувствительным регуляторам, основанным на свойствах насыщенных паров.

Жидкости обладают тем недостатком, что их коэффициент расширения от теплоты значительно меньше, почему чувствительность этих регуляторов меньше, чем газовых и паровых. Но большое их преимущество за-

¹ Кроме войлока годятся, благодаря малой теплопроводности, пробка, шерсть, хлопок, шелк, опилки, уголь, кизельгур, стеклянная вата; хуже — шлаковая шерсть или асбест. Nusselt, *Mittel. über Forschungsarbeiten a. d. Gebiete d. Ingenieurwesens*, № 63 (1909); Thomas, *Journ., Soc. Chem. Ind.* 38, 357 (1919). — В вакууме теплопроводность этих веществ в непрессованном виде значительно меньше; ср. Smoluchowski, рефер. в *Ann. Physik, Beibl.* 35, 588 (1911); подробные данные см. O. Knoblauch, *Handb. d. Experiment. Phys.* IX, 1, стр. 243.

² О поддержании температуры в лабораторных помещениях ср. Morse u. Holland, *Am. Chem. Journ.* 41, 92 (1909).

ключается в том, что их объем практически независим от барометрического давления, почему они и применяются широко для продолжительного поддержания температуры на одной высоте.

Твердые тела, в общем, допускают изготовление гораздо более простых регуляторов, чем газы и пары, так как для их помещения нет необходимости в существовании сосуда. Но в смысле чувствительности они стоят на последнем месте, так как вследствие незначительности теплового коэффициента расширения для получения достаточной чувствительности их приходится делать длинными. Это неудобство удаётся обойти, превращая незначительное удлинение в движение другого вида с большей амплитудой; это осуществляется самым простым способом при помощи двух полосок с различными коэффициентами расширения, сложенных плоскостями и дающих благодаря неодинаковому расширению значительное изменение формы или изгиб (ср. рис. 60 на стр. 104).

Подвижным звеньям, управляющим подведением теплоты, форма придается в зависимости от рода нагревания. Для наших целей прежде всего пригоден светильный газ, приток которого к горелке приходится регулировать этими звеньями, и, далее, — электрическое нагревание.

Сначала рассмотрим механическое регулирование газового нагревания.

Механизм регулирования. Газовые или жидкостные регуляторы. Сосуд, содержащий вещество, расширение которого приводит в действие механизм, находится в соединении с U-образной трубкой, в колено которой налита ртуть, и другой конец которой снабжен приспособлением для притока и оттока газа (рис. 50). Эта часть, которая во всех регуляторах осуществляется совершенно одинаково, важна постольку, поскольку от ее конструкции целиком зависит чувствительность самого регулятора.

Ширина колена зависит от размеров потребления газа: для большинства случаев достаточно 3 мм. Конечно, вместо того, чтобы располагать колена рядом, их можно расположить одно внутри другого, при чем регулятор примет форму, изображенную на рис. 51. Эта форма в некоторых случаях, в особенности при применении насыщенных паров, имеет много преимуществ благодаря своему удобству, но в то же время и обладает большими недостатками, проистекающими от большого мертвого пространства и большой массы ртути.

Трубка, подводящая газ, должна быть укреплена подвижно, чтобы допускать небольшие передвижения для регулировки. Нижний край подводящей трубки должен быть отрезан совершенно плоско для того, чтобы руть уже при очень незначительном подъеме запирала (а при незначительном опускании — открывала) приток газа. Если по некоторым причинам, например, при очень больших термостатах, поверхность ртути долж-



Рис. 50. Насадка регулятора с хлористым кальцием.

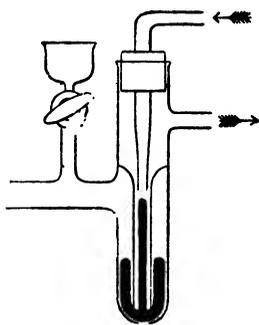


Рис. 51. Насадка регулятора с внутренней трубкой.

на быть велика, то на поверхность ртути кладут гладкий и плоский резиновый или стеклянный кружок

Регулировочный механизм должен быть снабжен приспособлением для установки и поддержания желаемой температуры. Для этой цели служит кран, который оставляют открытым до тех пор, пока температура не повысилась до нужной величины, а затем его закрывают. Небольшие поправки, которые окажется необходимым внести после этого, делаются при помощи передвижения подводящей трубки или поворота находящегося сбоку стального винта (рис. 52).



Рис. 52. Тoluоловый регулятор.

Если регулятор приводится в действие жидкостью, растворяющей смазку крана, то этот последний помещается на U-образной трубке для ртути.

Когда переводят регулятор в нерабочее состояние, открывают кран для того, чтобы трубка заполнилась ртутью. Этого можно избежать, если сделать колена U-образной трубки, наполненные ртутью, достаточно длинными, или если снабдить регулятор достаточным расширением. Но эти способы имеют тот недостаток, что большой объем ртути испытывает воз-

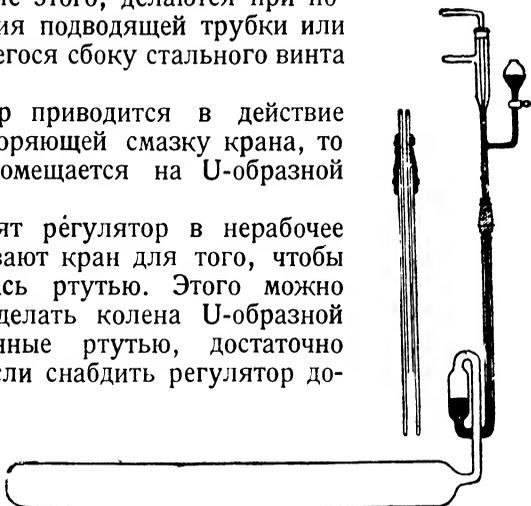


Рис. 53. Тoluоловый регулятор.

действие перемен комнатной температуры. Этот недостаток устранен в регуляторах, изображенных на рис. 52 и 53.

Газовое нагревание. Для температур до 100° и продолжительных опытов больше всего подходят горелки с насадками из талькового камня, так как они в меньшей степени подвержены засорению, чем металлические. Нагревают в этом случае светящимся пламенем.

Если нагревают несветящимся пламенем бунзеновской горелки, то предохраняют горелку от «обратного удара пламени», надевая на ее выходной конец шапочку из медной сетки. Горелки Мекер'а и другие, имеющие особые приспособления, не дают обратного удара.

Для того, чтобы избежать потухания пламени, когда регулятор закрывает приток газа, от подводящей трубки ответвляют трубку, идущую непосредственно к горелке и снабженную краном (проще всего резиновую трубку с винтовым зажимом), которым уста-

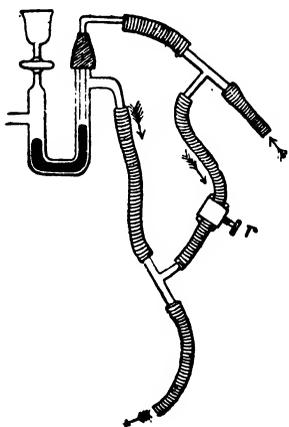


Рис. 54. Газовая подводка с ответвлениями.

навливают величину постоянного пламени. На рис. 54 показана схема соединений, где *r* — винтовой зажим.

Величина постоянного пламени в термостатах продолжительного действия может быть подогнана несколько более мешкотным, но зато более совершенным способом: включением в боковую цепь капилляров, длина и просвет которых подбирается экспериментальным путем.

Постоянное пламя должно быть такой величины, чтобы происходило только медленное падение температуры в термостате. Подогревающее пламя также не должно быть слишком велико, так как иначе регулятор и термостат будут нагреваться с различной скоростью, что будет причиной колебаний температуры в термостате.

Газовые регуляторы. Благодаря большому температурному коэффициенту и малой теплоемкости газов газовые регуляторы можно сделать очень чувствительными. Но бесцельно сильно повышать их чувствительность, так как определенные условия колебания барометрического давления вызывают такие колебания температуры, которые значительно превосходят погрешность прибора, — изменение давления на 1 мм изменяет температуру на $0,4^\circ$, поэтому воздушные регуляторы с пользой применяются только при кратковременных опытах.¹

Пределы их функционирования можно регулировать с помощью крана, который закрывают только тогда, когда желаемая температура устанавливается (ср. рис. 55).

Взаимное расположение и соединение трех составных частей сосуда, регулятора и горелки может быть различным; выбирают всегда наиболее удобное для данного случая. На рис. 55 показано одно из возможных расположений. По возможности удлиненный и занимающий всю длину регуляторного пространства воздушный сосуд *L* соединен с регулятором *R* посредством капилляра, удобнее всего — свинцового, регулятор же располагается вблизи горелки, нагревающей данный термостат.

Паровые регуляторы. Так как давление насыщенных паров зависит только от температуры, а не от объема, то в паровых термостатах каждому изменению температуры соответствует определенное изменение высоты запирающего столба ртути, независимо от других условий в термостате. Это позволяет уменьшить паровое пространство до желаемого минимума, не уменьшая чувствительности; с другой стороны, увеличивая пространство, ничего не выигрывают. Если хотят добиться максимальной чувствительности, то увеличивают поверхность запирающей ртути в расчете на то, что незначительное передвижение мениска этой последней значительно изменит количество поступающего газа. В этом случае возрастают также требования, предъявляемые к качеству нижнего края и горизонтальному расположению газопроводной трубки. Увеличение чувствительности этим путем редко бывает необходимым, так как эти регуляторы и

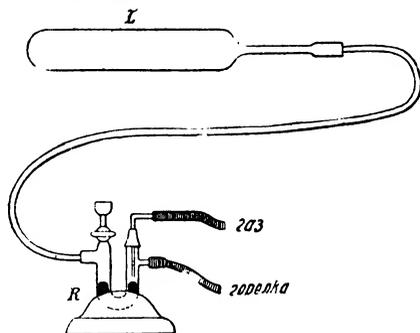


Рис. 55. Воздушный регулятор.

¹ О целесообразном приспособлении для поддержания постоянства давления см. Wodenstein u. Kranendieck, Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 417 (1912).

при обычных условиях очень чувствительны, и, кроме того, изменение барометрического давления может вызывать гораздо большие колебания. Принцип этих регуляторов разработан Andreae,¹ по наблюдениям которого температуру можно поддерживать постоянной в пределах от 0,04° до 0,05°. Рис. 56 понятен без дальнейших объяснений: жидкость, температура кипения которой лежит в желаемой точке, наливается в короткое колено, после чего кончик запаивается. Благодаря большой простоте прибора можно иметь в запасе целый ряд таких приспособлений, наполненных различными жидкостями.

Более компактные и удобные формы получаются при совмещении обоих колен на одной оси, как изображено на рис. 57.

Наряду с вышеуказанными преимуществами паровой регулятор в этом упрощенном выполнении имеет тот недостаток, что служащая запорной жидкостью ртуть находится при данной постоянной температуре. При температурах до 50° это не сказывается; но при более высоких испаре-

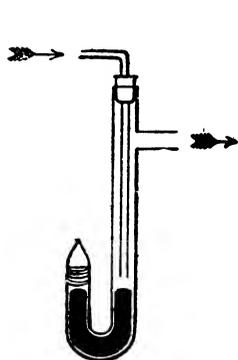


Рис. 56. Паровой регулятор.

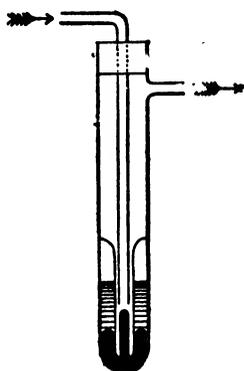


Рис. 57. Паровой терморегулятор.

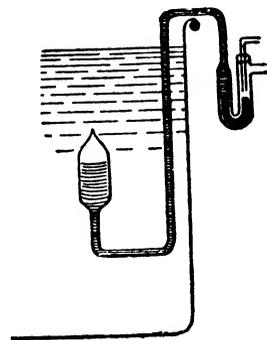


Рис. 58. Упрощенный паровой регулятор.

ние ртути принимает уже заметные размеры, так как ее поверхность соприкасается с постоянным током светильного газа, и эти пары через горелку проникают в атмосферу рабочего помещения.

Лучше всего пренебречь изменением давления и придать регулятору форму, изображенную на рис. 58. Если трубка со ртутью достаточно удалена от термостата, то даже при температурах до 100° можно не опасаться испарения ртути.

Если речь идет о продолжительном поддержании постоянной температуры, то жидкостным регуляторам нужно отдать предпочтение перед газовыми и паровыми, так как действие их почти не зависит от барометрического давления. Для достижения достаточной чувствительности нужно применять довольно значительные объемы жидкостей, помещаемых не в шарообразных сосудах, а в таковых с более развитой поверхностью, — трубчатых или свернутых в плоскую спираль. Для лучшей теплопередачи в качестве материала сосудов используют металл.

Из всех жидкостей наиболее пригодны имеющие наибольший коэффициент расширения и наименьшую теплоемкость и сжимаемость:² применя-

¹ Wied. Ann. 4, 614 (1878).

² Эти жидкости, в особенности толуол, предварительно встряхиваются со ртутью.

ют обычно керосин, толуол и четыреххлористый углерод; рекомендуется также чистый «тетралин»,¹ имеющий высокую относительно температуру кипения. Все эти жидкости, при продолжительном пользовании ими, имеют тенденцию «проползания» между стеклом и ртутью, что вызывает необходимость в возобновлении время от времени регулировки прибора. Это неудобство с успехом устраняется включением между расширяющейся (хлороформ и т. п.) и запорной жидкостью (ртуть) раствора хлористого кальция. Для изготовления чувствительных регуляторов, содержащих к тому же большие количества жидкостей, ртуть неудобна вследствие своего большого веса; но преимуществом ее является хорошая теплопроводность и высокая температура кипения. Вода — жидкость совершенно непригодная, в особенности при низких температурах, когда расширение ее очень мало. Солевые растворы выгоднее воды в том отношении, что расширение их значительно больше и равномернее. Применяют растворы расширяющихся солей, например, 10% или 20%-ные растворы хлористого кальция.

Терморегуляторы с твердыми телами. Несмотря на недостаточный коэффициент теплового расширения твердые тела обладают тем преимуществом, что могут применяться при высоких температурах, и что их движение может быть чисто механическим путем во много раз увеличено. Из них поэтому строятся термостаты небольшой чувствительности, но для более высоких температур.

Такого рода регулятор предложен V. Vabo² для поддержания температуры в пределах нескольких градусов в трубчатой печи. Но он, по видимому, распространения не получил. Очень простая форма, хорошо применимая для указанной цели, изображена на рис. 59. Регулятор состоит из трубки толщиной 5 мм, с боковым отростком. В расширение подвижно вставлена плоскоотшлифованная газоподводящая трубка. Регулирующая часть состоит из цинковой проволоки, укрепленной в конце трубки небольшим количеством гипса, а спереди снабженной точеной металлической пластинкой, расположенной против конца газопроводной трубки. Регулирование основано на свойстве цинка расширяться значительно больше, чем стекло: поэтому при повышении температуры металлическая пластинка сближается с концом газопроводной трубки, уменьшая таким образом приток газа, и наоборот. Для приблизительного регулирования в пределах $\pm 5^\circ$ этот прибор вполне пригоден, и его можно рекомендовать, как простой в изготовлении и обращении.

В термостате Bodenstein'a,³ сконструированном по принципу L. Meyer'a, использована разность расширения фарфорового стержня и чугунной стенки горшка термостата, которая увеличивается в двадцать пять раз при помощи неравноплечного рычага. Под действием длинного конца этого рычага приводится в действие регулятор, устроенный по прин-

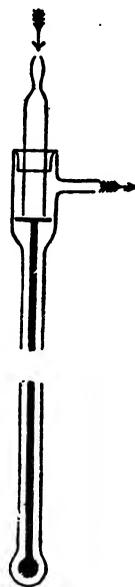


Рис. 59. Металлический стержень-регулятор.

¹ Тетралин в присутствии воздуха, от которого он лишь с трудом может быть освобожден,—имеет склонность к осмолению..

² Ber. Chem. Ges. 13, 1222 (1880).

³ Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 113 (1899).

ципу обращенного гидравлического насоса; передвижение поршня в более широкой из двух сообщающихся трубок, наполненных рутью, вызывает в десять раз большее перемещение мениска ртути в узком колене. В этом последнем находится газоподводящая трубка, открываемая и закрываемая при передвижении ртути. Этот регулятор оказался вполне пригодным для описываемой далее свинцовой бани для температур до 600° (колебания менее 1°). Очень пригодными для изготовления терморегуляторов должны быть спирали, сваренные или спаянные из двух металлов с возможно различными коэффициентами расширения (инвар, или сталь, или никкель с латунью или цинком). Обычно придаваемая таким терморегулятором форма улитки не так пригодна, как в и н т о в а я форма, так как изменение кривизны при изменении температуры пропорционально существующей кривизне, откуда непосредственно вытекает условие, что лента должна изготавливаться в форме винта небольшого (1 — 2 см) диаметра. До сих пор такие спирали применяются в очень грубых установках — в качестве предохранителей при случайном потухании газа.



Рис. 60. Двойная металлическая пластинка для терморегулятора.

Применение спиралей для более точных приборов, повидимому, вполне осуществимо, в особенности, если их соединить не с механическими, а с электромагнитными регуляторами.¹

Прямолинейные ленты дают очень незначительный размах; однако последовательное их соединение, как показано на рис. 60, увеличивает размах так же, как и применение передаточных рычагов. Как указано выше, обе полоски состоит каждая из двух разных металлов и соединены различными сторонами.²

Применение электромагнитов. Каждый из вышеописанных регуляторов может быть, само собой разумеется, приспособлен для замыкания и размыкания электрического контакта, приводящего в движение электромагнит, открывающий и запирающий ток газа. Простейшим выполнением этого прибора является большой открытый сверху ртутный термометр (рис. 61), в который погружена платиновая проволока до того места, куда поднимается мениск ртути при достижении желаемой температуры.³ Вторая платиновая проволока впаяна в стенку сосуда; между проволоками включается батарея *B* и электромагнит *E*, движения которого и регулируют ток газа. Так, например, можно заставить якорь электромагнита при замыкании цепи закрывать кран или пережимать резиновую трубку и т. п. К преимуществам электромагнитной регулировки относится то обстоятельство, что трубку регулятора можно делать значительно уже, чем при газовых регуляторах, и поэтому значительно более чувствительной и точной. Далее, размеры регулятора не зависят от объема потребля-

¹ Ср. напр. В. G u m l i c h, Zeitschr. f. Instrum. 18, 317 (1898). Об установке, основанной на этом принципе, сообщает В j ö r n s s o n, Zeitschr. f. Instrum. 35, 74 (1915).

² G r i x, Physik. Zeitg. 12, 72 (1911). О применении трубки, наполненной жидкостью, см. S t. J a h n, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 865; см. также W. R o h n, Z. Metallk. 21, 259 (1919).

³ Форма с плавающим контактом, см. С u m m i n g, Zeitschr. f. Instrum. 32, 213 (1912).

емого газа, — обстоятельство, очень существенное при больших термоста-тах и высоких температурах.

Еще лучше наполнять регуляторы, как и газовые, не одной ртутью, а толуолом (или другой жидкостью) и только запирать их ртутью, как изображено на рис. 52, стр. 100, или, еще лучше, на рис. 62, при чем регулятор последней конструкции нужно погружать в термостат до изгиба.

Основное неудобство этих простых регуляторов — это быстрое засорение мениска ртути искрой размыкающегося тока и относительно большое потребление тока. Первый недостаток устраняется включением реле (см. гл. 14), наливанием на поверхность ртути слоя чистого керосина или алкоголя, параллельным присоединением конденсатора ¹ или

последовательным включением сопротивления (например, угольной лампочки накаливания). ²

Целесообразно также делить ток. В цепь рис. 61 включают (рис. 63) еще одно сопротивление R_1 и параллельно регулятору второе — R_2 . R_2 устанавливается так, чтобы когда регулятор открыт, силы тока немного нехватало для приведения в

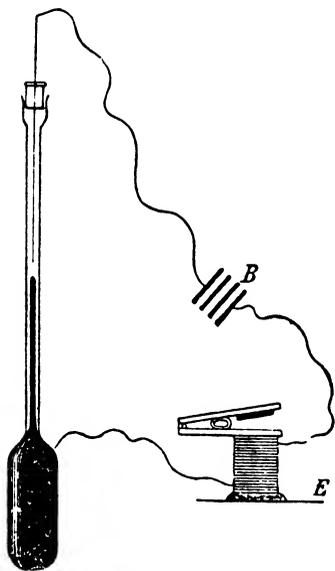


Рис. 61. Газовый электро-магнитный регулятор.

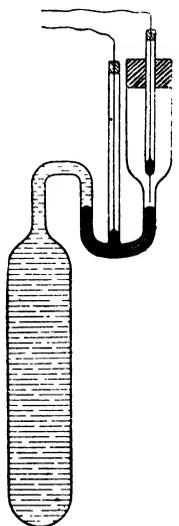


Рис. 62. Жидкостный электрический регулятор.

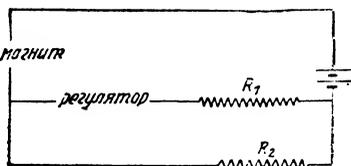


Рис. 63. Электрорегулятор с добавочным током (схема).

действие магнита, а R_1 так, чтобы при замкнутом регуляторе возникал слабый дополнительный ток, усиливающий основной ток лишь настолько, чтобы пришел в действие магнит. Хотя потребление тока при этом увеличивается, но зато сильно увеличивается срок бесперебойной службы регулятора.

Для защиты ртути от окисления рекомендуется или замазать место входа платиновой проволоки (или применить шлиф), или ³ сделать на трубке несколько выше места соприкосновения платины со ртутью небольшое расширение, поместить туда каплю ртути, которая и будет служить надежным предохранителем от сообщения с наружным воздухом. Такое видоизменение верхнего конца регулятора, изображенного на рис. 61, показано отдельно на рис. 64.

Gouy и позднее Sligh ⁴ сконструировали приспособления, которые

¹ О конденсаторах — см. гл. об электропроводности.

² Прилипания ртути к концу проволоки под керосином не происходит. Можно также слегка смазать кончик проволоки жиром.

³ King, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 2058 (1920).

⁴ Journ. Am. Chem. Soc. 42, 60 (1921).

сообщают контактными проволоками правильные периодические движения вдоль оси. Благодаря этому ток периодически включается и выключается, а время нагрева, как обычно, зависит от положения мениска ртути. Таким образом удастся добиться постоянства температуры в пределах менее $0,001^\circ$. Для правильного использования этого усовершенствования нужно соответственно увеличить тепловою изоляцию и усилить перемешивание.



Рис. 64.
Защитное приспособление (противокислитель).

Баня. Все вышеописанные приспособления помещаются в том пространстве, температуру которого необходимо поддерживать постоянной. Это пространство может быть воздушной или жидкостной баней. Первых в нашем случае лучше избегать, так как посторонние тела иной температуры, помещенные в воздушную баню, чрезвычайно медленно принимают температуру этой последней. Из жидкостей чаще всего применяется вода. Для температур ниже нуля к воде прибавляются соли или, лучше, спирт для того, чтобы предохранить жидкость от замерзания. При температуре выше 50° начинает мешать заметное испарение воды; этого в значительной мере можно избежать, наливая поверх воды тонкий слой парафинового масла. Если нужно поддерживать постоянный уровень воды, то присоединяют к бане достаточно вместительную мариоттову стклянку, которая и будет пополнять убыль воды в бане.

При температуре выше 90° к воде прибавляют различные соли. Например, концентрированный раствор хлористого кальция может служить до температуры в 150° . До 200° служат парафиновое, вазелиновое или касторовое масла, до 300° — тугоплавкий парафин, до 400° и выше — так называемое «вакуумное масло»; но применение всех этих жидкостей осложняется очень неприятным запахом паров. Для еще более высоких температур применяются бани из смеси калийной и натриевой селитры или свинцовые: первая применяется до 600° , вторая — и для значительно более высоких температур, но при этом поверхность ее должна быть защищена от окисления (медленным током светильного газа).¹

Жидкости эти помещаются в сосуды, материал которых зависит от температуры и от специальных условий опыта. Для большинства случаев пригоднее всего сосуды из эмалированного железа, для более высоких температур — эмалированные чугуны или фарфоровые. Сосуды из тугоплавкого стекла могут применяться до 500° . Полезно ту часть металлических сосудов, которая омывается горячими газами, покрывать слоем асбестовой замазки для защиты от преждевременного прогорания.

Вместо водяной или жидкостной бани иногда рациональнее пользоваться металлической болванкой (Cu, Al), снабженной соответствующими углублениями и, лучше всего — заодно отлитым — внутренним змеевиком. Он может служить или для целей нагревания, или в качестве регулятора для намотанной на болванку нагревательной проволоки.²

Для экономии газа и уменьшения колебаний температуры очень важна хорошая тепловая изоляция от окружающего пространства. Достигается это обертыванием бани войлоком или инфузорной землей (ср. стр. 117), или окружением ее более широкой рубашкой из жести

¹ Ср. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 113 (1899).

² Ср. Bodenstein u. Plaut, Zeitschr. f. physik. Chem. 110, 399 (1924).

с таким расчетом, чтобы горячие газы омывали не только дно бани, но и стенки ее. Для термостатов с более высокой температурой в качестве материала для наружной рубашки берут алюминиевую жель, отличающуюся малой отдачей лучистой теплоты. Очень совершенную тепловую изоляцию дают т. н. Dewar'овские сосуды, имеющиеся в продаже различных размеров и формы.¹ Нагревание находящейся в них жидкости должно производиться только электрическим током.

Мешалки. Одностороннее действие источника тепла и охлаждающих влияний создают в каждом термостате зоны разных температур, которые приходится выравнять механическими способами в том случае, если в термостате необходимо поддерживать равномерность и постоянство температуры.

Мешалкам с колебательным движением по многим причинам следует предпочесть вращающиеся. На дне бани нужно поместить крылья мешалки, насаженной на вертикальную ось вращения; наклонные поверхности крыльев нужно вращать так, чтобы нижний край их шел впереди верхнего, — в этом случае вода будет подниматься кверху, и действие мешалки будет значительно лучше, чем при обратном вращении.

Чем короче крылья, тем больше должна быть скорость вращения. Если заключить винт в более широкую трубку, немного не доходящую до дна и поверхности жидкости, то жидкость будет непрерывно всасываться с одного конца трубки и выбрасываться с другого, и этим будет обеспечено энергичное перемешивание содержимого всего термостата. Целесообразно также укрепить на одной оси несколько пропеллеров, которые можно изготовить из кружков жести, прорезанных по радиусам, слегка изогнутых и образующих таким образом подобие многолопастных пародных винтов. Расстояние между краем винта и наружной стенкой сосуда должно быть возможно малым.

Для той же цели служат и изображенные на рис. 65 и 66 мешалки, которые легко приготовить самому. Особенно энергично перемешивают такие мешалки, если ось вращения их не вполне вертикальна, или если

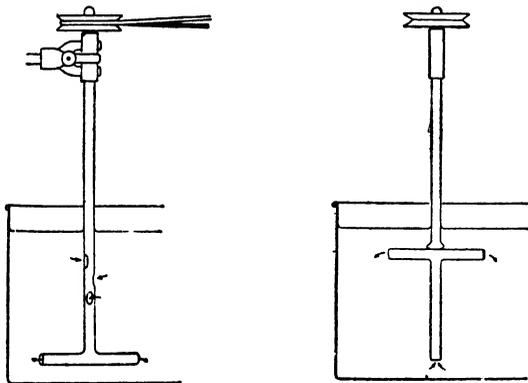


Рис. 65—66. Мешалки центробежные.

¹ Сосуды для хозяйственного употребления („термосы“ для пищи) дешевле, чем лучшие специальные лабораторные, и поэтому они могут найти разностороннее применение.—Об изолирующей способности Dewar'овских сосудов из стекла и металла см. Vanneitz, Rhein u. Kurze, Ann. d. Phys. (4), 61, 113 (1920). Потеря теплоты в продажных флягах «термос» при избытке температуры в δ° над наружной — равна примерно $\frac{\delta}{80}$ в час, и для поддержания этой разности достаточно подводить тепловой энергии $0,008 \delta$ ватт.—Относительно испарения из Dewar'овских сосудов см. R. M. Archer, реф. в Chem. Ztrblt. (1926), II, 268. В последнее время серебрение заменяется покрытием медью, так как в этом случае сосуды могут быть эвакуированы при более высоких температурах.

они заключены в замкнутую оболочку: в этом случае получается ротационный насос, который также применим для энергичного перемешивания.¹ Если мешалка помещается в центре термостата, то устраняют вращение жидкости и улучшают перемешивание, устанавливая в радиальном направлении жестяную или стеклянную пластинку.

Очень просто перемешивание производится также воздушной струей. Воздух проводят большими пузырями через жидкость и таким образом достигают очень действительного перемешивания.

Если в распоряжении имеется установка для сжатого воздуха, то воздух берут от водяного барабанного насоса. Этот способ по самому принципу своему более применим при низких температурах, чем при более высоких, когда происходит энергичное испарение.

Малые моторы. Для приведения в движение мешалок, а также для различных других целей в лаборатории желательно иметь моторы, притом не столько мощные, сколько рассчитанные на продолжительное действие.

В употреблении находятся моторы, приводимые в движение грузом, водяные, воздушные и электрические.

Очень простой механический двигатель можно получить из обыкновенных сильных стенных часов со снятым регулятором, на удлиненную главную ось которого насаживают кривошип или эксцентрик. Можно также с успехом воспользоваться старым граммофонным механизмом. Для того, чтобы получить необходимое для медленного хода торможение, соединяют кривошип со стержнем, соединенным в свою очередь с поршнем, движущимся в цилиндре вверх и вниз, при чем поршень не должен заполнять всего сечения цилиндра, и этот последний должен быть наполнен глицерином или густым маслом. Так как кривошип наклоняет стержень поршня попеременно в разные стороны, то цилиндр должен быть укреплен так, чтобы он мог качаться в плоскости, параллельной плоскости качания кривошипа. При движении кривошипа, а, следовательно, и поршня, масло должно периодически выступать над поршнем и уходить под него. После нескольких попыток легко установить необходимую скорость механизма, варьируя соотношения между диаметром поршня и цилиндра, высотой подъема и степенью вязкости масла. Получаемое движение — неравномерно: в обоих мертвых точках наступает замедление, что крайне желательно во многих случаях, в особенности при перемешивании во время термомических работ.

Для не очень больших нагрузок служат водяные турбины, очень удобная форма которых сконструирована, между прочим, Raabe. Турбина состоит из помещенного в закрытом корпусе водяного колеса,² приводимого в движение сильной струей воды; на выступающий из корпуса внешний конец оси колеса надет ролик, который и передает вращение дальше при помощи бесконечного шнура. Подбирают возможно мягкий шнур, чтобы потери были как можно меньше, и передачу снабжают приспособлением для натяжения ремня. К недостаткам турбины относятся шум при работе и значительный расход воды.

Во многих случаях применимы также моторы, действующие в р-ч и м в о з д у х о м, изготовляемые Heinrici в Zwickau, приводимые

¹ См. сноску 2 на стр. 112.

² Ср. также v. S c h w a r z, Chem. Zeitg. 36, 1059 (1912).

в движение небольшим пламенем и рассчитанные на продолжительное действие. Число оборотов их колеблется от трех до пяти в секунду; при надлежащей понижающей передаче работоспособность их достаточна для приведения в движение небольших мешалок и т. п.

Особенно удобны электромоторы. В продаже имеются моторы всевозможных мощностей, для любого рода тока и любого напряжения. Имеются также моторы с регуляторами для поддержания постоянного числа оборотов. Регулирование моторов переменного тока производится в большинстве случаев электрическим путем, постоянного тока — промежуточным механическим приспособлением, ослабляющим или выключающим ток при помощи реле в случае увеличения скорости. Обычно для этого на ось насаживается центробежный регулятор. Имеющиеся в продаже регуляторы можно своими силами приспособить для данной цели. Если грузы слишком легки, их дополняют подходящим грузом (рис. 67), или соединяют друг с другом через ось помощью двух легких спиральных пружин. К направляющей муфте припаивают легкую медную шайбу *S*, поднимающуюся вверх при работе и замыкающую два провода или две щетки, идущие к прерывателю.¹

Если ось мотора может быть установлена вертикально, то можно устроить еще более простое приспособление по рис. 68. Закрытая внизу стеклянная или железная трубка устанавливается точно на оси, наполовину заполняется ртутью и запирается пробкой, сквозь которую пропущены две изолированные друг от друга проволоки *a* и *b*. Обе проволоки идут от реле. При увеличении скорости происходит или размыкание у *a*, или замыкание при *b*, если проволока сделана короткой (как указано пунктиром) вследствие того, что поверхность ртути при вращении принимает параболическую форму (рисунок справа). (На рис. 67 это же достигается помещением контактов с той или другой стороны диска *S*). Можно также скрепить проволоки с пробкой наглухо, чтобы они вращались вместе с трубкой, но тогда необходимо будет устроить контактные кольца, что усложняет конструкцию.

Весьма целесообразно в данном случае, как и у терморегуляторов для газа (стр. 105), подводить к мотору ток, недостаточный для нужной мощности, а через регулятор пропускать дополнительный ток, который будет включаться или выключаться по мере надобности. Чем меньше центробежная сила якоря по отношению к нагрузке, тем чувствительнее регулирование, и тем меньшим колебаниям подвержено число оборотов мотора.

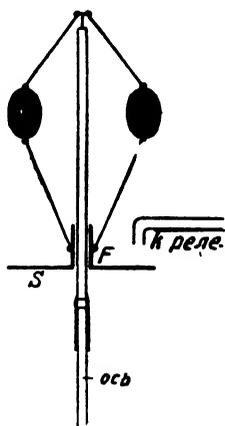


Рис. 67. Центробежный регулятор.

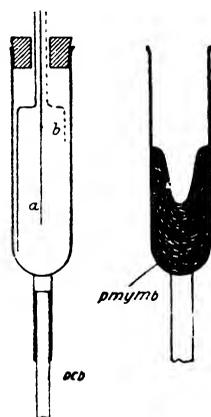


Рис. 68. Центробежный ртутный регулятор.

¹ Несколько иное устройство у E. Lange u. Rounsefell, Z. physikal. Ch. 142, 351, (1929).

Но, с другой стороны, большая инерция якоря полезна при коротких колебаниях нагрузки.

Обычный способ включения моторов нецелесообразен, ¹ ему нужно предпочесть включение по рис. 69. Здесь R — изменяемое по желанию сопротивление, A — якорь мотора, S — обмотка возбуждения, Q — источник тока, U — прерыватель. Включение сравнительно редко употребляемых шунтовых моторов производится по схеме рис. 70.

В большинстве случаев число оборотов моторов очень велико и нуждается в понижении. Для этой цели применяют шнуровые передачи, составленные из шкивов различных диаметров, или, лучше, червячные передачи, состоящие из бесконечного винта, приводящего во вращение зубчатое колесо. При очень небольших нагрузках вместо последнего можно пользоваться диском из кожи или пресшпана. Пригодна также фрикционная передача, состоящая из резинового ролика, сидящего на конце оси мотора и соприкасающегося с лицевой поверхностью шнурового шкива.

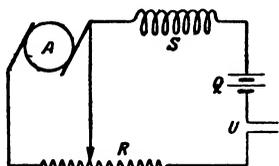


Рис. 69. Схема включения мотора.

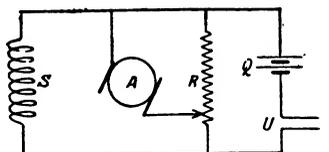


Рис. 70. Схема включения шунтового мотора.

Передача. Выбор материала передачи очень важен как с точки зрения экономии, так и с точки зрения правильного функционирования передачи; наиболее употребительны — кожа, резина, английский шпагат и рыболовная леска, иногда кишечные струны и скрепленная кольцом цилиндрическая пружина. Выбор их зависит от материала шнуровых шкивов, способа натяжения и от длины передачи. Шпагат плохо сцепляется со шкивом, потому его нужно по возможности избегать. Резиновый шнур или трубка, диаметром более 2 мм, сцепляются очень хорошо, но раскачиваются, вследствие своей эластичности, очень сильно, почему его даже при средних скоростях и небольшом расстоянии приходится снабжать направляющим роликом. Он сильно снашивается, если его сечение не совпадает с профилем канавки шкива.

Кожаные шнуры жестче и поэтому неприменимы при маленьких шкивах, насаженных обычно на оси маленьких моторов. Рыболовная леска, благодаря своей значительной прочности, является прекрасным материалом, — вследствие незначительности своей массы она почти не раскачивается. Все эти материалы гораздо лучше пристают к шкивам, если их смазать подходящим липким составом. ² Для рыболовной лески применяют воск или канифоль, для кожи — продажную «ременную смазку». Кишечные струны для смягчения слегка намыливают.

¹ См. об этом, напр., Н. Barkhausen, Physikal. Z. 13, 1131 (1914).

² Липкие составы действуют лучше всего, если их липкость приближается к степени сцепления ремня или вала, в то время как для смазки они должны быть существенно отличны.

Если передача полностью или частично должна работать под водой, как, например, во многих термостатах, то резины следует избегать, так как она легко скользит; и в этом случае лучшим материалом является хорошо просмоленая или иным способом обработанная леска, так как она, будучи однажды правильно натянута, долгое время сохраняет свою длину и хорошо сцепляется со шкивами.

С р а щ и в а н и е к о н ц о в у ст р у н , лески и шпагата производится при помощи узлов или обвязывания дратвой наложенных друг на друга концов, длиной в несколько сантиметров. Смазывание сростка лески или шпагата раствором воска придает ему еще большую прочность. Очень удобны продажные сшивки, в которые клеивают или ввинчивают концы шнура. Кожаные ремни сращиваются точно так же. Можно также горячим шилом проколоть в концах их **к р у г л ы е о т в е р с т и я** и сросить их мягкой проволокой. Косо срезанные концы скливают клеем для кожи, связывают при помощи мягкой проволоки, просунутой через два проколотые отверстия, и концы проволоки навивают на сросток, пряча кончики под последние обороты (длина среза не менее трех диаметров ремня).

Таким же образом поступают с резиной, но для склейки пользуются раствором пара-гумми. Замкнутые кольца без шва изготавливаются заводами по заказу. Они пригодны в особенности для передач равномерных, без толчков, как, например, для тахометров. Вместо них можно с успехом применять, в особенности для **к о р о т к и х** передач, продажные резиновые кольца (для бумажников, записных книжек и т. п.). Эти последние надеваются не на шкивы, а на шары без канавки. Для очень коротких расстояний годится также мягкая кожа сапожных шнурков.

Резиновую трубку сшивают при помощи узлов. На концах короткого отрезка шпагата завязывают узлы, каждый из них засовывают в отверстие трубки до получения плотного стыка и затем перевязывают трубку в двух местах непосредственно между узлами.

Шпагат, если он состоит не менее, чем из трех нитей, можно сращивать сплетанием. Концы расплетают на несколько сантиметров, наващивают нитки и вплетают их в другой конец, или, подхватив одну нить другого конца, вплетают нить в собственный конец.

Проволочные спирали просто сцепляют концами и иногда спаивают.

Очень широкое применение находят **г и б к и е в а л ы**. Если продажные, обычно скрученные из двух слоев проволоки слишком тяжелы, то можно их скрутить самому из проволоки, лучше всего—стальной. При передаче малых мощностей витки не должны плотно прилегать друг к другу. Концы их надевают на концы обеих соединяемых осей, следя за тем, чтобы на каждую из последних было плотно надвинуто несколько витков проволоки.

Нагревание током жидкости. В некоторых случаях, особенно при оптических или фотохимических измерениях, или при пользовании приборами, отсчет на которых должен производиться в термостате, неудобно располагать установку в самом термостате. В таких случаях пользуются для помещения установки особым, чаще всего стеклянным, термостатом, через который пропускают ток жидкости постоянной температуры. Нагревание этого тока жидкости может производиться самыми различными способами: водопроводную воду можно пропускать через свинцовый змеевик, расположенный во вспомогательном термостате, или можно пользоваться водой вспомогательного термостата для непосредственного нагревания

рабочего термостата, при чем нужно, конечно, позаботиться о восстановлении израсходованного количества жидкости. ¹ Очень целесообразно работать с циркуляцией, для чего оттекающую от рабочего термостата воду снова перекачивают насосом во вспомогательный.

Если условия охлаждения рабочего термостата более или менее постоянны, то можно установить определенную постоянную разность температур между рабочим и вспомогательным термостатами, регулируя ток жидкости при помощи крана или зажима; тогда вопрос сводится к поддержанию температуры по принципу стационарного тока жидкости (стр. 97). Гораздо целесообразнее при этом циркуляцию жидкости сделать возможно энергичной, чтобы температура рабочего термостата была близка к температуре вспомогательного. ² О циркуляции воды см. стр. 107.

Термостаты для температур ниже комнатной.

Все описанные до сих пор термостаты отдают избыточную теплоту окружающему пространству, следовательно они предназначены для температур выше комнатной. Для того, чтобы сделать их пригодными для более низких температур, охлаждают термостат постоянным током воды из водопровода, проводя ее по свинцовому змеевику, лежащему на дне бани, или, если баня наполнена водой, то просто создавая постоянный приток водопроводной воды и соответствующий отток ее при помощи приспособления для поддержания постоянного уровня. Конец приточной трубы должен быть расположен вблизи мешалки. Соответствующей регулировкой струи холодной воды и газового пламени можно свести к минимуму расход воды и газа. Для температур близких к 0° водяная струя предварительно охлаждается льдом.

Целям поддержания температуры ниже комнатной служит также регулятор холодной воды по Foote'у. ³ Он регулирует утечку тепла (производимую холодной водой), при чем приток тепла обеспечивается более высокой температурой комнаты (рис. 71).

Рис. 71. Регулятор притока холодной воды.

При превышении желаемой температуры жидкость, находящаяся в *a*, расширяется и запирает при помощи находящейся в колене *c* ртути конец трубки для оттока воды *d* — *f*. Медленно текущая через *h* холодная вода начинает течь через насадку *g* непосредственно в баню. Как только температура падает, *d* открывается и вода снова течет мимо термостата через *f*.

¹ В обоих случаях устройство вспомогательного термостата будет особенно простым для температур 0° и 100°.

² Подробнее об этом, а также о лабораторных жидкостных насосах см. у R. L u t h e r. Chem.-Zeitg. 32, 267 (1908); ср. далее B r a d l e y a. B r o w n e, Journ. of phys. Chem. 6, 118 (1902); D e r b y, Ibid. 5, 18 (1901). Пригодны также небольшие насосы для охлаждения воды в радиаторах автомобилей; B o d e n s t e i n, Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 186 (1918).

³ Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 740 (1900). W a l t o n a. J u d d, реф. Mech.-Zeitg., 156 (1915),—описывают более сложный прибор со вспомогательной баней, работающий с точностью до $\pm 0,03^\circ$.

Низкие температуры. Для поддержания весьма низких температур служат или указанные на стр. 93 криогидраты, или сгущенные газы. Из материальных и других соображений в лабораториях почти не применяются хлорметил, аммиак, сернистого газа и закиси азота. Чаще всего применяется твердая углекислота. Употребляют ее в смеси со спиртом или эфиром, принимающей температуру в -78° ; еще более низкую температуру можно получить, если смешать твердую углекислоту с ацетоном и продувать через нее ток воздуха или другого газа. ¹ Предварительное охлаждение производится лучше всего по принципу противотока, для чего подводющую трубку окружают другой более широкой трубкой, куда направляя продукты испарения. Этим способом можно получить температуры до -115° ; в качестве сосудов пользуются стаканами Dewar'a. Это устройство дает возможность регулировать температуру скоростью воздуха; оно применялось с успехом и при более высоких температурах, например, при криоскопии. ²

Температуры между -78° и -180° можно получить, установив и отрегулировав скорость притекания жидкого воздуха по каплям непосредственно в баню. ³ Еще проще охлаждать баню при помощи небольшого прибора, изображенного на рис. 72. Двустенный сосуд, внутри наполненный жидким воздухом, твердой углекислотой или другой охлаждающей смесью, снабжен боковым отростком с двумя кранами. Перед наполнением внутреннее пространство эвакуируется до возможно высокого вакуума. Сосуд погружают в предварительно охлажденную баню, и если температура ее повышается, то, открывая краны, выпускают очень небольшие объемы воздуха, что увеличивает теплообмен. ⁴

Очень удобно для подведения воздуха присоединить к *a* вентиль Вауер'a (рис. 73) (один из кранов в этом случае становится излишним). Этот вентиль при избыточном наружном давлении пропускает через пористую диафрагму *p* небольшое количество воздуха в *f*, откуда этот воздух попадает внутрь через вторую диафрагму. При уменьшении внешнего давления ртуть снова запирает *p*.

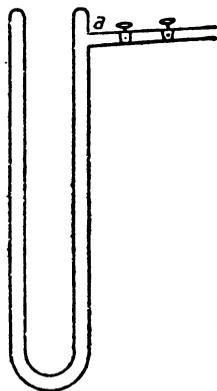


Рис. 72. Вакуумный сосуд с охлаждающей смесью.



Рис. 73. Вентиль для впуска воздуха.

¹ D'Arsonval, C. R. 133, 980 (1901). Давая возможность твердой углекислоте (в смеси с эфиром) возгоняться при различных давлениях, температуру можно изменить в пределах от $-77,0^{\circ}$ до $-116,7^{\circ}$. Ср. J. и A. Zeleny, Phys. Zeitschr. 7, 716 (1907). О необходимых для этого маностатах см. гл. 14.

² Raoult, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 617 (1898).

³ В качестве жидкости для бани может служить, конечно, любое вещество, которое при данной температуре остается жидким, невязким и мало летучим. Если желательно, чтобы при этом не получалось горючих паров, — то рекомендуется применение органических галогидо-производных (до температур -150°). Ср. Kanolt, Chem. Ztbl. 1926, II, 612.

⁴ Drucker, Jimeno u. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 516 (1915).

Для еще более низких температур пользуются продажным жидким воздухом, ¹ которому дают возможность кипеть при различных давлениях или через который продувают предварительно охлажденную струю газа (см. выше). Очень низкую температуру можно получить помощью жидкого водорода, который добывается в относительно дешевом приборе Nernst'a. ²

Очень проста и целесообразна установка Henning'a. ³ Сосуд с запасом жидкого воздуха соединен, с одной стороны, с трубкой, регулирующей давление, с другой — с трубкой, лучше всего — двустенной, внутреннее пространство которой эвакуировано, идущей в баню. Конец ее располагается непосредственно у пропеллерной мешалки, расположенной в U-образной трубке, где поступающий воздух испаряется и удаляется из бани. Скорость вытекания устанавливают при помощи регулятора давления.

Устроить автоматическую регулировку весьма просто. Достаточно поместить в баню сосуд небольшого газового термометра и с его помощью запирает выход пара, пользуясь для приведения в действие крана электрическим током. Можно также производить постоянное переохлаждение, а регулирование нужной температуры производить автоматически при помощи электрического нагревателя.

Для наилучшей защиты от притока тепла, по Rothe, ⁴ регулирующая жидкость наливается в сосуд Dewar'a, а в этот последний помещают второй такой же сосуд, служащий баней и содержащий соответствующую жидкость. Если снаружи, например, имеют жидкий воздух, а внутри хотят установить более высокую температуру, то внутреннюю полость подогревают электрическим путем; такие термостаты с очень низкими тепловыми потерями рекомендуются только в тех случаях, когда исследуемый процесс протекает без заметного теплового эффекта, как указано уже на стр. 92). ⁵

Электрическое нагревание. Этот способ нагревания очень точен и удобен не только для высоких температур, но и для жидкостных термостатов, следовательно для температур от комнатной до 400°. В особенности этот способ удобен для нагревания прозрачных, продолговатой формы сосудов (для дифференциальных тензиметров, дилатометров и т. д.). Предложенное в свое время нагревание снаружи лампочкой накаливания, расположенной совершенно так, как пламя на рис. 56, — совершенно не экономично. Гораздо рациональнее внутреннее нагревание. Если жидкость термостата не проводит тока, то нагревательная проволока из никкелина, нейзильбера, константана или т. п. наматывается голой на стеклянную трубку или, еще лучше, на рамку из стеклянных или фарфоровых трубок. Если же жидкостью является вода, то проволоку необходимо заключить

¹ Rothe, Zeitschr. f. Instrum. 22, 14 и 33 (1902); Stock, Ber. 39, 3393 (1906).

² Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 735 (1911); см. также Latimer, Buffington a. Hoenschel, J. Am. Chem. Soc. 47, 1571 (1925).

³ Zeitsch. f. Instrum. 33, 33 (1913); см. также R. Gans u. de Fonseca, Ann. d. Phys. (4), 61, 746 (1920).

⁴ Zeitschr. f. Instrum. 22, 14, 33 (1902). См. далее Walter a. Loomis, J. Am. Chem. Soc. 47, 2302 (1925); D. H. Andrews, J. Franklin Inst. 206, 285 (1928); H. Sinosaki u. R. Hara, Techn. Rep. Tôhoku Univ. 6, 121 (1926).

⁵ О применении гелия для получения самых низких температур по Kammerlingh-Onnes'y, см. Henning, Temperaturmessung (Vieweg u. Sohn, Braunschweig), а также труды W. Meissner'a и H. Lenz'a.

в футляр, так как не существует изолирующего лака, могущего противостоять продолжительному действию теплой воды.

Можно использовать для этого, по предложению Гоу, обыкновенную угольную лампочку (лучше всего — пальцеобразную), заключенную в закрытую снизу и внутри вычерненную металлическую гильзу. Гильза эта погружается в жидкость термостата, при чем передача теплоты происходит вследствие лучеиспускания (потребление энергии—3,5 ватт на свечу).

Теплопередача несколько затруднена. Поэтому лучше всего вмазать цоколь лампы вместе с припаянными проводами в подходящую по размерам трубку и погрузить в жидкость колбу лампы непосредственно; лампы с металлическим волоском должны быть зачернены (рис. 74). Замазка должна покрывать весь цоколь лампы и проникать в нижнюю часть внутренних стеклянных трубок. Можно применять продажные «спирали», или изготовить нагреватель следующим образом. На тонкостенную латунную трубку бифилярно наматывается проволока сопротивления с двойной шелковой обмоткой. На приготовленный таким образом нагреватель надвигается подходящая тонкостенная трубка, которая внизу спаивается с внутренней трубкой при d , если нужно, то с прокладкой латунного кольца, и затем снаружи все никелируется. В узкое кольцообразное пространство для лучшей теплоотдачи наливаются высококипящий керосин, трансформаторное или вакуумное масло и т. п., не содержащие и следов кислоты.

Cohen и Moesveld¹ наматывали проволоку на листок слюды, смазывали все раствором каучука, вулканизировали этот последний, втирали в него порошок графита, затем электролитически покрывали слоем меди и золота. Эта изоляция оказалась вполне удовлетворительной.

Все эти проволочные нагреватели пригодны лишь для не очень высоких температур. Они повреждаются при недостаточной изоляции в проводящих жидкостях; разрушение в этом случае наступает очень быстро.

Рис. 74. Нагревательная лампочка для водяной бани.

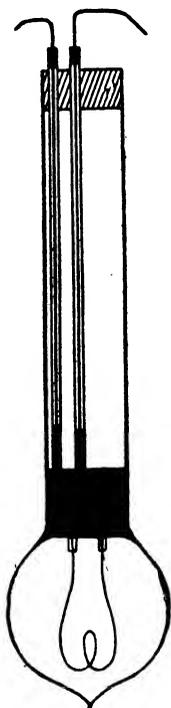


Рис. 75. Нагревательная спираль.

Простой и повидимому очень удобный нагревательный элемент можно получить, если U-образную трубку из тугоплавкого стекла набить хорошим чешуйчатым графитом и снабдить металлическими выводами на концах столба графита. При длине в 40 см и диаметре в 3 мм, сопротивление такого элемента составляет несколько сот ом, что при 110 вольт-тах дает около 10 — 20 кал в секунду.

Регулирование нагреваемого тока производится с помощью описанных на стр. 104 регуляторов, при чем, если приме-

¹ Z. phys. Ch. 95, 311 (1920).

няется ток высокого напряжения, приходится включать в цепь регулятора реле.¹

В схему электрического нагревания, кроме источника тока и нагревателя, необходимо включить регулировочный реостат (см. гл. 14) и, желательно, амперметр. В том случае, когда колебания комнатной температуры и вентиляции малы и испарением термостатной жидкости можно пренебречь, в данной установке термостата каждой температуре соответствует определенная мало колеблющаяся сила тока, в особенности в том случае, если источником тока служит не машина, а батарея аккумуляторов.

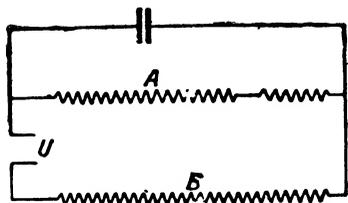


Рис. 76. Схема включения нагревателей в цепь.

Целесообразно подразделить нагревательную проводку, для чего следует установить два нагревателя. Один из них *A*, постоянно работающий и включенный в цепь с источником, нагружают током такой силы, которая не вполне достаточна для поддержания нужной температуры; другой *B* (с небольшим сопротивлением) соединяют последовательно с регулятором.

Получается схема, изображенная на рис. 76; в точке *U* расположен прерыватель. Этот же принцип включения рекомендуется применять и для электрических печей (см. ниже).

Весьма пригодно также непосредственное нагревание бани переменным током (Bodenstein).

Электрические печи. Собственно электрические печи без промежуточной жидкости чрезвычайно распространились за последнее время благодаря их небольшому объему и более удобной по сравнению с газовыми печами регулировке.²

Для наших целей применяются почти исключительно «печи сопротивления», формы выполнения которых настолько разнообразны, что относительно подробностей конструкции приходится сослаться на оригинальные работы. Здесь же мы укажем лишь на общие принципы устройства их.

Теплоотдачу печей приходится делать, из экономических соображений, наивозможно малой, так как после установления теплового режима израс-

¹ Об электрически нагреваемых термостатах, см., напр., Marie et Marquis, C. R. 136, 614 (1903); Rothe, Zeitschr. f. Instrum. 22, 14, 33 (1902); Geer, Journ. of physik. Chem. 6, 85 (1902); Th. W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 358 (1906); Journ. Am. Chem. Soc. 37, 1718 (1915); Morse a. Holland, Am. Chem. Journ. 41, 92 (1909); St. Young, Journ. Am. Chem. Soc. 23, 327 (1901). Регулировку можно сделать особенно чувствительной, если заставить термобатарей (см. гл. 19) действовать на гальванометр, зеркальце которого отбрасывает луч на фотоэлемент. Такого рода установки описаны у F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. 38, 1473, 1916; Adams u. White, Phys. Rev. 14, 44 (1919); H. F. Roberts, J. Opt. Soc. Am. 6, № 9 (1922); Schreiner, Holtzmark u. Trumpp, Z. Elektrochem. 30, 293, 1924; H. S. Roberts, J. opt. Soc. Am. 11, № 2, 1925; McInnes, Cowperthwaite a. Blaschard, J. Am. Chem. Soc. 48, 1909, 1926; B. Noyes jr. J. opt. Soc. Am. 17, 127, 1928. К таким устройствам можно прибегать лишь в том случае, если не только система регулировки, но сама конструкция термостата допускают столь тонкую регулировку, которая иногда может достигать 0,001°.

² В некоторых случаях можно применять имеющиеся в продаже электрические плитки; есть и конструкции с автоматической регулировкой.

ходованная электрическая энергия при данной температуре сопротивления идет только на покрытие тепловых потерь.¹

Средствами для достижения этой цели являются: окружение печи плохо проводящим тепло материалом, например, диатомитовыми плитками, несколько хуже — инфузурной землей или магнезией, затем — карборундом, песком;² уменьшают лучеиспускание через наружную поверхность полированным алюминиевым кожухом, при температурах до 300° применяют Dewar'овские сосуды.³

В особенности важно устранить движение воздуха, так как большая часть тепловых потерь происходит через конвекцию. Поэтому наименее рациональными являются открытые с обоих концов трубчатые печи (рис. 77*b*) с вертикальной осью (рис. 77*a*); более рациональны печи с горизонтальной осью; существенно лучшими являются печи, закрытые с одной стороны (рис. 77*c, d*), при чем из них лучшая та, которая устроена в виде колокола, т. е. закрыта сверху и открыта снизу (рис. 77*d*). Выгодные с экономической стороны неподвижные слои воздуха образуются только в том случае, если затвор на одном из концов хороший.⁴

Однако и здесь наблюдается падение температуры по вертикали; его можно уменьшить, если число витков вниз сделать большим, чем вверх.

Уменьшение тепловых потерь при прочих равных условиях идет рука об руку с уменьшением теплоемкости. Но вследствие этого до нежелательных размеров увеличивается время разогревания и расход энергии, а также иногда и инерция при регулировании. Поэтому нужно считаться с продолжительностью опыта. Кроме того нужно принять во внимание, что при значительном выделении теплоты в опытном пространстве температура внутри печи может повышаться, благодаря малой теплопроводности, настолько, что перегорит проволока сопротивления.

Температура внутри рабочего пространства печи всегда ниже, чем температура нагревательной проволоки, при чем эта разность температур тем меньше и «использование» температуры тем лучше, чем 1) меньше тепловые потери изнутри и 2) чем лучше теплопередача между нагревательной проволокой и внутренностью печи.

По первому положению вертикальные трубчатые печи оказываются нерациональными, закрытые колоколообразные печи — самыми рациональными. По второму положению лучшими являются такие, в которых рабочее пространство непосредственно примыкает к нагревательному сопро-

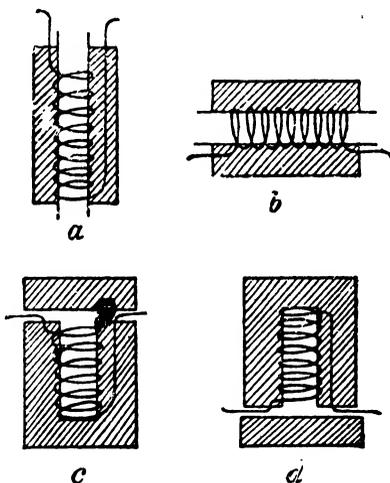


Рис. 77. Электрические печи (образцы конструкций).

¹ Об эмпирическом определении последних см. R. Hutton, Trans. Farad. Soc. 1 (1905) (см. также гл. 13 этой книги).

² Ср. R. Hutton, l. c.

³ G. Stern, Zeit. f. physik. Chemie 65, 667 (1909).

⁴ Cp. P. Waentig, Zeit. f. physik. Chemie 51, 442 (1905).

тивлению: ¹ температура рабочего пространства тогда очень мало отличается от температуры проволоки, и максимальная достижимая в печи температура зависит исключительно от стойкости материала сопротивления. Платина допускает нагрев до 1600°, иридий почти до 2000°, никкель до 1400°, уголь до 3000°. Был предложен целый ряд конструкций: трубы из платины, ² иридия, ³ вольфрама, ⁴ угля, ⁵ нагреваемые током большой силы; для меньших сил тока—спирально разрезанные угольные трубы, ⁶ зигзагообразно-расположенные угольные стержни, ⁷ проволока, намотанная на рамку из фарфоровых стержней ⁸ (рис. 78). В том случае, если проволока не расположена непосредственно в рабочем пространстве, нужно озаботиться хорошей теплопередачей во внутрь: трубка для обмотки, если она не металлическая, должна быть тонкостенной, проволока—лучше всего плоской.

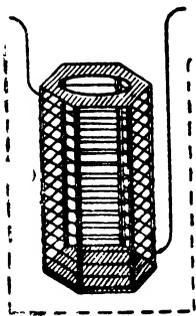


Рис. 78. Электрическая печь („фонарь“).

Очень удобно пользоваться, в особенности для слабого нагревания, так называемой «термотканью»,— проволокой, вплетенной в асбестовую ткань.

Если печь предназначена для продолжительного употребления, то материал самой печи и сопротивления должен быть огнестойким. В то время как для температур до 600° можно сконструировать печь из латунной трубы, на которую наложен слой асбеста, намотана нагревательная проволока и поверх всего снова наложен асбест, инфузорная земля и т. п.,— печь для более высоких температур приходится строить более тщательно. По многим причинам нецелесообразно наматывать проволоку непосредственно на фарфоровую трубку. Фарфор, глина, шамот уже при 1500° заметно спекаются; кроме того при высоких температурах они становятся электропроводящими; ⁹ наконец, платиновая проволока (а еще легче платиновая фольга) в присутствии кремнеземистых материалов легко вступает с ними в химическое соединение. Поэтому рекомендуется при пользовании платиной в качестве материала для сопротивления применять магнезитовые ¹⁰ или цирконовые ¹¹ трубки или сосуды, или обмазывать неглазурованный фарфор или глину составом, предложен-

¹ Этого легче всего достигнуть следующим образом: проволоку наматывают на разборный деревянный стержень, вставляют в фарфоровую трубку, приклеивают проволоку к этой последней магнезиальным цементом и затем вытаскивают деревянный сердечник. Day a. Clement, Am. Journ. of Science 26, 405 (1908).

² Haber, Habilitationsschrift, München (1900).

³ Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 627 (1903) Pring a. Hutton, Journ. Chem. Soc. 89, 1591 (1906).

⁴ Fischer u. Tiede, Ber. 44, 171 (1911); v. Wartenberg, Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 867.

⁵ Lummer u. Pringsheim, Verh. d. phys. Gesellschaft 1903, 3.

⁶ Каталог фирмы Ruhstrat, Göttingen; Oberhoffer, Stahl und Eisen 27, 1764 (1907).

⁷ W. Hempel, Ber. d. 5 Intern. Kongr. f. angew. Chemie (1903), A. Finkelstein, Ber. Chem. Ges. 39, 1585 (1906).

⁸ Reynolds, дисс. Göttingen (1902); F. Weigert, Ann. Physik (4) 24, 55 (1907).

⁹ Ср., напр., Pirani u. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 969 (1909).

¹⁰ Ср. Mehl, Witten a. Smith, Ind. Eng. Chem. 17, 1171 (1926). См. также стр. 122 этой книги.

¹¹ Относительно вольфрамово-цирконовой печи см. W. M. Sohn, Z. techn. Phys. 9, 110 (1928).

ным Guntz'ем. ¹ Состав этот готовится смешением равных долей сильно прокаленной и мелко размолотой магнезии и свободного от кремния глинозема. Смесь разминается с водой, сначала жидко, затем до тестообразного состояния; ее наносят слоем толщиной в 1 мм, избегая образования пузырей. После высыхания на воздухе наматывают проволоку, снова наносят слой толщиной в 1 мм и дают высохнуть на воздухе; по высыхании пропускают сначала слабый, а затем более сильный ток по вмазанной проволоке для того, чтобы добиться окончательной просушки изоляции.

В качестве материала для сопротивления при продолжительном нагревании до высокой температуры платина и платино-иридий пригодны в гораздо большей степени, чем никкель. Но проволоки из чистого никкеля толщиной более 1 мм довольно долговечны.

Весьма пригодна хромониккелевая или «нихромовая» проволока, изготовляемая различной толщины. Для печей средней величины до 1200° подходящий диаметр 0,3 мм. ² При одинаковых размерах печи и одинаковом сопротивлении более короткая и более тонкая проволока нагревается до более высокой температуры, чем более длинная и толстая, и поэтому при прочих равных условиях менее долговечна. Можно рекомендовать применение более толстой проволоки уже потому, что фактически расходы падают только на стоимость изготовления платиновой проволоки, так как самый материал долговечен.

Регулирование производится в большинстве случаев от руки, при чем или поддерживают на клеммах печи определенное напряжение при постоянной силе тока, или наблюдают температуру печи.

Автоматическое регулирование рекомендуется применять при продолжительных опытах; оно может осуществляться различными способами. Регулятором можно приводить в движение небольшой мотор с изменяемым направлением вращения, который вводит или выводит регулировочный реостат, ³ или выключать часть нагревательной обмотки, составленной в этом случае из нескольких параллельно работающих секций. ⁴ Регуляторы устраиваются по описанным уже выше принципам.

При выключении всего нагревателя лучше всего работать с реле (ср. гл. 14). White и Adams делают нагреватель ветвью мостика Wheatston'a (см. гл. 17), благодаря чему, при постоянстве подводимой энергии, автоматически устанавливается определенная температура. Авторы добились постоянства температуры с точностью до 0,1° в пределах между 500° и 1400° ⁵.

При измерении температуры нужно иметь в виду, что середина печи имеет более высокую температуру, чем концы. Поэтому рекомендуется наматывать проволоку на концах чаще, чем в средней части. Так как температура в большинстве случаев измеряется помощью термоэлементов, то при большой толщине проволоки вследствие теплопередачи ⁶ может получиться отсчет ниже действительного до 20°.

¹ Journ. de chim. phys. I, 177 (1903).

² О вольфрамовой и молибденовой проволоке см. Winne u. Dantsize, реф. Ann. Phys. Beibl. 36, 700 (1912); Tiede u. Birnbräuer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 87, 129 (1914).

³ Ср., напр., O. Hahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 513 (1903); Bodenstein u. Pohl, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 373 (1905).

⁴ Несколько иная схема у Bodenstein и Kranendieck, ibid. 18, 417 (1912).

⁵ Physic. Rev. 14, 44 (1919); ср. также Roberts, J. opt. Soc. Am. 11, 2 (1925).

⁶ Ср., напр., Meissner, Ann. Phys., Bbl. 546 (1907); Holborn u. Henning, Ann. Phys. 23 809 (1907); O. Knopp, Phys. Zeitschr. 10, 439 (1909); Hempel, Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 291 (1910).

При расчете сопротивления не нужно забывать, что при 1300° сопротивление платины и никкеля в четыре раза больше, чем при комнатной температуре.¹ Кроме того при наивысшей желаемой температуре на клеммах печи не должно быть больше 80 — 90% полного напряжения сети с тем, чтобы иметь возможность регулировать температуру при случайных колебаниях напряжения; последнее повышают постепенно по мере разогревания печи.

Для расчета проволоки сопротивления могут служить следующие примерные данные:

Диаметр (d_{\min}) проволоки в мм для температуры t не должен быть меньше $d_{\min} = 0,00025 t$ мм.

Расход энергии (ϵ) хорошо изолированной печи с рабочим пространством объемом v см³, при температуре t° будет:

$$\epsilon = 7,10^{-6} \cdot t^3 \sqrt{v^2} \text{ ватт.}$$

При плохой изоляции эта величина может увеличиться в десять раз.²

Печи с проволочными нагревателями очень удобны в лабораторной обстановке благодаря тому, что они могут быть изготовлены на месте любого размера и любого напряжения. Их недостаток заключается в том, что они, за исключением платиновых, молибденовых и вольфрамовых, пригодны для температур лишь до 1200° и требуют значительного количества энергии на разогревание. Поэтому употребляют также другие формы печей, в особенности для получения сплавов, требующихся при металлографических и петрологических исследованиях. Из них нужно упомянуть о печах сопротивления, в которых проволока заменена другим проводящим материалом, о катодных и дуговых печах и об индукционных. Все эти печи, изготовленные в большом масштабе, имеют применение и в технике.

Из неметаллических материалов для сопротивлений уже упоминалось об угле и силите. Кроме них применяются также графит, угольная крупа и криптол;³ чаще всего этими последними заполняют пространство между

¹ Температурный коэффициент хромо-никкеля (нихрома) незначителен.

² Подробные указания о специальных типах печей см., кроме того, у Hutton a. Patterson, Trans. Faraday Soc. I (1905); Loewenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 707 (1906); v. Wartenberg, Ibid. 56, 513 (1906) (здесь приведено наблюдение, что распыление платиновых и иридиевых труб может быть избегнуто нанесением глазури); Wolf u. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 1 (1914); Ruff, Ibid. 20, 177 (1914); Ber. 43, 1564 (1910); Askensy, Ibid. 20, 253 (1914); Schneu, Elektrochem. Zeitschr. 17, 301 (1911); Slade, Proc. Roy. Soc. A. 87, 519 (1912); Gillett, Journ. phys. Chem. 15, 213 (1911); Ruder, Ref. Chem. Ztrbl. 1919, IV, 1038; Friedrich, Metallurgie 4, 718 и 5, 345; для высоких давлений: Hutton u. Petaval, Ann. Phys. 31 (1032); Nernst u. Jost, Zeitschr. f. Elektrochem 13, 521 (1907); Haber, Ibid. 14, 183, 513 (1908); Boeke, Zeitschr. f. anorg. Chemie 50, 244 (1906); для высокого вакуума: Bolton, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 45 (1905); v. Wartenberg, Techn.-Phys. Ges. 12, 121 (1910); Weiss, Zeitschr. f. anorg. Chem. 65, 148 (1910); Ruff, Ber. 43, 1564 (1910); Oesterheld, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 54 (1915); Tiede u. Birnbräuer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 87, 129 (1914). См., кроме того упоминающую на стр. 77 монографию Henning'a, а также F. M. Jaeger, Anleitung zur Ausführung exakter physikochemischer Messungen bei hohen Temperaturen, Groningen (1913) и Wartenberg в Handb. d. Experimentalphysik Bd. IX.

³ Проф. В. П. Ильинский рекомендует в качестве замены криптола смесь из талька и ретортного угля газовых заводов. Прим. перев. П. Н.

двумя трубами непроводящего материала высокой огнеупорности, закрываемое кольцеобразными электродами, подводщими ток.¹ Эти печи работают как на постоянном, так и на переменном токе; так как они потребляют ток значительной силы, но низкого напряжения, то пользуются или аккумуляторами, или током от городской сети через понижающий трансформатор.

При пользовании углем и в особенности прессованным графитом (искусственным по Acheson'у) конструкция печей упрощается в том отношении, что нагреватель является одновременно и тиглем; это в значительной степени ускоряет работу, но вызывает необходимость в замене тигля новым после каждого нагревания. В этих печах можно получить очень высокие температуры (до 3000°² и выше).²

Дуговые печи применяются только для плавки. Дуга в них образуется или между угольным электродом и графитовым или угольным тиглем, содержащим сплавляемую массу, или между двумя угольными электродами непосредственно над массой. Печи этой конструкции работают очень быстро, так как вся энергия расходуется непосредственно на нагрев, не расходуясь на нагревание изоляции, и хорошо защищают от окисления воздухом даже в том случае, если они открыты. Не исключено лишь науглероживание сплава. Старейшим типом лабораторной печи является печь Moissan'a;³ в технических печах (Héroult, Girod, Nathusius) комбинируются дуговая плавка с нагреванием помощью сопротивления.

Дуговую печь можно применять также для плавки в вакууме или атмосфере любого газа; так иногда возможно заключить загруженный огнеупорный тигель в капсулу из стекла или кварца, ибо процедура плавки длится очень короткий срок. Питают такие установки током мощных индукционных катушек или небольших машин переменного тока; в качестве материала для электродов служит вольфрам или тантал.

Для малых количеств и очень высоких температур пригодны катодные печи, в которых материал располагается в фокусе пучка катодных лучей. Такие печи могут быть помещены в стеклянном сосуде, из которого выкачивается воздух, что является необходимым условием их работы. В продаже таких печей еще нет, но описаний их конструкций имеется уже достаточное количество.⁴ Их можно изготовить в лаборатории собственными средствами.

Из индукционных печей применяются только печи высокой частоты. Большие модели таких печей применяются в технике,⁵ но существуют и малые типы, которые могут найти при-

¹ Часто применяют в качестве защиты от окисления светильный газ, который пропускают через печь; при неосторожном обращении возможны небольшие взрывы.

² В лабораториях применяют небольшие печи по Nernst-Tammann'у. В заводских условиях пользуются печами Helberger'a.

³ Moissan, Der elektrische Ofen (нем. перевод Th. Zettel'я).

⁴ Wartenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 3287 (1907); A. Fischer, Z. anorg. Ch. 81, 178 (1912); Thiede, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 2229 (1913); Gerdien u. Riegger, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 3, 226 (1923).

⁵ Известны американские печи Ajax-Northrup. В Германии большие и малые печи строит C. Lorenz A.-G. Berlin-Tempelhof. — В СССР эти печи недавно начали изготовлять ленинградские заводы «Электрик» и «Светлана». (Прим. ред.).

Теория печей изложена у F. Weyer и W. Fischer'a, Abh. 69 der K. W. Instituts f. Eisenforschung in Düsseldorf (1926), а также у E. W. Fell, Arch. f. Eisenhüttenwesen 1, 659 (1928); C. R. Burch и N. R. Davis, Phil. Mag. (7) 1, 768 (1926). — Маленькую печь для работы в вакууме описывают

менение в лаборатории. Существенной частью печи является индукционная спираль, окружающая расплавляемый металл, параллельно которой включен конденсатор большой емкости. Городской ток обычной частоты превращается в ток высокого напряжения и затем помощью соответствующих приспособлений превращается в ток высокой частоты, при чем по теоретическим соображениям, чем меньше печь, тем больше должна быть частота. Применяемые в лабораториях печи, мощностью около 3 киловатт, плавят $\frac{1}{2}$ кг железа в течение четверти часа.

Материал для сосудов. Так как тугоплавкое стекло выдерживает температуру до 600° , то в тех случаях, когда нагреваемое вещество не должно приходить в соприкосновение с нагревающим телом или трубкой печи, выбирают для сосудов или соответствующий металл—никкель, платину, золото, железо, медь, вольфрам, молибден,—или уголь, фарфор, известь, окись магнезия, цирконовую землю.¹ Кварцевое стекло при продолжительном нагревании становится хрупким, выше 330° пропускает водород, выше 430° — азот.²

Фарфор и стеатит (силикат магнезия) выдерживают нагревание до 1500° , «марквардтовская» масса—до несколько более высоких температур, глазури размягчаются уже при более низкой температуре, теряя свою газонепроницаемость.

Некоторые заводы изготовляют специальные трубки, непроницаемые для газов до температур 1500° и 1700° . Окись магнезия, чистый глинозем и циркон³ еще не удалось сделать газонепроницаемыми, но они выдерживают очень высокие температуры, в особенности циркон. Сосуды из этих окислов при некотором навыке можно изготовлять своими силами, смешивая их со сгорающими веществами (крахмалом) в пластическую массу, формируя вручную или в форме, равномерно высушивая и постепенно обжигая. Материалы должны быть свободны от неорганических примесей, так как эти последние сильно понижают температуру размягчения. Несмотря на то, что эти окислы имеют очень высокую температуру плавления, при температуре выше 2000° они уже непригодны, так как иногда, в особенности у окиси магнезия, наступает заметное испарение. Окись магнезия непригодна в присутствии углекислоты; глинозем и циркон—более устойчивы. Все окислы и силикаты подвержены действию восстанавливающих газов.⁴

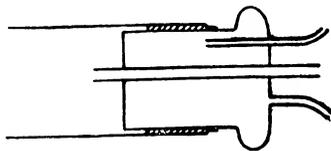


Рис. 79. Затвор Гемпеля (Hempel).

Графит в особенности весьма чистый Acheson'овский, выдерживает очень высокие температуры, но должен быть защищен от обгорания; он газонепроницаем. Недостаток его заключается в том, что прочность его невелика, (он не подвергается обжигу), почему приходится придавать стенкам из графита большую толщину.

Сайн и Петерсон, Trans. Am. Electrochem. Soc. 48 (1925). Подробные указания о всех видах печей см. у v. Wartenberga, Handb. d. Experimentalphysik. Bd. IX₁.

¹ Ср. сноску 3.

² Мауер, Phys. Rev. 6, 283 (1915); ср. A. M. Eelsey, J. Am. chem. Soc. 48, 1060, (1926) — О действии светильного газа на платину см. Mylius и Hüttnier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 95, 257 (1916).

³ Дальнейшие подробности см. у v. Wartenberg, Linde u. Jung, Z. anorg. Ch. 176, 348 (1928); O. Ruff, там же, 82, 373; 88, 865 (1913); 97, 73 (1916); 133, 193; 134, 220 (1924); 173, 373 (1928); Z. Elektrochem. 32, 515 (1926).

⁴ Cp. Sieverts, Z. physik. Ch. 60, 188 (1907).

Затворы. Если трубчатая печь должна быть газонепроницаемой, то концы трубы должны достаточно далеко выступать из печи, чтобы затворы не перегревались. Если приходится пропускать газы или вводить трубки, то весьма целесообразным оказывается затвор Непреl'я¹ (рис. 79)—пустотелый металлический, уплотняемый каучуком наконечник, изнутри охлаждаемый водой. Можно также пользоваться охлаждаемыми снаружи притертыми колпачками, которые можно плотно соединить с металлической трубкой, если эту последнюю отшлифовать на станке в виде конуса.

Глава 6

Стеклодувные и технические вспомогательные работы

Стеклодувные работы. Физико-химику, аппаратура которого только в процессе работы принимает окончательный вид, необходимо иметь некоторый навык к стеклодувной работе. Важнейшие приемы этого искусства описываются здесь вкратце.²

В качестве горелки употребляют газовую паяльную горелку, различные формы которой имеются в продаже.³ Горелка должна быть устроена так, чтобы было возможно продольное передвижение внутренней трубки, подводящей воздух, и наружной гильзы, подводящей газ: если концы обеих трубок сближены, то получают остроконечное пламя; если же наружная трубка оттянута назад, или внутренняя выдвинута вперед, то получается более широкое пламя. В зависимости от величины обрабатываемого предмета—применяют то или другое пламя. При обработке тугоплавких сортов стекла эффект удаётся повысить, если на пути пламени за обрабатываемым предметом поместить перпендикулярно к пламени пластинку из древесного угля, или, лучше, из огнеупорного шамотного кирпича. Очень действительное средство—питание горелки кислородом вместо воздуха.

Воздух подается обычно или кожаным мехом с ножной педалью, или водоструйным насосом, имеющим приспособление для подачи воздуха под давлением; дешевле же всего и удобнее пользоваться ротационным насосом, приводимым в движение электромотором. Мех располагается обычно под стеклодувным столом.

Там, где нет газа, можно пользоваться спиртовой лампой с широким фитилем. В качестве горючего можно также пользоваться газOLIном (низко кипящий керосин). Пригодны также и паяльные лампы Barthel'я.

Стекло употребляется почти исключительно в виде трубок, запас которых, различных диаметров и разной толщины стенок, необходимо иметь под рукой. Хранить трубки нужно в горизонтальном положении, не на весу, так как при последнем способе хранения трубки со временем искривляются. Для химических работ употребляется главным образом натровокалиевое стекло; к этому сорту и относятся все последующие указания. Нужно иметь в виду, что стекла различного состава трудно спаиваются.

¹ Cp. L e V l a n c и E s c h m a n n, Z. Elektrochem. 17, 20 (1911).

² Подробные сведения можно найти у W o y t a c z e k, Lehrbuch der Glasbläserei, Hamburg (1924) и у Д. И. Дьяконова и В. В. Лермантова. Обработка стекла на паяльном столе. ГИЗ (1924). См. также книгу Арбузова (ГХТИ, 1933).

³ Для работы со сложными приборами и сборки приборов на месте применяют пистолеты, наиболее удобная форма которых дает пламя, перпендикулярное к ружейке.

Поэтому нужно всегда иметь возможно полный ассортимент различных трубок одного сорта.

[Для нужд химических и физических лабораторий, а также для изготовления всевозможных приборов и аппаратов в СССР изготавливаются различные технические стекла. Главным поставщиком их является стеклозавод «Дружная Горка» (Ленингр. область, ст. Строганово, Варш. ж. д.). Некоторые сорта технических стекол производятся также на Лензосе (Завод оптического стекла в Ленинграде), на Клинском заводе (ст. Клин. Октябрьск. ж. д.) и др. Как химический состав, так и свойства стекол различны и отвечают тем требованиям, которые выставляются потребителями — научными институтами и лабораториями.

Стекло № 23. Изготавливается на стеклозаводе «Дружная Горка» с 1899 года. Лабораторное, химически устойчивое стекло, служит для химической посуды (стаканы, колбы и пр.) и разнообразных аппаратов. Объемный коэффициент расширения стекла $260\text{--}270 \cdot 10^{-7}$. Допускает непосредственную спайку с платиной. Одно из лучших стекол, изготавливаемых не только в СССР, но и за границей для стеклодувных работ, так как обладает прекрасной спаиваемостью и выдерживает продолжительную обработку на стеклодувной горелке. По своей химической устойчивости принадлежит к разряду лучших мировых стекол.

Стекло № 24. Применяется преимущественно для изготовления колб Кьельдаля, водомерных трубок и пр. По своей химической устойчивости еще выше, чем стекло № 23; термически более устойчиво, чем последнее. Обыкновенная лабораторная посуда изготавливается из него на заводе «Дружная Горка» лишь по особому требованию заказчиков. Более тугоплавко, чем стекло № 23.

Термометрическое стекло № 16^{III}. Применяется для производства максимальных медицинских термометров, ветеринарных термометров, бутирометров и других приборов, в которых требуется незначительная депрессия нулевой точки. Завод «Дружная Горка» снабжает трубки из этого стекла с тонкой белой продольной полоской. Годится для изготовления технических термометров для измерения температур лишь до 300° . Объемный коэффициент расширения стекла $240\text{--}250 \cdot 10^{-7}$. Пригодно для стеклодувных работ, однако не выдерживает такой продолжительной обработки на стеклодувной горелке, как стекло № 23. Допускает спайку с платиной.

Термометрическое стекло № 59. Тугоплавкое стекло, обладающее высокой химической устойчивостью и применяющееся для изготовления высокоградусных термометров до 550° ; обладает относительно невысоким коэффициентом расширения.

Советский пирекс. Изготавливается на заводе Лензос в Ленинграде и на стеклозаводе ст. Мереха около Харькова. По своим свойствам не отличается от оригинального стекла «пирекс», изготавливаемого на заводе «Корнинггласскмпани», в САСШ. Применяется для изготовления лабораторной посуды. По своей термической стойкости уступает только кварцевому стеклу.]¹

¹ Отмеченное квадратными скобками написано по просьбе Редакции инж. М. А. Безбородовым. Более подробно со свойствами советских и зарубежных стекол можно познакомиться по следующим статьям:

М. А. Безбородов. Химическая стойкость стекла № 23 для лабораторной посуды. Керамика и Стекло № 7—8, стр. 289—291 (1927). М. А. Безбородов.

Всякое стекло нужно нагревать медленно—тем медленнее и осторожнее, чем шире и толстостеннее трубка. Прежде всего подогревают в коптящем без подачи воздуха пламени и время от времени удаляют трубку из пламени, чтобы лучше выравнять ее температуру. При нагревании трубки с конца она лопается гораздо чаще, чем если ее нагревают, отступя от конца. При подогревании и дальше при размягчении обрабатываемый предмет нужно равномерно и непрерывно двигать в пламени, чтобы в нем не возникло заметных разностей температур и связанных с этим внутренних напряжений. Трубки, например, все время вращают. Когда пламя окрасится в желтый цвет, опасность появления трещин миновала.

По окончании обработки предмета необходимо еще раз по удалении его из пламени вдунуть в него ртом воздух, чтобы в момент затвердевания внутри предмета существовало избыточное давление. Предмет таким образом обработанный лопается впоследствии гораздо реже, чем так же обработанный предмет, но предоставленный действию поверхностного натяжения и силы тяжести в пламени горелки. Для удобства вдувания при работе с тонкими быстро остывающими трубками на них надевают длинную и легкую резиновую трубку, другой конец которой берут в рот. Для задержания водяных паров и слюны в резиновую трубку вставляют отрезок стеклянной трубки, наполненный ватой и хлористым кальцием.

Если готовое изделие спаяно из отдельных частей, то места соединения должны быть надлежащим образом отожджены, или, как у нас принято говорить, «закалены». Для этого служит коптящее пламя горелки, в котором двигают изделие взад и вперед, или, если опасаются восстанавливающего действия коптящего пламени—в горячем воздухе от бунзеновской горелки. Охлаждение должно быть тем медленнее, чем больше разница в толщине спаиваемых между собой трубок.

Все обрабатываемые трубки должны быть совершенно сухими и свободными от пыли. Начинающему чрезвычайно важно заранее обдумать весь ход работы и приготовить все могущие потребоваться инструменты и приспособления, так как обработка отдельных частей должна производиться по возможности с одного нагрева. Еще одно важное для начинающего правило: никогда не теряться.

Очень полезным для начинающего упражнением является раздувание шара в середине трубки. Усвоение всех связанных с этим операций: **о т р е з а н и е** подходящей трубки, **о т т я г и в а н и е** трубки в двух местах, **з а п а и в а н и е** одного из сужений и **в ы д у в а н и е** шара—составляет основу стеклодувного искусства.

Р е з к а т р у б о к. Трубки диаметром до 8 мм разрезаются следующим образом: в избранном месте проводят надрез ножом для стекла, затем берут трубку обоими руками так, чтобы большие пальцы приходились по другую сторону надреза. Энергичное сгибание и одновременное растягивание трубки вызывают появление аккуратной круговой трещины. (Очень толстостенные трубки разрезать таким образом не удастся). В ка-

родов и М. Ф. Шур, Химическая стойкость русских и заграничных лабораторных стекол. *Керамика и Стекло* № 12, стр. 337—339 (1928); М. А. Бездородов и М. Ф. Шур, Химическая стойкость лабораторных и технических стекол. *Технические Новости* (Харьков, 1929), № 26, стр. 21—31; М. А. Vesbogodow, Vergleichs-Untersuchungen der Widerstandsfähigkeit russischer und ausländischer Laboratoriumsgläser. *Keramische Rundschau* № 8—10 (1929); В. Е. Тищенко, О химическом стекле Государств. стекольного завода «Дружная Горка». *Журн. Прикл. Химии*, т. II, № 1.

честве ножа для стекла лучше всего пользоваться трехгранным напильником (старым и тупым), насечку которого совершенно сошлифовывают таким образом, чтобы грани образовали острые прямолинейные кромки, и который затем закаливают возможно тверже. Продажные «шабры» для металла прекрасно годятся для той же цели. Также ножи, если они изготовлены из твердой стали, удерживают заточку гораздо дольше, чем обычные покупные, и допускают неоднократную переточку для дальнейшего употребления. Ножом нельзя пилить, как это обычно делают начинающие, — назначение ножа заключается в нанесении трещины в стекле, но не царапины, поэтому ножом нужно нажимать на трубку, осторожно вращая трубку, при одновременном и медленном оттягивании ножа в противоположную вращению трубки сторону, стараясь добиться появления трещины. Нож и трубку лучше всего держать так, как держат ножи и фрукты при очистке их от кожуры.

Узкие трубки можно резать при помощи петли из раскаленной током платиновой проволоки.¹

Иногда приходится разрезать трубку на такие короткие куски, которые уже неудобно ломать. Тогда поступают следующим образом: делают, как обычно, надрез ножом; на конце тонкой стеклянной палочки оплавливают каплю и ею, еще раскаленной, уверенным и точным движением прикасаются к одному из концов надреза; — вскоре появляется круговая трещина, и трубка отскакивает.

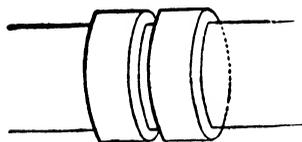


Рис. 80. Круговая резка трубок.

Более широкие и толстостенные трубки режут несколько иным способом: после получения обычной круговой трещины по предыдущему, трубку обматывают по обе стороны от трещины, отступя примерно на 1 мм (рис. 80) с каждой стороны, смоченными бумажными лентами. Приготовленную таким образом трубку вносят в остроконечное пламя паяльной горелки той частью, где имеется трещина, и быстро вращают вокруг собственной оси; через несколько мгновений поверхностная трещина распространяется на всю толщину стекла, и трубка разламывается, образуя совершенно плоские края (Beskmann). Другой не менее верный способ резки толстостенных или широких трубок состоит в том, что на желаемом месте делается ножом по возможности глубокий надрез. Для быстрого местного разогревания трубки применяются γ или β -образно изогнутые железные прутья, толщиной около 3 мм, рукоятку которых берут в руку, а фигурную часть нагревают возможно сильнее на паяльной горелке. На этот железный прут, опертый на стол или паяльную горелку, кладут трубку надрезанным местом и медленно вращают, — через некоторое время трубка разламывается по надрезу. Этим способом можно аккуратно разрезать даже аптечную посуду.

Тонкостенные трубки разрезаются при помощи остроконечного пламени, толщиной с булавочную головку, которое можно получить, например,

¹ Johnson, Zeit. f. physik. Chem. 61, 458 (1908); Jourd, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 654 (1909). — О протравливании надреза плавиковой кислотой, ср. Milbauer, Chem. Ztg. 35, 669 (1911). Разрезание маленьким острым паяльником — также и листового стекла — см. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 196 (1918).

от паяльной трубки, присоединенной к газовой сети. Сделанный заранее надрез удлиняют, постепенно подставляя пламени все новые участки окружности трубки. Первая трещина образуется обычно внезапно; трубку нужно слегка двигать вдоль пламени взад и вперед в желательном направлении трещины; распространение трещины можно ускорить, прикасаясь к накалиемому участку слегка смоченным пальцем. Если трубка очень широка, полезно предварительно наметить направление трещины чернилами или мелом, так как в противном случае легко повести трещину вкось.

Это же пламя может служить для исправления колб с выломанным рантом. Имеющуюся или нарочно сделанную царапину продолжают вдоль горла вниз на расстояние не менее 0,5 см от отломанной части, затем ведут под прямым углом к оси горла и далее проводят ее вокруг этого последнего; последние миллиметры перед стыком трещин на пламени никогда почти не получаются правильно, поэтому проще отрезаемый кусок оторвать рукой.

Отрезанные края трубки должны оплавляться в пламени всегда в тех случаях, когда они предназначены для сборки приборов; в противном случае острые края повреждают пальцы и резиновые трубки; торчащие острые края осторожно, маленькими кусками обламывают при помощи круглогубцев или бородки ключа. Кроме того нужно иметь в виду, что отрезанные и неоплавленные края, пролежавшие некоторое время на воздухе или захваченные пальцами, перестают прочно спаиваться с другими.

Нагревание трубки. Вращение. При нагревании необходимо трубку непрерывно и равномерно вращать вокруг ее оси в одну и другую сторону (вращение трубки только в одну сторону требует попеременного перехватывания трубки с обеих сторон, благодаря чему, — если середина трубки уже размягчилась, — могут появиться сдвиги стекла по винтовой линии, параллельно оси трубки; но при некоторой опытности вращение является одним из важнейших приемов стеклодувного искусства, то нелишне преподать на этот счет несколько указаний.

Руки располагают так (рис. 81), чтобы или оба локтя опирались на плоскость стола, или чтобы предплечья опирались на передний край стола. В соответствии с этим подбирается высота стола и стула. Трубку берут с обеих сторон на таком расстоянии от обрабатываемого места, чтобы и после окончательного размягчения стекла можно было удерживать ее в правильном положении. При более длинных трубках сильно облегчает работу применение подпорок с вырезами, поддерживающих конец трубки.

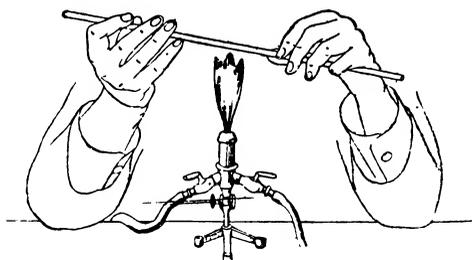


Рис. 81. Как надо держать стеклянную трубку в пламени.

Способ держания трубки зависит от того, придется ли вдвухивать, в трубку воздух или что еще важнее, будут ли вдвухивать с помощью резиновой трубки, или нет. Если работают без резиновой трубки, как это практикуют стеклодувы-профессионалы, то левой рукой захватывают трубку сверху так, чтобы с одной стороны оказались указательный и средний пальцы, а большой — с другой. Мизинец и безымянный пальцы служат в качестве направляющих. Правая сторона трубки захватывается снизу таким

образом, чтобы указательный палец перекачивал трубку по концевым суставам остальных пальцев. Если работают с помощью резиновой трубки, то удобнее держать сверху, поставив руки так, чтобы они служили как-бы зеркальным изображением одна другой.

Вращают медленно и равномерно (примерно один оборот в 2 секунды), и при каждой перемене направления движения на мгновение останавливаются. Угол поворота должен быть не меньше 360° . Время от времени трубку вынимают из пламени, не прерывая вращения, для того, чтобы дать время выравняться неравномерностям нагрева. Равномерность температуры можно контролировать и регулировать также по постоянству окраски пламени и по равномерности свечения изделия при полном его повороте в пламени.

Оттягивание трубок. Трубка нагревается в желаемом месте, при непрерывном вращении, до размягчения, удаляется из пламени и растягивается. В зависимости от степени размягчения и скорости растягивания получается та или иная толщина стенок. Обычной ошибкой начинающих является недостаточное основательное нагревание трубки; кроме того они не дают стенкам трубки достаточно утолститься («стопиться»), благодаря чему оттянутый конец получается черезчур тонкостенным. Если нужно оттянуть конец, как у пипетки, то нагревают трубку до образования значительного утолщения стенки трубки, медленно растягивают, затем дают охладиться и отрезают. Если же трубку необходимо запаять, то оттягивают быстро, чтобы на конце не собралось слишком много стекла, которое потом все-равно придется удалять.

Запайвание трубок. У узких трубок просто нагревают конец, при постоянном вращении, до сплавления краев. Более широкие трубки приходится перед запайванием не отрезать, а оттягивать. Оттянутый конец участком *a* (рис. 82) снова вносится в пламя (вращать), правая часть снова оттягивается. Затем оставшуюся часть вносят в пламя, время от времени вынимают и поддувают до тех пор, пока не образуется полушарообразное доньшко той же толщины, что и стенки трубки.

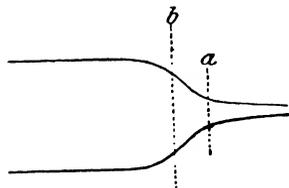


Рис. 82. Запайвание трубки.

Гораздо труднее сделать плоское дно. Поступают по предыдущему, но несколько больше нагревают утонченное дно до *b*, при чем это последнее уплощается. Главное условие при этом — равномерное вращение, иначе дно получится косым. В заключение доньшко прижимают к плоскому древесному углю и поддувают внутрь. Затем тщательно обогревают на пламени без дутья, при чем, несмотря на эту предосторожность, такое дно сильно подвержено растрескиванию, так что применять его рекомендуется только там, где это безусловно необходимо.

Для временного затыкания трубок, которые потом будут раздуваться, подбирают ассортимент обрезков резиновых трубок, с одного конца закрытых отрезком стеклянной палочки подходящего диаметра, или набор корковых пробок различных диаметров, при чем очень пригодными могут оказаться вырезки, остающиеся после сверления пробок трубочными сверлами, а также кусочки мягкого воска.

Выдувание шаров. Чтобы получить шар на конце трубки, заплавляют ее, нагревают необходимый участок и осторожно раздувают.

Раздувать нужно вне пламени, при постоянном вращении; для получения больших шаров раздувают сначала небольшой толстостенный, снова нагревают его по возможности равномерно и затем уже окончательно раздувают шар нужного диаметра.

Для изготовления шариков с хвостом для определения плотности паров берут узкую трубку, оттягивают ее в двух местах, оставив между ними нужное количество стекла (рис. 83). Затем эта масса нагревается до размягчения, раздувается, и часть ее *a* отплавляется. Для изготовления следующих шаров снова оттягивают при *b* и т. д.

Если нужно выдуть шар посреди трубки, то ее с одного конца затыкают, нагревают нужное место, и, сжимая трубку вдоль оси, утолщают, при легком поддувании, стенку трубки на нужную для образования шара величину и затем выдувают его вне пламени, при непрерывном вращении. В этом случае целесообразно раздувать шар постепенно.

Поддувают, как и при паяльной трубке, не легкими, а щелками и притом короткими толчками.

С п а и в а н и е т р у б о к. Нужно иметь в виду, что только сплавленные или свежееотрезанные края трубок хорошо спаиваются между собой, если они при этом изготовлены из одинаковых сортов стекла.

Упражнения начинают со спаивания трубок одинакового диаметра, при чем одну из них с одного конца затыкают, затем спаиваемые концы хорошенько размягчают, удаляют из пламени, уверенным движением соединяют уже вне пламени и, при поддувании, слегка растягивают. При некотором опыте трубки спаиваются таким образом с одного нагрева. Начинающему окажется необходимым снова нагреть место соединения и снова растянуть при легком поддувании. Если спай оказался черезчур тонкостенным, то его нагревают и, слегка поддувая, осаживают. При всех этих манипуляциях необходимо не прекращать вращения трубки.

Широкие трубки трудно спаиваются с одного нагрева. В этом случае поступают таким образом: обогревают весь край, затем сильно нагревают край в одном месте, соединяют с другой трубкой и затем, шаг за шагом, нагревают и сжимают трубки по всей окружности. На тот случай, если в спае окажутся отверстия, готовят в запас стеклянные нити, которые можно быстро сплавить в каплю: этими каплями заклеивают отверстия. В заключение весь спай сильно нагревается и слегка растягивается при слабом поддувании.

При спаивании трубок различных диаметров края более широкой стапливают до тех пор, пока отверстие ее не будет соответствовать просвету более узкой трубки, и затем соединяют размягченные концы, как выше указано, при поддувании и растягивании. Таким способом спаивают трубки в том случае, если более широкая трубка — тонкостенная, а узкая — более толстостенная, как, например, у пипеток. Если узкая трубка имеет очень малый просвет и толстые стенки, то край ее уширяется следующим способом: на конце трубки выдувается толстостенный шарик, затем наружная половина его разогревается, после чего при сильном вдувании наружная стенка шарика истончается и может быть удалена, как показано на рис. 84-а.

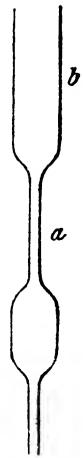


Рис. 83.
Выдувание шариков.

Если более широкая трубка много шире, или толстостенна, то ее оттягивают до ширины более узкой трубки, следя за тем, чтобы толщина стенок оттягиваемой части соответствовала припаяваемой трубке. После этого оттянутый конец разрезается в подходящем месте и спаивается, как указано выше.

Капилляры, которые необходимо спаять с трубками другого диаметра, тоже должны быть раздуты на конце в шарик, который разламывают так, чтобы остался более или менее правильный рант, как показано в разрезе на рис. 84-б. Расширять капилляры можно также и другим способом: оба конца запаивают, весь капилляр подогревают, чтобы создать избыточное внутреннее давление, и затем быстро и сильно нагревают в нужном месте, где под влиянием внутреннего давления и образуется расширение. Затем трубка разрезается на этом расширении.

Капилляры можно спаивать и без предварительного расширения, если пользоваться пламенем очень маленькой горелки, напр., дежурной от термостата.

Нужно следить за тем, чтобы в момент соединения трубок ось их не была расположена параллельно линии, соединяющей оба глаза, так как в этом случае существует опасность спаять трубки эксцентрически.

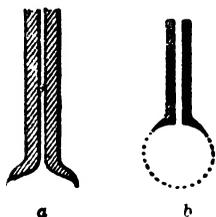


Рис. 84. Уширение капилляров.

Иногда приходится спаивать сложные приборы, которые нельзя перемещать один относительно другого. В этом случае соединяемые трубки (концы их должны быть свежесрезанными) под некоторым давлением приводятся в соприкосновение, и при помощи ручного пистолета с остроконечным пламенем производят спайку по частям, по мере сваривания отдельных нагреваемых участков. В заключение еще раз нагревают весь спай, слегка раздувают немного спавшуюся часть, растягивая ее.

Для соединения прочно стоящих частей приборов очень удобны спирали из стеклянных трубок (Trautz).

Т о б р а з н ы е т р у б к и. Для спаивания трубок в форме буквы Т прежде всего запаивают один конец обеих трубок, затем нагревают на остроконечном пламени то место трубки, к которому должен быть припаян отросток. При этом в трубку сильно вдвывают (очень полезно делать это через надетую резиновую трубку), так что к моменту размягчения этого участка в нем образуется отверстие. Размер пламени, а также силу вдвигания регулируют в зависимости от того, какого диаметра должен быть отросток, при чем чем толще отросток, чем больше берется пламя, и тем сильнее производится вдвигание. Отверстие должно быть несколько меньше, чем диаметр припаяваемого отростка.

Затем оба спаиваемых участка одновременно размягчают, соединяют кратковременным прижиманием, а затем (при вдувании в них воздуха) их слегка растягивают. Если приобретен уже некоторый навык, то спаивание на этом заканчивается; для этого необходимо, чтобы стекло было сильно нагрето, и чтобы соединение производилось быстро и уверенно. У начинающего обычно получаются наплывы и складки. Их уничтожают, направляя на дефектное место остроконечное пламя, нагревая, поддувая и снова нагревая до спадения до желаемых размеров. Продолжают поступать таким образом до тех пор, пока не будут уничтожены все наплывы и складки, при чем приходится размягчать и раздувать главным образом

оба входящих угла. На рис. 85 при *a* показана правильная, при *b* — неправильная формы спая, при чем последняя рано или поздно неминуемо дает трещину. Все эти операции следует производить с одного нагрева, стараясь не давать концам остыть, так как при вторичном разогревании они могут дать трещину. В заключение все место спая и та часть трубки, которая лежит по другую сторону отверстия, должна быть разогрета и слегка раздута (медленно охладить).

Сгибание трубок. Трубки до 5 мм лучше всего сгибаются на горелке с плоским пламенем, где их разогревают при постоянном вращении до сгибания их под влиянием собственного веса. Если требуется согнуть под острым углом, то нагревают в пламени паяльной горелки и сгибают при одновременном поддувании. Так же поступают с широкими трубками. Начинаящему довольно трудно привыкнуть к сгибанию широких тонкостенных трубок; для этого требуется большое пламя, на котором нагревают осторожно и равномерно довольно длинный участок трубки; последний затем сгибается при одновременном поддувании. Легко образующиеся при этом складки раздувают по окончании сгибания.

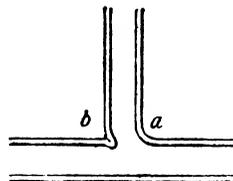


Рис. 85. Спаивание отрезков.

Пламя бунзеновской горелки совершенно непригодно для сгибания трубок: так как его внутренний конус значительно холоднее, чем наружный, то трубка размягчается на краях пламени сильнее, чем в середине, что придает сгибу очень неправильную форму.



Рис. 86. Развертка.

Развертывание ранта. На широких трубках, затыкаемых пробкой пробирках, горлах колб и т. п. приходится для усиления и утолщения края развертывать ранта. При постоянном вращении размягчают края трубки, вставляют в нее короткий конусообразный кусок угля и, продолжая вращение, вдавливают его внутрь трубки. Вместо древесного угля можно пользоваться инструментом, изготовляемым следующим образом: квадратный кусок латуни, размером 4—5 см, складывается таким образом, чтобы четыре его диагонали образовали ребра пирамиды, как указано на рис. 86, а стороны квадрата образовали крест в основании пирамиды. Сложенный таким образом лист вставляется в крестообразный вырез деревянной ручки, — и инструмент готов. Пользование им требует гораздо больше ловкости, чем при работе углем.

Стеклодувы вводят обычно в трубку наклонно к оси металлическую клиновидную полоску, снабженную рукояткой, и быстро вращают трубку, отклоняя при этом клин от оси по мере развертывания трубки. Необходимо избегать сильного нажима.

Отверстия в стекле. Отверстия в стеклянных предметах делают на стеклодувной горелке, для чего нужное место разогревают и продувают. Если необходимо сделать очень маленькое отверстие, то соответствующее место нагревают и продувают, не вынимая предмета из пламени. Для получения больших отверстий продувание производится вне пламени.

Отверстия в тонкостенном стекле делают с помощью заостренного и раскаленного до-бела угля от дуговой лампы, которым и прожыкают изделия в желаемом месте.

Толстое стекло сверлят на токарном станке или трехгранным напильником, или, лучше, заостренным круглым стальным закаленным прутком, постоянно смачиваемым раствором камфоры в скипидаре, или же латунной или медной трубкой, смазываемой кашицей из наждака и воды.¹

Нужно особенно следить за тем, чтобы при сверлении стекло не разогрелось, так как это служит причиной появления трещин. Целесообразно к стороне, противоположной сверлу, приклеить кусок пробки. Когда отверстие просверлено, продолжают сверлить с противоположной стороны, а получившийся двойной конус обрабатывают конической разверткой со скипидаром.

Для листового стекла рекомендуется пескоструйный аппарат (см. рис. 23 в книге К. Hesse, Die Glasveredelung).²

При этом процессе необходимо покрывать нижнюю сторону пластинки тонким слоем клея или пластелина, так как в противном случае обламываются края.

Впаивание платиновой проволоки. В большинстве случаев платина вводится в кончик трубки. В пламени выдувают отверстие такой величины, чтобы в него только-только входила проволока (рис. 87), вводят эту последнюю на место и нагревают спаиваемое место и проволоку до окончательного оплавления отверстия. По окончании этой работы раздувают кончик как обычно. Для того, чтобы было удобнее манипулировать с платиновой проволокой, припаивают ее временно к отрезку стеклянной трубки, служащему рукояткой. Лишние кусочки стекла удаляются с платиновой проволоки раздавливанием плоскогубцами.

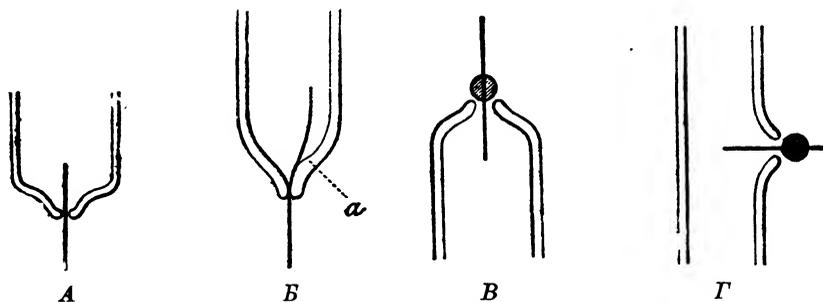


Рис. 87. Впаивание проволоки.

Важно следить за тем, чтобы платина и стекло всюду образовывали прямой угол; это дает уверенность в том, что впоследствии не появится трещин. В спайках, подобных изображенной на рис. 87Б, при *a* часто появляются трещины.

Лучше всего впаивать платину посредством особого («промежуточного») стекла. Это стекло, часто содержащее свинец, отличается вязкостью и способностью спаиваться с платиной и другими сортами стекла.³ Посту-

¹ Для шлифовки стекла, напр., концов трубок, служит та же кашица на свинцовой или латунной подложке.

² Leipzig, 1928, Akad. Verlags-Gesellschaft.

³ Содержащее свинец стекло нельзя обрабатывать в восстановительном пламени. Охлаждение нужно вести над пламенем. Чем-либо загрязненная платина разрушается в пламени, содержащем серу. Для впаивания меди, серебра, никеля употребляют эмаль или синее промежуточное стекло G u n d e l a c h'a, но прочность спая меньше, чем спая с платиной.

пают в этом случае по предыдущему, но оставляют отверстие диаметром 1 — 2 мм, платину обматывают каплей расплавленного промежуточного стекла, вдвигают ее в отверстие до соприкосновения (рис. 87 В) и нагревают до сплавления. Затем поддувают и медленно охлаждают.

Непосредственно с платиной спаивается иенское стекло 16^{III}, стекло № 23 завода «Дружная Горка» (б. Ритинг) и стекло «пирекс».

Несколько труднее впаять платиновую проволоку сбоку трубки. Нагревают избранное место добела, продувают, держа в пламени, отверстие и дальше поступают, как выше описано. Рис. 87 Г показывает ход работы с промежуточным стеклом. В заключение не следует забывать подуть и медленно охладить.

Для защиты выступающего конца платиновой проволоки, который при употреблении может быть легко обломано, к нему припаявают отрезок толстой медной проволоки и все окружают слоем замазки.

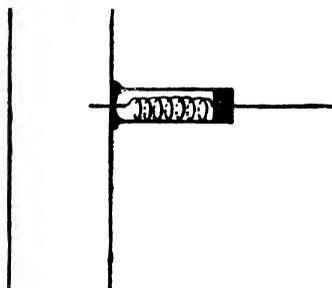
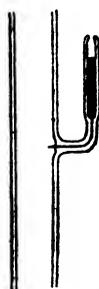
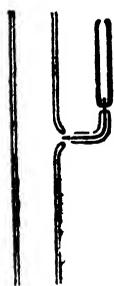


Рис. 88. Способ Heerwagen'a.

Рис. 89. Спиральная проволока, как предохранитель.

Тем же преимуществом — предохранением от обламывания — обладает предложенный Heerwagen'ом способ впайвания платиновых проволок (рис. 88). Тонкая прокаленная платиновая проволока пропускается в капилляр, и этот последний, начиная от одного из концов, постепенно нагревается, вследствие чего он спадает и плотно пристает к проволоке.¹ Если нужно, трубку с платиной сгибают, но во всяком случае ее тщательно и медленно охлаждают, во избежание появления трещин. Один конец впаянной проволоки вводится в трубку и припаявается, как обычно, к другому же концу припаявается отрезок обыкновенной трубки, наполняемой впоследствии ртутью для того, чтобы создать электрическое соединение с введенным в ртуть проводом. Если эта трубка сделана достаточно узкой, то прибор можно приводить в горизонтальное положение, не опасаясь вытекания ртути. Рис. 88 изображает это соединение в момент сборки и в готовом виде.

В Лейпцигской лаборатории в течение многих лет оказалось пригодным на практике приспособление, изображенное на рис. 89. Платиновую проволоку спаивают или сваривают с мягкой медной проволокой, свернутой в узкую спираль, впайвают сначала все это внутрь узкой стеклянной трубки, которую затем припаявают обычным способом на место. После этого в свободный конец трубки вводят немного мягкой замазки. Таким

¹ Вместо капилляра можно обмотать проволоку промежуточным стеклом.

образом платина вполне защищена от повреждения; если же выступающий конец медной проволоки отломается, то достаточно вытянуть из трубки кусок спирали.

Н. J. S. Sand рекомендует клеивать в свободный конец трубки небольшую клемму, благодаря чему совершенно отпадает опасность нарушения целостности соединения. О защите места спая притертыми колпачками см. Gehlhoff.¹

Другие соединения стекла с металлом. Можно, как указано ниже (стр. 40), покрыть трубку слоем платинового зеркала шириной около 1 см, ввести ее в металлическую (железную, стальную, медную, латунную, никкелевую) трубку точно подходящего диаметра, внутри вылуженную оловом, осторожно нагреть до плавления олова и таким образом получить спай.² Таким способом можно соединять со стеклом любой формы металлические затворы. Вместо этого металлического цемента можно пользоваться также силикатным цементом, состоящим из смеси равных частей порошка окиси цинка, буры и натрового растворимого стекла.³ О легко растворимом соединении для шлифов см. стр. 203.

Обработка кварца. Способы обработки кварца сходны со способами обработки стекла, с тою разницей, что работа ведется в более горячем пламени (гремучий газ с небольшим избытком кислорода), при чем глаза должны быть защищены темно-оранжевыми или коричнево-черными очками. Поддувание ведется в пламени. Нагревать можно быстро, медленного охлаждения не требуется. Кварцевые трубки имеются в продаже двух сортов — прозрачные и непрозрачные. Непрозрачные трубки — толсто-стенные, прозрачные — тонкостенные, но неравномерной толщины. Кварц не спаивается со стеклом обычного состава; в продаже существуют переходные части, спаянные из стеклянных колец различного состава, один конец которых переходит в кварцевую трубку.⁴

Платина в кварц плотно не впаивается, молибден же и вольфрам дают очень плотное соединение (см. ниже подстрочное прим. 1).

Термическое расширение и последствие очень малы.

Сваривание и спаивание платины. Электроды в вольтметрах и подобных им приборах состоят из платиновых пластинок, соединенных с проволокой. Для соединения их на стеклодувный стол кладут гладкую железную плитку, служащую наковальней, просовывают проволоку через

¹ Verh. D. physik. Ges. 12, 964 (1910). Вместо платины иногда можно пользоваться «платинитом», применяемым при изготовлении электрических ламп (состав: 46% Ni, 54% Fe и немного углерода). Никкель и медь впаиваются при посредстве эмали, при чем длина эмальированной части проволоки должна быть не меньше 1 см, иначе соединение получится проницаемым для газов. Слой окиси, образовавшийся на неблагородном металле, необходимо потом осторожно счистить. В кварц впаивается молибден в проволока, которую нужно затем окружить слоем свинца, уплотняющего соединение. Ср. Н. J. S. Sand, рефер. Ann. Phys. Beibl. 38 (1870).

² Mac Kellv u. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1364 (1920); S. A. Dundon, Ibid. 45, 716 (1923). Meyers, Ibid. 45, 2135 (1923). Ridyard, Ibid. 46, 287 (1924). Н. J. S. Sand, Chem. № 102, 166 (1910). Согласно Ridyard'у, можно таким же образом обрабатывать кварц и тугоплавкое стекло. Внутренняя трубка после платинирования погружается на мгновение в расплавленный свинец. Трубку необходимо предварительно разогреть.

³ Kraus, Америк. патент № 1046084.

⁴ Schott in Jena, подробности см. В. Alexander-Katz, Quarzglas und Quarzglas (Braunschweig, Vieweg).

несколько проколотых в пластинке отверстий, придают ей правильное положение, приподнимают всю систему на пол-сантиметра над наковальней, нагревают горелкой до-бела, держа в правой руке маленький молоток с полированной нижней поверхностью. Как только место соединения нагреется до надлежащей температуры, наносят молотком короткий и уверенный удар, благодаря которому проволока сваривается с пластинкой. Ударяют только один раз и не очень сильно, так как в противном случае проволока сплющивается и легко обламывается.

Для верности можно место сварки спаять золотом. На место сварки кладут отрезок золота (не монетного), крупинку буры и снизу подогревают на пламени паяльной горелки. В момент, когда золото сплавится, прекращают нагревание.

Припаивать платиновую проволоку к пластинке можно, пользуясь электрической дугой, образуемой между пластинкой и графитовым стержнем.¹

Для соединения платины с вольфрамом этот последний, после предварительной очистки азотистокислым натрием², погружают в расплавленное золото, которое затем легко может быть спаяно с платиной указанным выше способом. Для получения спая, устойчивого при более высокой температуре, наносят на вычищенный до блеска вольфрам слой платины способом, указанным на стр. 140, и соединяют далее с платиной помощью сварки.

Отверстия в металле. Иногда необходимо просверлить в металлических стенках очень тонкие отверстия, например, для барботажа газов или для выдавливания проволоки из мягких металлов. Если для этого слишком толсты сверла для точной механики (до 0,3 мм диаметром) или для часового дела (до 0,1 мм), то отшлифовывают на мелком карборундовом кружке кончик обыкновенной булавки до получения тонкого длинного острия,³ зажимают ее в ручные тиски (часовую дрель) и сверлят от руки, при легком нажиме, с маслом, к которому прибавлено немного очень мелкого наждака. Более толстые изделия, предназначенные для мундштуков для выдавливания проволоки, предварительно надсверливают более толстым сверлом, оставляя несколько десятых миллиметра для сверления по вышеуказанному способу. Если в конце сверления положить пластинку на мякоть пальца, то при появлении выпуклости от сверления на нижней стороне пластинки можно во-время ослабить нажим и предотвратить прорыв пластинки. В случае необходимости отверстие отделяется затем проволокой несколько меньшего диаметра или специальной круглой часовой разверткой.

Можно также прекратить сверление на некоторой глубине и сошлифовать нижнюю сторону пластинки рукой на свинцовой подкладке, смазанной сырым наждаком, как при металлографических шлифах. Но на это требуется много времени, так как только после хорошей промывки удастся заметить отверстие.

¹ Burgess и Sale, рефер. Mech. Ztg. 1917, 40. Этот способ пригоден и для других целей, напр., для изготовления термоэлементов (см. гл. 19, во II выпуске этой книге).

² См. Hibben, J. Am. Chem. Soc. 50, 1118 (1928); см. также далее стр. 148.

³ Для этой цели особенно пригодны корундовые кружки, применяемые в зубоорточном деле. Их приклеивают к оси электромотора при помощи тонкой металлической трубки.

Цилиндрические каналы можно изготовить также при помощи корожой (несколько миллиметров) стальной проволоки, зажатой строго в центре быстро вращающегося стержня и смазанной алмазным порошком с маслом.

Протяжка и выдавливание металлической проволоки. Достаточно вязкие металлы (Au, Pt, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, латунь, бронза) запиливаются с одного конца на острие при помощи мелкого напильника (для чего кончик кладут на кусок мягкого дерева), смазываются воском, всовываются в отверстие волочилыной доски и протаскиваются при помощи волочилыных клещей или обыкновенных плоскогубцев, лучше всего — дважды через одно отверстие. Диаметры отверстия в волочилыной доске не должны убывать слишком быстро (не более, чем на 10%). После нескольких протяжек необходимо проволоку отжечь; осторожно проводя ее над пламенем (не отжигая кончика). Волочилыные доски дают возможность вытянуть проволоку до диаметра в 0,1 мм, дальнейшую протяжку ведут уже в волочилыных камнях¹ (алмаз или более дешевые — искусственный рубин и сапфир), поодиночке опривленных в металлическое кольцо.

Мягкие металлы (Pb, Sn, Bi, также Zn и Cd) необходимо прессовать. Для этой цели употребляют² винтовой пресс с длинным толстостенным штампом и достаточно длинным пуансоном; штамп снизу закрывается насадкой с отверстием нужного диаметра, прижатой накидной гайкой после введения столбика металла. Штамп снабжают электрическим подогревателем и начинают прессовку только после того, как внутри штампа будет достигнута температура на 20° ниже температуры плавления прессуемого металла. Температура измеряется помощью термоэлемента (см. гл. 19), спай которого введен в тело штампа на глубину 1 см вплотную у насадки для прессования. Винт прессы вращают очень равномерно и не быстро. Из прутков диаметром 5 мм можно непосредственно прессовать проволоку до 0,1 мм. Тонкая проволока, естественно, оказывается очень большой длины. Кончик проволоки отводят под пресс в сторону и проводят через легкий ролик к катушке для намотки, снабженной очень слабым натяжным приспособлением.

Короткие куски мягкой проволоки можно получать по Taylor'у,³ всасывая расплавленный металл в стеклянную трубку, нагревая последнюю до размягчения, растягивая до нужного диаметра и растворяя затем стекло плавиковой кислотой.

Wollaston'овы нити состоят из тонкой проволоки, «сердечника» из платины (также золота и алюминия), покрытой слоем серебра и вместе с этим последним протянутой сквозь волочилыную доску, так что диаметр сердечника уменьшается до 0,01 — 0,001 мм. Если осторожно растворить серебряное покрытие, то получится тонкая нить, могущая служить для подвешивания легких предметов, в качестве струны (для струнного гальванометра, гл. 14) и как материал для электрического термометра, быстро воспринимающего температуру среды и имеющего минимальную теплоемкость (см. гл. 19⁴ и манометр «Pirani» в гл. 7). До травления можно вальцовкой превратить проволоку в плоскую ленту. Если предполагается использовать нить для термометра, то рекомендуется предварительно отжечь ее

¹ Можно получать проволоку до 0,015 мм.

² См. Renard, Wied. Ann. 39, 639 (1899).

³ Physik. Rev. 23, 655 (1924).

⁴ Во втором выпуске этой книге.

(приблизительно в течение 20 мин. при 400° — 500°) для уничтожения электрического гистерезиса в будущем.

Травление должно производиться очень осторожно, так как нить может быть разорвана под действием поверхностного натяжения жидкости и воздушных течений. Укрепляют ее при помощи пицеина к стеклянной рамке, или подвешивают к одному концу легкий грузик, чтобы она всегда сохраняла вертикальное положение, а верхний конец припаивают к держателю при помощи сплава Wood'a. В качестве груза может служить сам нижний конец, если его защитить от травления слоем парафина. Можно также до парафинирования покрыть конец небольшим количеством сплава Wood'a, чтобы потом можно было произвести припайвание.¹

Травление производится при помощи чистой азотной кислоты (уд. веса 1,28), свободной от железа и хлора, на что требуется при 70° около 5 минут. Иногда травление идет лучше в разбавленной кислоте при более низкой температуре. Нить нужно погружать вертикально, так как после травления ее можно вынуть из ванны только в таком положении. По окончании травления кислоту удаляют из ванны при помощи сифона или сточной трубки у дна и заменяют дистиллированной водой, наливаемой сверху с такой скоростью, чтобы проволока оставалась все время погруженной в жидкость. После такой промывки вытесняют воду таким же способом спиртом и дают последнему медленно стечь.

Предпочтительнее, по последним исследованиям,² электролитическое снятие слоя серебра. Проволока погружается в раствор цианистого калия (5—10%), делается анодом и комбинируется с индифферентным катодом; задается сила тока в зависимости от толщины сердечника и длины проволоки (несколько миллиампер при средней длине). Остальные приемы — те же, что и вышеописанные.

Калибр сердечника непостоянен по длине; он может колебаться даже на протяжении 1 см. В большинстве случаев это не имеет значения.

Склеивание. Очень часто приходится соединять отдельные части приборов при помощи клеев или замазок. Тот или другой сорт их выбирается в зависимости от условий, при которых будут работать приборы, но об одном нужно заботиться во всех случаях: это о большой, по возможности, поверхности соприкосновения, плотной пригонке и чистоте ее.³ Если применяют смоляную замазку, то склеиваемые части плотно соединяют, стык подогревают и либо обливают расплавленной замазкой, либо смазывают твердой замазкой, которая немедленно вследствие капиллярности проникает в место соединения. Для склеивания можно применять сургуч, или сплав из 5 частей канифоли, с 2 частями пчелиного воска, или небеленый шеллак.⁴ Если склеиваемая деталь должна по возможности противостоять

¹ Если возможно припаять оба конца до травления к их будущим держателям, то эти последние покрывают слоем защитного лака, который легко удаляется после травления.

² J. Friese u. E. Waetzmann, Z. Physik 34, 131 (1923); Waetzmann, Gnielinski u. Heisig, ibid. 58, 449 (1929); там же позднейшая литература. Ср. M. G. Gildemeister u. R. Krüger, Pflüg. Arch. 219, 59 (1928).

³ Подробные практические указания см. у Breuer'a, Kette und Klebstoffe, Hannov., M. Jaenекке и у Ленера, Замазки и клеи, ГИЗ (1927).

⁴ Растираем осторожно расплавленного шеллака с 10% квасцеевого или оливкового масла приготавливают несколько медленнее твердеющую и более эластичную замазку.

кислотам, щелочам, хлору и т. д., то применяют сплав асфальта и горного воска (примерно 3 : 1), или асфальта и каучука. Последний состав, называемый твердым морским клеем, готовится продолжительным нагреванием при 140° на парафиновой бане 2 частей асфальта и 1 части каучука в керосине. Аналогичный состав, под названием *С h a t t e r t o n - C o t t r o i n d*, продается в электротехнических магазинах. К каучуковым замазкам относится также «*risein*». ¹ Наконец во многих случаях в качестве замазки пригоден продаваемый в магазинах резиновых изделий резиновый клей, состоящий из раствора пара-каучука в бензине. По испарении растворителя каучук можно вулканизировать, покрывая его при помощи кисти четыреххлористой серой.

Гипсовая замазка готовится смешением безводного гипса с водой или, лучше, с раствором клея до получения густого теста. Соединяемые поверхности смазываются этим тестом, сжимаются и оставляются в таком положении до затвердевания. Для придания месту склейки водонепроницаемости после затвердевания его смазывают расплавленным парафином или смоляной замазкой.

В качестве желатиновой замазки можно пользоваться обыкновенным столярным клеем, который наносят на предварительно подогретые поверхности. Если клей должен быть водонепроницаем, то к нему прибавляют примерно 10% концентрированного раствора двуххромовокислого калия и после затвердевания выставляют склеенный предмет на несколько часов на солнечный свет, или прибавляют около 3% продажного 40% формалина. ² Клей пристаёт лучше, если склеиваемые поверхности предварительно протереть раствором жидкого стекла. Очень прочным и устойчивым против химических агентов является продажный синдетикон (рыбий клей).

Типичным представителем масляных замазок является замазка, состоящая из окиси свинца и льняной олифы, затвердевающая только через несколько дней, но со временем превращающаяся в твердокаменную водонепроницаемую и химически-индифферентную массу. Затвердевание ее можно ускорить прибавлением небольшого количества борнокислого марганца (т. н. порошкообразного сиккатива). Замазку готовят смешиванием сурика с таким количеством олифы, какое может удержаться в нем при тщательном перемешивании и разминании. Получается довольно твердая, с трудом формируемая масса. Подобна масляной замазке смесь из глета и глицерина; она затвердевает скорее, но медленно разрушается водой; защитить эту замазку от воздействия воды можно покрыванием смоляной замазкой. ³

Замазки на жидком стекле, приготовляемые растиранием продажного жидкого стекла с известью, мелом, безводным гипсом, окисью цинка и т. п., затвердевают в 2—3 часа; они довольно быстро разрушаются водой.

¹ Ср. *Walter*, *Ann. d. Phys.* (4), 18, 850 (1905); также *Le n a r d*, там же 51, 228 (1916).

² Рецепт для хромово-желатиновой замазки: 30 г желатины настаивают и распускают в 150 мл воды, 7—10 ч. виноградного сахара, 5 мл глицерина и под конец после смешивания — 15 мл раствора двуххромовокалиевой соли (1 : 10) и 10 мл раствора аммиака. После этого мешают эту смесь, подогревая на водяной бане, и употребляют горячей [*F l e s k*, *Sprechsaal* 600 (1926)].

³ Вместо льняного масла часто употребляют глицерин (с 15% воды приблизительно). Об этой смеси см. *H. S t ä g e r*, *Z. angew. Ch.* 42, 370 (1929).

Газопроницаемыми, но во многих случаях вполне пригодными являются м е т а л л и ч е с к и е замазки, — легкоплавкие сплавы, заливаемые в место соединения в расплавленном состоянии. ¹ Медленно затвердевающий, хорошо пристающий сплав состоит, например, из 40% Вi, 25% Рb, 10% Sn, 10% Cd, и 15% Hg. Покрывая эту замазку слоем смоляной, можно придать соединению газонепроницаемость. Эти металлические замазки лучше всего пристают к стеклу, предварительно посеребренному или платинированному (см. об этом стр. 140). ² Посеребренные или платинированные поверхности стекла, покрытые затем гальваническим способом медью, спаиваются между собой и с металлом обыкновенным мягким припоем (см. стр. 146).

Если место склейки подвергается воздействию высоких температур, то применяют смесь порошка каолина с 10% безводной буры, или смесь извести с бурой, или извести с каолином и бурой, смоченную небольшим количеством воды или льняной олифы; эта смесь хорошенько разминается, наносится на место, оставляется до затвердевания и затем сильно накаливается. Иногда можно воспользоваться обыкновенной лепной или горшечной глиной. Для заполнения швов в электрических печах часто применяется кашица из растворимого стекла и асбеста.

В некоторых случаях для склеивания оказывается пригодным расплавленное хлористое серебро, а для высоких температур — кремнекислый свинец.

Для склеивания стекла, даже шлифованного, пригодна легкоплавкая эмаль из борнокислого свинца, или, еще лучше, — из борнокислого цинка. Сплавление ведется в муфельных печах, при чем отдельные части прибора удерживаются в правильном положении при помощи затворов, скобок или проволоки. При некоторой сноровке мелкие предметы, как полые призмы или кюветты из предметных стекол для микроскопирования, можно спаивать на огне паяльной горелки.

Для временных соединений в лабораториях находит широкое применение м о д е л ь н ы й в о с к (пластелин). В состав его обычно входят в различных пропорциях смола, канифоль, вар, в смеси с жирами и минеральными красками. Химически стойкая, достаточно клейкая замазка готовится в Лейпцигском институте сплавлением следующих веществ: 1 часть минерального воска, 1 часть каменноугольной смолы, 0,25 части киновари. Со временем эта замазка твердеет, но становится снова пластичной и мягкой после подогревания и разминания. Еще более пластичной она становится при прибавлении пчелиного воска или вазелина.

Для более высоких температур пригодны и прочие находящиеся в продаже под различными торговыми названиями модельные массы. Все они газонепроницаемы.†

Нужно заметить, что упомянутые на стр. 137—138 смеси: пицеин, шеллачно-масляная замазка, канифольно-восковая замазка и др. — при слабом подогревании или разминании также становятся пластичными, и ими можно пользоваться так же, как модельным воском, — последними в особенности при увеличении содержания в них воска или масла.

¹ Обзор у W a e h l e r t'a, Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Ingen. 62, 5517 (1918). Металл Вуда — хорошо пристающий сплав, но при остывании стекло лопается.

² Согласно E m i c h'u, для соединения стекла, кварца и металла пригоден с е л е н [Zeitschr. f. Instrum. 36, 161 (1916)]. Прекрасные результаты дает также плавная с е р а.

Электрические изоляторы. ¹ В качестве высококачественного изолятора из твердых тел применяется плавленый кварц. Затем идут фарфор, стекло и слюда (склеенная при помощи лака — миканит), плавленная сера и некоторые природные минералы, как асбест, шифер и мрамор. Стекло гигроскопично с поверхности, что сильно понижает его изолирующие свойства («ползучие разряды»). Из органических веществ годятся природные смолы, в первую очередь янтарь, менее — шеллак, в особенности если он не прогрет при 160°, затем каменноугольная смола (для заливки элементов и аккумуляторов), эбонит и мягкий каучук, если наполнение его не очень велико. Очень пригодны синтетические смолы, в особенности бакелит, который в твердом виде выдерживает температуру до 250°.

Текстильные материалы, в особенности хлопчатая бумага и шелк, изолируют лишь в сухом состоянии. Их поэтому пропитывают шеллаком, масляным лаком или «растворимым» бакелитом и сушат при нагревании. Масляные лаки высыхают очень медленно. Настоящий японский лак, обладающий высокими изолирующими свойствами и химической стойкостью, сохнет несколько недель.

В качестве жидких изоляторов (масел) употребляют высококипящие погоны керосина (трансформаторное масло).

Нанесение тонких слоев металла. Слой платины, золота, иридия можно нанести на стекло (или глазурированный фарфор), обжигая нанесенный на предмет слой продажных красок для живописи по стеклу или фарфору, применяемых в керамическом производстве. ² В качестве подложки годится очищенное иенское стекло 16^{III} (и стекло № 23 завода «Дружная Горка». *Прим. ред.*). Массу наносят равномерным слоем, сушат, избегая появления пузырей, в теплом месте и осторожно нагревают в атмосфере, свободной от паров серы, до слабо красного каления. Слой должен получиться при этом блестящий. Поверх готового слоя, с целью получения проводящего слоя в электродах, может быть надета и сплавлена с ним более широкая трубка из того же стекла, что и подложка (см. также гл. 15).

Кроме того можно производить покрытие слоем металла катодным распылением в вакууме. Предмет (пластинка) (рис. 90) кладется на стеклянную пластинку над куском платиновой жести, к которому прикреплен провод для электрического тока. Вся система накрывается стеклянным колоколом, который приклеивается газонепроницаемой замазкой; в коло-

¹ Подробные данные у Н. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin (1924).

² Можно приготовить эти составы самому следующим образом: 1. 1 г PtCl₄ растворяют в 3,5 мл абсолютного спирта, смешивают с 10 мл концентрированного спиртового раствора борной кислоты, затем с 25 мл раствора венецианского терпентина в лавандовом масле. — 2. 1 г PtCl₄ растворяется в минимальном количестве абсолютного спирта и медленно при помешивании вносится в охлажденное на льду лавандовое масло. К подогретой смеси прибавляется до получения нужной консистенции бургундская смола. — 3. 1 г хлористого иридия растворяется в минимальном количестве абсолютного спирта и смешивается с 3 мл венецианского терпентина и 6 мл лавандового масла. Если нужно получить очень тонкий слой, то перед употреблением жидкость разбавляют лавандовым маслом.

Литература: Westhaver, Z. f. phys. Ch. 51, 90 (1905); Haber с сотр., Z. f. anorg. Ch. 51, 245, 289, 336, 366 (1906); 57, 154 (1908); Ridyard — см. выше, стр. 134, примеч. 2.

кол предварительно вставлен катод из того материала, слой которого желательно получить на пластинке; из колокола выкачивается воздух; напряжение и сила распыляющего тока зависят от расстояния электродов и материала их.

Для небольших предметов достаточен прибор по рис. 90, не требующий специального описания, для больших может быть смонтирован прибор по рис. 91, который состоит в основном из двух вакуумных колоколов.¹ Питать установку можно постоянным или переменным током от 800 до 3000 вольт. Если такого тока в распоряжении не имеется, то можно пользоваться также большой индукционной катушкой, при чем важна в этом случае максимальная сила тока во вторичной обмотке. Искровые трансформаторы можно считать наиболее пригодными для данной цели. При применении переменного тока не нужно забывать о том, что металл распыляется обоими электродами.¹

Точной установки давления газа в приборе для распыления не требуется. Оптически совершенные налеты благородных металлов Au, Ag и Pt, а также Cu можно получить при давлении от 0,5 до 0,03 мм, если позаботиться о чистоте газового наполнения. Для этого достаточно во все время распыления пропускать в систему медленный ток чистого водорода или азота. При применении азота интенсивность распыления наибольшая. Загрязнение газового наполнения может происходить иногда от того, что смазка шлифа (замазка Ramsay'я) при продолжительной и высокой нагрузке электродов отдает газообразные продукты разложения. Поэтому не следует работать с нагрузкой выше 50 миллиампер.

Для получения равномерного покрытия необходимо, чтобы катоды и покрываемая поверхность не были расположены слишком близко к стенкам сосуда, чтобы поверхность катода была больше поверхности покрываемого предмета, и чтобы этот последний не попадал в темное поле около катода, так как в этом случае равномерного покрытия не получится вследствие искажения поля.

Изготовление доброкачественных зеркал из неблагородных металлов, как Ni, Zn и другие, наталкивается на большие затруднения, зависящие, с одной стороны, от малой интенсивности распыления (вследствие образования окисленных поверхностных слоев), с другой — вследствие способности вылетающих атомов металла к вступлению в соединение с ионизиро-

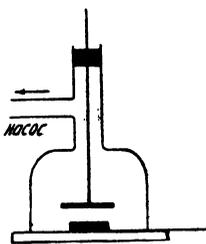


Рис. 90. Распыление металла (малый прибор).

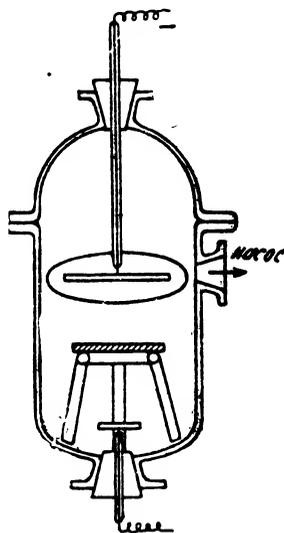


Рис. 91. Распыление металла (монтажка для больших объектов).

¹ Кроме того, катодное распыление может заменить с успехом поверхностное травление при химической обработке металлографических шлифов [T h. В а и т, Physikal. Z. 40, 686 (1927)].

ванными газами, наполняющими прибор. Иногда удается обойти это затруднение непрерывным пропусканием тока водорода.

В качестве вакуум-насоса лучше всего пользоваться вращающимся масляным. Применение ртутных, пароструйных и диффузионных насосов можно рекомендовать лишь при распылении ртути, так как в остальных случаях осадок металла неизбежно амальгамируется.¹

Если в качестве подкладки взять гладкую поверхность, образованную природным кристаллом поваренной соли, то эту последнюю после покрытия слоем металла можно растворить в воде и получить таким образом очень тонкую металлическую мембрану.²

Часто применяющийся в настоящее время способ изготовления тонких, а также толстых слоев металла состоит в разложении соответствующих карбонильных соединений. Это способ применим к никкелю, железу, а также к платине³ и ее аналогам. Если нужно покрыть стекло, например, трубку, то эту последнюю после эвакуирования соединяют с резервуаром, в котором можно вызвать паробразование карбонила, и нагревают покрываемое место — в зависимости от условий — изнутри или снаружи до требуемой температуры (около 200°). Карбонил разлагается, металл оседает в виде зеркала, окись углерода, образующаяся при разложении, выводится наружу. Если этим способом нужно покрыть проволоку, то эта последняя нагревается непосредственно электрическим током.

Металлические мембраны можно изготавливать, конденсируя пары металлоз, полученные путем нагревания.⁴

Серебрение стекла. 1. Растворяют 90 г чистого тростникового сахара в 1000 мл воды и прибавляют 175 мл спирта и 4 мл азотной кислоты ($D = 1,2$). Этот раствор (А) перед употреблением выдерживают не менее недели. Незадолго перед употреблением к раствору 1 г азотнокислого серебра в 100 мл воды прибавляют 0,5 мл крепкого аммиака ($D = 0,9$) и затем по каплям разбавленного аммиака (примерно 1 объем крепкого на 5 объемов воды) до тех пор, пока не начнет растворяться выпавший ранее осадок. После этого прибавляют 0,5 г едкого натра (очищенного спиртом, несодержащего углекислоты), растворенного в 50 мл воды, и снова прибавляют разбавленного аммиака до почти полного исчезновения осадка. Мутноватый коричневый раствор оставляют на несколько минут в покое и фильтруют через вату. 150 мл серебряного раствора смешивают с 6 мл раствора сахара и наливают на поверхность, подлежащую серебрению, предварительно вычищенную. Этого количества хватает на 40 см². При 20° восстановление заканчивается примерно в

¹ Литература о катодном распылении: Lambert et Audant, J. Physique Rad. (6) 4, 535 (1923); F. Rother u. F. Lauch, Physikal. Z. 24, 462 (1924); Lauch, Ann. Physik. (4), 74, 55 (1924); A. v. Hippel, там же 80, 672 (1926); 81, 1043 (1926); E. Blechschmidt, там же 81, 999 (1926); 86, 1006 (1928); A. Güntherschulze, Z. Physik. 36, 563 (1926); 38, 575 (1926); Dewhurst, рефер. Chem. Ztrblt. 1927, 1 (1864). — О серебрении кварцевых нитей — см. Williams, Physic. Rev. 4, 517 (1914); Kelley, рефер. Chem. Ztrblt. 1924, 11, 2680.

² Lauch u. Ruppert, Physikal. Z. 27, 452 (1926).

³ A. Reerink. Z. anorg. Ch. 173, 45 (1928). При платиновых металлах применяются карбонил-хлориды и разлагают при 160°. См. Freundlich u. Patschke, Z. physikal. Ch. 128, 321 (1927); 130, 280 (1927).

⁴ См. Murmann, Z. Physik 54, 745 (1929).

10 — 15 минут; в течение этого времени пластинка время от времени покачивается. Пластинку вынимают из кюветы, основательно споласкивают водой и протирают комком ваты до исчезновения беловатого налета и появления блестящего серебряного слоя. Эти зеркала могут применяться со стороны серебряного слоя.

2. Для зеркал, которые употребляются со стеклянной стороны, годится следующий более удобный способ. 1% раствор азотнокислого серебра обрабатывается раствором аммиака до почти полного растворения осадка. Дают раствору отстояться и фильтруют. Далее растворяют 1 г азотнокислого серебра в незначительном количестве воды, приливают к 500 мл кипящей воды, прибавляют 0,85 г сегнетовой соли, растворенной в небольшом количестве воды, после чего кипятят раствор еще 20—30 минут до уплотнения коричневого осадка и просветления раствора, после чего жидкость фильтруют. Оба раствора в темноте сохраняются месяцами. Для серебрения смешивают равные объемы обоих растворов и наливают на поверхность, подлежащую серебрению.

Выдутые неполированные поверхности серебрятся легче, чем полированные. Последние, а также бывшие в употреблении пластинки, должны быть тщательно очищены перед серебрением. Чистка производится горячим мыльным раствором, конц. азотной кислотой и конц. раствором щелочи. В каждом растворе пластинку энергично протирают ватой, намотанной на стеклянную палочку. Между отдельными ваннами споласкивают пластинку дистиллированной водой, не содержащей жира. Непосредственно перед серебрением протирают пластинку ватой, смоченной свежеприготовленным составом для серебрения (Scholl).¹ [Другие рецепты см. Miethe, *Jahrb. f. Photogr.* (1913). *Прим. ред.*].

М е д н ы е з е р к а л а изготовляются следующим образом:² в покрываемую стеклянную посуду или на покрываемое стекло наливают 5 мл разбавленного аммиака, к которому прибавлено немного CuSO_4 , прибавляют 3 — 5 мл теплого раствора серноукислого гидразина (5%), 3 мл NaOH (10%), кипятят непродолжительное время и оставляют в покое до образования блестящего слоя.

Платинирование. Нанесенные горячим способом металлы легко покрываются, как и массивная платина, слоем платиновой или палладиевой черни, что очень важно при изготовлении электродов для определения электропроводности и электродвижущей силы (ср. гл. 15 и 17 во 2-й части книги). Прежде всего очищают слой благородного металла хромовой смесью, а затем следующим образом наносят покрытие. Жидкость для платинирования³ состоит, по L u t t e r 'y и K u r l b a u m 'y, из 3 г хлорной платины, 0,02—0,03 г уксуснокислого свинца в 100 мл воды. Применяют два последовательно соединенных аккумулятора (4 вольта), а силу тока регулируют таким образом, чтобы выделение газа было умеренным. Продолжительность первого платинирования приблизительно 10 минут, при повторном платинировании уже зачерненных электродов достаточно

¹ Дальнейшие подробные указания см. v. A n g e r e r, *Handb. Experimental-Physik*. Bd. 1.

² G. E y b e r, *Ch. Ztg.* 51, 4 (1927). Подробности также у K. H e s s e, *Die Glassveredelung* (Leipzig 1928).

Раствор палладия применяется подобным же образом. Раствор иридия, по W e s t h a v e r 'y (*Z. physikal. Ch.* 51, 90, 1905) готовится из 1 г IrCl_4 , 0,45 г уксуснокислого бария, капли концентрированной соляной кислоты и 30 мл воды.

в большинстве случаев 1 — 2 минут. Перед платинированием электроды нужно тщательно очистить; лучше всего это делается в хромовой смеси — насыщенном растворе двуххромовокислого калия в крепкой серной кислоте. Такие электроды, как Arrhenius'a (см. гл. 17), должны платинироваться в наклонном положении для того, чтобы выделяющийся газ не задерживался на верхнем электроде, так как в противном случае этот последний покрывается очень неравномерным слоем платиновой черни.

Остатки платинировочной жидкости плотно пристают к электродам. Поэтому по окончании чернения электроды вносят в сосуд с разбавленной серной кислотой и включают ток таким образом, чтобы оба электрода, соединенные параллельно, оказались катодами, а третий вспомогательный электрод — анодом. При этом восстанавливаются остатки платинировочной жидкости и абсорбированный хлор, образующаяся же соляная кислота сравнительно легко отмывается. Отмывание ведется сначала в часто меняющейся тепловатой воде, окончательное промывание производится в «воде для определения электропроводности» (см. гл. 17) и продолжается до тех пор, пока электропроводность не перестанет увеличиваться по истечении пяти минут после возобновления воды, и пока электропроводность двух следующих одна за другой промывных вод не будет примерно одинакова.

После продолжительного пребывания электродов на воздухе они обычно плохо смачиваются; в этом случае помогает прибавление следов спирта, повторное платинирование или выделение на электродах водорода.

Гальваностегия. Для осаждения одного металла на другом электролитическим путем, последний предварительно очищают обезжириванием и слабым протравливанием («бейцование», ненужное при благородных металлах) и затем помещают в качестве катода ¹ в ванну, содержащую осаждаемый металл, с анодом, который, если это возможно, изготовлен из того же металла, что и электролит. Для получения гладких и блестящих осадков нужно следить за тем, чтобы электролит вблизи катода не беднел заметно ионами выделяемого металла. Если это случается, вместе с основным выделяется другой ион, из водных растворов — в большинстве случаев водород; иногда при этом меняется напряжение на ванне. Средствами, предохраняющими от этих явлений, являются хорошее перемешивание электролита или применение высоких концентраций отлагаемого катиона или комплексных солей его, служащих резервом, разлагающихся лишь при выделении на катоде, но не диффундирующих к электроду. В некоторых случаях выгодно вести работу при повышенной температуре.

В особенности нужно следить за правильной плотностью тока. Для каждого случая существует практическое максимальное значение этой последней, превышение которой ведет к порче осадка. Даже для каждой ванны существует нижний предел напряжения, ниже которого не происходит заметного осаждения.

Наконец нужно следить за тем, чтобы всегда имеющиеся в ванне растворенные газы не выделялись на катоде, так как соответствующие места последнего, понятуя, останутся не покрытыми осадком.

Наиболее действительное, но не всегда применимое средство борьбы с этим злом, — есть непрерывное обтирание или трение по покрываемой по-

¹ Об электрических приборах, источниках тока и способах включения — см. гл. 14.

верхности, например, стеклянной кистью. Периодическое постукивание также оказывается действительным; хорошее перемешивание безусловно необходимо. Если покрываемый предмет невелик, то целесообразно прикрепить его непосредственно к мешалке, что обеспечит интенсивное перемешивание.

При покрывании не очень длинных проволок и узких полос, длиной не более метра, поступают следующим образом.

Аноды в форме двух пластинок, размером примерно 2×3 см или даже меньше и достаточной толщины — не меньше $\frac{1}{2}$ мм, — припаиваются к согнутому из проволоки пинцету (клемме) (см. рис. 92), от которого берется провод к источнику тока.

По краям пластинок просверлены отверстия, с помощью которых можно пришить к ним кусочки фланели или сукна. Ткань эту пропитывают раствором электролита, проволоку натягивают между двумя соединенными с отрицательным полюсом батареи клеммами и водят пинцетом вдоль проволоки взад и вперед. Покрытие получается очень равномерное, газовые пузырьки вовсе не образуются, при чем можно работать с гораздо большей плотностью тока — в 10-100 раз, — чем при работе в ванне. Проволока длиной $\frac{1}{2}$ метра может быть покрыта прочным слоем в течение четверти часа.

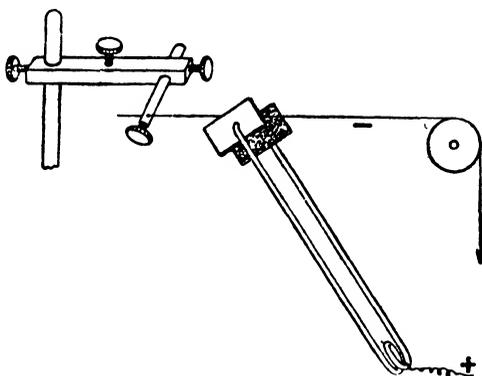


Рис. 92. Гальваностегия проволоки.

Для получения желаемой толщины осадка необходимо при данной плотности тока производить покрытие в течение определенного времени. Ток в 1 ампер выделяет в минуту следующие количества металла:

	$a = \text{мг}$	$v = \text{мм}^3$		$a = \text{мг}$	$v = \text{мм}^3$
Меди	19,7	2,21	Серебра	67,0	6,36
Никкеля	18,4	2,09	Золота	41,1	2,12

Отсюда определяется время t в минутах, которое необходимо для получения слоя толщиной m мм, при силе тока в i ампер и общей поверхности q мм²:

$$t = \frac{q \cdot m}{i \cdot v}.$$

Так как выход по току никогда не достигает 100%, то это число меньше действительного.

Испробованы следующие растворы и способы пользования ими: ²

М е д ь: 30 г $\text{Cu}(\text{CN})_2$, 10 г Na_2CO_3 , 20 г Na_2SO_4 , 20 г NaHSO_4 , 1 г KCN, 1 л воды. 2,2 + 0,05 ($t - 15$) вольт (Fe; при Zn — 3,2 V) 3 мА/см².

Н и к к е л ь: 40 г NiSO_4 , 35 г лимоннокислого Na, 1 л воды. 3,5 + 0,14 ($t - 15$) вольт. 2,7 мА/см².

¹ У проволоки поверхность возрастает по мере увеличения толщины слоя, но так как m редко $> 0,01$ мм, то практически при малых диаметрах этим можно пренебречь; при желании поправку, во всяком случае, легко подсчитать.

² См. P f a n n h a u s e r, Galvanotechnik (русск. перев. Лен. Отд. ГХТИ, в печ.).

Серебро: 33 г AgCl , 42 г KCN в 1 л воды, при комн. температуре, 0,003 А/см². Напряжение ванны $0,9 + (l - 15) \cdot 0,25$ вольт (где l — расстояние между электродами в см).

Платина: 20 г фосфорнокислого аммония, 100 г фосфорнокислого натрия, 4 г PtCl_4 , 25 г NH_4Cl , несколько капель NH_4OH . Напряжение ванны 3 — 4 вольта. 0,01 А/см². Температура 80—90°.

Золото: 1,5 г AuCl_2 и 1 г KCN в 1 л воды. Температура ванны около 50°. Плотность тока 1 мА/А мм². Напряжение ванны около 1,8 вольт.

Готовое изделие хорошо промывается водой, затем спиртом и сушится при умеренной температуре.

При вышеописанном способе покрытия проволок все растворы можно применять и при комнатной температуре. Плотность тока, как указано, может быть значительно больше, но не нужно забывать, что рассчитывается она не на полную длину проволоки, а на длину l , охватываемую пинцетом у анода, т. е. в $\frac{l}{r}$ больше, чем при других способах.

Паяние. Надо различать мягкий и крепкий припой. Первый состоит из олова или из сплава олова и свинца и плавится при очень низкой температуре (от 180 до 200°), поэтому он очень удобен в применении, однако обеспечивает только очень незначительную прочность. Крепкий припой¹ плавится гораздо труднее, но зато он вязок и позволяет спаянные места расклепывать, сгибать и обрабатывать всякими другими путями.

Для того чтобы припаять мягким припоем, требуется какое-нибудь паяльное средство. Наиболее удобен раствор хлористого цинка. Если вопрос идет о соединении малых кусков, то проще всего их прикреплять друг к другу в требуемом положении, смочить на месте спая паяльной водой и нагревать их, прикасаясь к ним кусочком припоя прямо на горелке до тех пор, пока припой не расплавится. Полезно эти кусочки предварительно покрыть оловом (пролудить). Припой при этом надо употреблять в форме тонких палочек. Он сейчас же капиллярно проникает в щель. Затем месту спая надо дать остыть, лучше всего вспыскивая его водой и хорошо очищая от остатков хлористого цинка.

Предметы большей величины, которые нельзя нагревать прямо в пламени, спаиваются при помощи паяльника. Паяльник состоит из призматического куска меди с острием или с лезвием (для наших целей мы выбираем самые мелкие формы в 5 — 6 см длины), который прикреплен к железному стержню с деревянной рукояткой. Паяльник нагревают до тех пор, пока припой на нем не начнет слегка плавиться, затем натирают острие с некоторым количеством припоя на куске нашатыря, благодаря чему оно хорошо покрывается оловом. Запаяваемая щель снова натирается паяльным раствором, затем берут паяльником каплю припоя и переносят ее на запаяваемую щель, натирая ее по всей длине, благодаря чему места соприкосновения делаются достаточно теплыми, чтобы удерживать припой и соединиться с ним. После того как предмет спаялся, надо его сполоснуть водой.

Очень удобно работать при помощи готовых паяльных масс, напр.,

¹ Крепкий припой, приготовляемый под именем серебряного припоя содержит приблизительно 40% Cu , 50% Zn , 10% Ag . Хорошие крепкие припои можно получить так же только из меди и серебра ($\text{Ag} : \text{Cu} = 4 : 1$, для более высоких температур содержание серебра следует уменьшать).

«тиноля»,¹ состоящих из паяльного металла, который смешивается с паяльным раствором в тестообразную массу. Массу эту прямо втирают в место спая, при чем предварительная обработка предмета не является необходимой, а затем все вместе непосредственно нагревают, не пользуясь паяльником. Огмывания после всего этого не требуется.

Если нужно припаять маленький предмет к большому, напр. тонкую проволоку катушки сопротивления к латунному крючку, то сначала надо смазать то место большого предмета, на котором должно быть произведено припаивание, паяльным раствором и покрыть его при помощи паяльника оловом. Затем проволоку, которую нужно припаять, смачивают паяльной водой точно на таком пространстве, на каком она должна быть припаяна, и тоже лудят на этом месте. В проволоках сопротивления (гл. 14) лудить надо, напр., только загнутый конец. Затем луженый конец проволоки смачивают минимальным количеством паяльного раствора, прикладывают к луженому месту большого предмета и, прикасаясь на короткое время очень горячим паяльником, припаивают. Если на одном и том же предмете надо произвести повторно несколько припоев, то сначала надо полудить все места, а затем уже начинать припаивание отдельных частей.

Так как припой из олова-свинца обладает лишь незначительной прочностью, то предметы, которые нужно спаять, если они должны выдерживать более или менее значительное усилие, должны быть подогнаны друг к другу так, чтобы припаивать можно было по возможности на большом пространстве. Проволоку, например, надо припаивать к стержню не тупым концом (рис. 93а), а согнуть ее под прямым углом, согнутую часть расплющить и припаять последнюю (рис. 93б); еще лучше пробурозить отверстие в стержне и в него впаять проволоку (рис. 93с).²

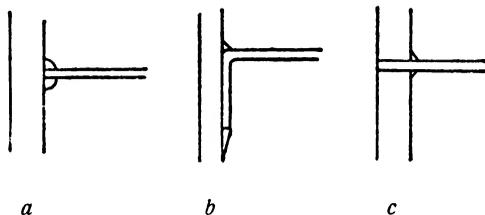


Рис. 93. Места спайки.

С п а и в а н и е к р е п к и м п р и п о е м надо применять в тех случаях, когда спаянные места должны выдерживать высокие температуры, в несколько сот градусов, или когда они должны иметь длительную устойчивость по отношению к механическим воздействиям, напр., к сгибанию, к расплющиванию, или к какой-нибудь другой обработке. В лаборатории удобнее всего употреблять для спаивания крепким припоем газовую паяльную горелку; в этом случае крепкое спаивание маленьких кусочков лишь немногим сложнее, чем мягкое. Твердо тянутая латунь или сталь делаются при крепком припаивании мягкими.

¹ Получать можно в электротехнических и в инструментальных магазинах. Для спаивания проводов сильного тока в настоящее время очень распространены палочки из такой массы.

² Так как следы хлористого цинка быстро разрушают металл, то при паянии тонких проволок и монтаже на спайках электрических схем применяют в качестве паяльной воды и с к л ю ч и т е л ь н о раствор канифоли в спирте или глицерине. (Прим. перев. П. Н.).

Места, которые надо спаять, должны быть обработаны так, чтобы они хорошо подходили друг к другу. Их соединяют друг с другом и удерживают в необходимом положении, связывая тонкой железной проволокой, или каким-нибудь другим подходящим способом (напр., обматывая их проволокой). Щель между ними слегка смачивается и присыпается обезвоженной бурой. Затем часть, которую надо припаять, в случае, если приходится работать с крупными предметами, помещают на большой кусок древесного угля и сверху на нее накладывают еще несколько кусков угля для того, чтобы удерживать тепло при нагревании. Затем из твердого припоя вырезают несколько очень маленьких кусочков (стр. 146), накладывают на щель и направляют пламя паяльной горелки на припаяваемую часть, при чем сначала надо избегать прикосновения пламенем к кусочкам припоя. Как только бура расплавится и прочно захватит эти последние, пламя можно направить прямо на щель. В тот момент, когда припой, плавясь, начинает растекаться, что заметно по внезапному возникающему движению и по появляющемуся на поверхности металлическому блеску, пламя надо удалить и дать остынуть месту спая.

При припайвании нужно всегда обращать внимание на то, чтобы места, на которых припой должен растечься, были наново очищены и имели чистую металлическую поверхность. При таких условиях жидкий припой, подчиняясь законам капиллярных явлений, втягивается сам в щели и бороздки, в случае, если он имеет возможность смачивать металл; последнее обстоятельство облегчается прибавлением паяльных средств — хлористого цинка или буры. Если спаянные мягким припоем места должны затем соприкасаться со ртутью, то их необходимо покрывать лаком; в противном случае припой, соединяясь даже с небольшим количеством ртути, делается настолько мягким, что раздавливается пальцами, и все спайки вследствие этого делаются ненадежными.

Лакирование. Лакирование стекла, дерева, металла при физико-химических работах служит главным образом целям электрической изоляции. Поэтому наилучшим является японский лак, который однако теперь трудно достать. В качестве суррогатов его при не очень высоких температурах годятся масляные и асфальтовые лаки. Масляные лаки состоят из смеси сохнущих масел с копалом, терпентином и иногда и сиккативами (напр., ацетоном). Терпентин иногда заменяется гудроном, копал — янтарем. Прибавка мастики увеличивает эластичность. Асфальтовый лак готовится из естественных битумов, худшие сорта — из каменноугольной смолы и скипидара. Хорошие покрытия дает т. наз. бакелит (искусств. смола). Лак наносят тонким слоем, высушивают сначала при комнатной температуре, потом — в печи нагреванием при 100°. Твердый бакелит растворим в спирто-ацетоне в пропорции 1:1). Все эти лаки, правильно нанесенные, хорошо покрывают стекло и металлы, противостоят воде при низкой температуре, но не воздействию органических растворителей. Только в случае крайней необходимости их можно заменять цапоновым лаком — раствором нитроили ацетил-целлюлозы в амилацетате, — или спиртовым лаком. Первые по большей части хрупки, вторые — подвержены разбуханию и плохо сопротивляются воздействию химических агентов.

Вместо лака можно в случае необходимости применять раствор натуральной резины в бензоле. По испарении растворителя производят вулканизацию, смазывая полухлористой серой (ср. стр. 115, а также гл. 19).

Очистка ртути. Чтобы удалить электроположительные металлы — цинк, свинец и т. д., — встряхивают ртуть в делительной воронке с 5% раствором азотнокислой закиси ртути, к которому прибавлено немного азотной кислоты, чтобы воспрепятствовать выпадению основной азотнокислой соли закиси ртути. Смотря по степени загрязнения, встряхивают до получаса и в начале встряхивания время от времени вынимают пробку. Обработанная таким образом ртуть для большинства опытов является достаточно чистой. После этого встряхивают ртуть повторно с дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой. Водопроводной водой для промывания ртути нельзя пользоваться, так как тогда может образоваться трудно удаляемый слой каломеля. Чтобы удалить плотно пристающий слой последней и остатки воды, ртуть пропускают через фильтр из фильтровальной бумаги, положенной в три — четыре слоя, причем в кончике фильтровального конуса протыкают иглой несколько отверстий. Лучше фильтровать через замшу, которой обвязывают нижний конец трубки воронки.¹ Для получения сухой ртути существует другой очень удобный способ, при котором одновременно ртуть подвергается повторной очистке, и который состоит в том, что предварительно очищенный металл очень тонкой струей пропускают через слой раствора азотнокислой закиси ртути, высотой 60 — 160 см, подкисленный азотной кислотой. Этот раствор наливают в прибор, изображенный на рис. 94.

T — воронка, конец которой вытянут в острие; через него ртуть поступает в трубку *R*. К последней внизу припаяна толстостенная трубка 1 — 2 мм ширины, изогнутая, как показано на рисунке; ртуть собирается в нижней части, капельки соединяются, и металл сухой вытекает через отверстие *a* в том же количестве, в каком поступает сверху. Palmaer² заменяет капельную воронку притертой пробкой с продольными желобками.³ Вместо капельного острия воронку можно снабдить внизу расширенным ободком, над которым, как было указано выше, привязан кусок замши, через который при достаточном давлении капельками выступает ртуть. Замша, конечно, не должна быть погружена в раствор; колено *a* должно находиться на такой высоте, чтобы столб ртути в более широкой части трубки имел высоту не менее 3 см после заполнения всего прибора кислотой. Трубка прикреплена к стержню штатива, подставка которого снабжена возвышенным бортиком, чтобы удерживать попавшую мимо сосуда ртуть. Вливать можно только уже предварительно очищенный металл.

Загрязнение щелочным металлом, которое узнается по образованию коричневых пятен при капании на фарфор, устраняется, если дать ртути постоять в плоской чашке с 20% соляной кислотой приблизительно при 50°.

Чтобы очистить ртуть от серебра и золота, ее приходится перегонять. Для этого служит простой прибор (Hulett), изображенный на рис. 95.

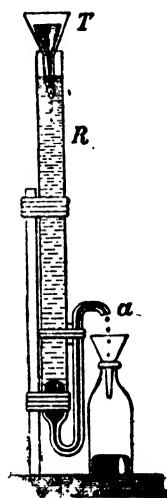


Рис. 94. Очистка ртути.

¹ Подробнее ср. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik, 10 изд. 1, стр. 428.

² Zeitschr. physik. Chem. 28, 259 (1899).

³ См. также Müller-Pouillet, l. c. стр. 429.

Ртуть, которую надлежит очистить, перегоняют из круглодонной колбы *A* в приемник *R* при возможно низком давлении (водоструйный насос).¹ Чтобы лучше использовать теплоту, можно над песчаной или асбестовой баней, на которой стоит *A*, поставить стакан *m* с отбитым дном, который сверху закрыт асбестовым кружком. Через каучуковую трубку *E*, снабженную винтовым краном, в трубку *c*, нижний конец которой, вытянутый в капилляр, сообщается со ртутью, поступает медленной струей сухой (хлористый кальций, вата) азот или углекислота. Высоту пламени регулируют так, чтобы конденсационная граница лежала приблизительно у метки *b*, и тогда можно отдистиллировать в час 200 г ртути. Иногда при дистилляции в трубке *b* наблюдается интенсивное зеленое свечение, особенно когда от более сильного нагрева граница конденсации переносится ниже.

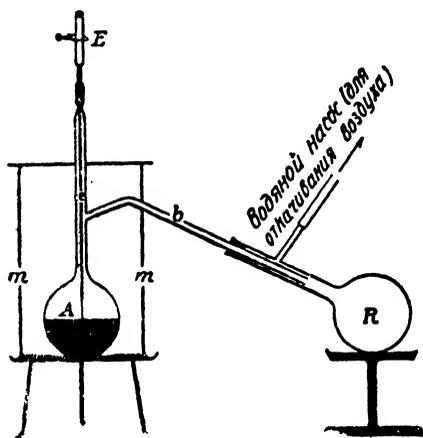


Рис. 95. Дистилляция ртути.

жащейся в шлаке ртути осадок надо взболтать с концентрированной соляной кислотой. Отработанный воздух, содержащий ртутные пары, не должен поступать непосредственно в комнату. При работах со ртутью надо быть очень осторожным, так как даже застрявшие в щелях пола капли могут вызвать медленно наступающие, иногда очень тяжелые отравления.

Остатки загрязненной ртути собирают в банку с подкисленным раствором азотнокислой закиси ртути и время от времени взбалтывают. Так как азотнокислая закись ртути имеет свойство заклеивать стеклянные пробки, то их немного смазывают вазелином. Для собирания разбрызгавшейся ртути служит изображенная на рис. 96 пипетка.

Из других вспомогательных средств надо указать на щипцы для ртути, далее на сообщающуюся с вакуумом всасывающую банку с присоединенной к ней резиновой трубкой и амальгамированную листовую медь или же медную проволоку, — для извлечения капелек ртути из углов и щелей.



Рис. 96. Пипетка для собирания ртути.

¹ Автоматические дистиллирующие аппараты описаны Догг'ом (с газовым нагревом), Valentiner'ом, Zeitschr. d. Techn. Phys. 2, 260 (1921) и Roh'ом (электрическое нагревание).

² Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 359 и 541 (1921); ср. также работы Н. Н. Morse, Am. Chem. Journ. 45, 238 (1911).

Измерения давления

Единицы давления. ¹ Общепринятая единица давления — атмосфера — есть вес ртутного столба, высотой в 760 мм, при 0° на уровне моря. В настоящее время наряду с этой единицей употребляется килограмм на см², равный 0,96786 атмосферы, и мегабар или 10⁶ дин/см², равный 0,98703 атмосферы.

Манометры. Давление газов и жидкостей при малых величинах измеряется обыкновенно при помощи гидростатического противодействия hd подходящей жидкости, вследствие чего измерение сводится к измерению длины (высоты h) и удельного веса d этой жидкости. Определение d отпадает, если плотность взятой жидкости известна, как, например, воды или ртути. Необходимые для измерения давления приборы, имеющие обыкновенно вид трубки с присоединенным к ней сосудом (который может быть параллельной трубкой), называются **манометрами**.

Самой употребительной и теоретически наиболее простой формой манометра является двухколенная трубка, колена которой лежат наивозможно ближе одно к другому. Там, где речь идет лишь об относительных определениях, более удобным является чашечный манометр с одним узким и другим широким коленом. Эта форма применяется именно при наклонных манометрах.

Ртуть в качестве жидкости для манометра имеет очень большое преимущество, так как она не адсорбирует газы в измеримых количествах. Так как ртуть круглым счетом в пятнадцать раз тяжелее масла или керосина, то она служит для измерения больших давлений, — до нескольких атмосфер. Поверхностное натяжение весьма значительно и в большой мере зависит от загрязнений, так что для более точных измерений нужно брать трубки не уже 6 или 7 мм. Так как высота мениска меняется, то для точной поправки ее надо определить параллельно с диаметром трубки. Приводимая ниже таблица этих поправок взята из учебника практической физики Kohlrusch'a.

Капиллярная депрессия ртути
Интерполировано по Менделееву и Гутковскому

Диаметр мм	Высота мениска в мм							
	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
4	0,83	1,22	1,54	1,98	2,37	—	—	—
5	0,47	0,65	0,86	1,19	1,45	1,80	—	—
6	0,27	0,41	0,56	0,78	0,98	1,21	1,43	—
7	0,18	0,28	0,40	0,53	0,67	0,82	0,97	1,13
8	—	0,20	0,29	0,38	0,46	0,56	0,65	0,77
9	—	0,15	0,21	0,28	0,33	0,40	0,46	0,52
10	—	—	0,15	0,20	0,25	0,29	0,33	0,37
11	—	—	0,10	0,14	0,18	0,21	0,24	0,27
12	—	—	0,07	0,10	0,13	0,15	0,18	0,19
13	—	—	0,04	0,07	0,10	0,12	0,13	0,14

¹ Ср. K. S c h e e l, Zeitschr. f. Instrum. 33, 134 (1913).

Числа должны быть прибавлены к непосредственно отсчитанной высоте мениска ртути. При взаимно равном поперечном сечении трубок и одинаковой чистоте ртути поправки все же могут быть различными, если ртуть соприкасается с различными веществами.

Отсчет высоты ртути. Употребительный метод отсчета разностей высот ртутного столба посредством катетометра весьма нецелесообразен, так как отдаленность объекта от масштаба вызывает слишком большое влияние ошибок параллакса; это влияние должно быть с особой тщательностью выравнено при конструировании и употреблении инструментов. Гораздо целесообразнее метод, введенный Бунзенем, при котором миллиметровыми делениями снабжаются самые трубки, содержащие ртуть; тогда достаточно приблизительной установки зрительной трубы в горизонтальном положении, чтобы ошибку параллакса привести к незаметно малому значению. Лучше всего втереть в деления смесь киновари, спирта и небольшого количества шеллака.

Во многих случаях еще более удобным является следующий метод, применявшийся при измерении давления паров в нескольких рядом стоящих, соединенных между собою трубках. Наносят миллиметровые деления на достаточно длинной полоске из твердого зеркального стекла и вешают ее вертикально перед трубками с ртутью таким образом, чтобы она своими делениями была обращена к трубкам и почти их касалась. Если имеются несколько рядом стоящих трубок, то можно взять достаточно широкую зеркальную полоску и достаточно длинные деления, чтобы можно было производить отсчеты с одних и тех же черточек; лучше все-таки пользоваться для каждой трубки особым масштабом.

Чтобы в случае необходимости можно было дать сравнимые отсчеты, устанавливают в трубках одинаковое давление (например, открыв все трубки наверху) и тогда производят соответствующие отсчеты.

Если отсчет производится невооруженным глазом, или через ручную лупу, то к трубке сзади приставляют зеркальную полоску и смотрят так, чтобы мениск ртути совпадал с изображением глаза; можно также нанести деления на зеркальной полоске. При применении чашечного барометра нижнюю часть зеркальной полоски, погруженную в ртуть, очищают от амальгамы. О мерах, принимаемых против ошибок параллакса, см. главу 2, стр. 56.

В некоторых случаях надо найти высоту столба ртути над поверхностью металла в большем сосуде (ртутная ванна). По большей части для такой цели ванны снабжаются стеклянными стенками, сквозь которые отсчитывают деления на трубках; неудобство этой операции знает каждый, кто пытался ее производить. Поэтому лучше снабдить плоские стенки ванны делениями, которые легко можно сравнить с делениями на трубках.¹

Гэй-Люссак для облегчения измерений применил заостренный с обоих концов винт точно известной длины, который в гайке, прикрепленной к ртутной ванне, опускается или подымается до тех пор, пока он своим нижним острием не коснется ртути, что можно точно проследить по соединению

¹ О повышении точности отсчета см. Thiesen u. Scheel, Zeitschr. f. Instrum. 21, 177 (1901); Scheel u. Heuse, Ann. d. Phys. (4), 29, 723 (1919) и 31, 715 (1910).

острия со своим изображением.¹ Тогда измеряют катетометром (для применения которого и был найден данный способ) разность высот между ртутным столбом и верхним острием винта; затем к этой разности нужно еще прибавить известную длину винта, чтобы получить общую высоту столба ртути над поверхностью ванны.

Если пользоваться вышеописанным методом со стеклянной полоской, на которой нанесены деления, то полоску эту внизу на продолжении ее средней линии можно снабдить направленным вниз острием и укрепить его таким образом, чтобы оно допускало тонкое вертикальное перемещение. В остальном поступают так же, как с винтом Гэй-Люссака. Расстояние между острием и начальной точкой делений определяется делительной машиной (ср. напр. стр. 48 и след.).

Вследствие отражения в ртутном мениске, его часто бывает трудно заметить. Тогда либо наносят на мениск тонкий слой мелкого порошка киновари (L. Winkler), либо производят отсчет на фоне, наполовину черном, наполовину белом (рис. 97). (Bunsen, Travers, Senter и Jaquerod).

По Stillmann'у² рекомендуется применять задний фон, изображенный на рис. 98. Последний еще лучше подходит для прозрачных жидкостей, так как

вследствие цилиндрического оптического эффекта в районе мениска происходит изменение расстояния вертикальных полос.

Если на трубках имеются протравленные деления, то при точных отсчетах надо принимать во внимание, что в непосредственной близости от делений, поперечное сечение которых в увеличенном виде представлено на рис. 99, происходит преломление света, способствующее неправильному отсчету. В таких случаях трубки ставят таким образом, чтобы деления занимали лишь половину поля зрения, и чтобы через оставшиеся неизменными участки стекла можно было установить окулярную нить в зрительной трубе (рис. 100). Соответствующая ошибка может равняться

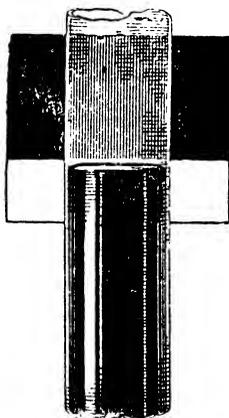


Рис. 97. Отсчет ртутного мениска (на темном фоне).



Рис. 98. Заштрихованный фон.

¹ Из всех методов определения положения мениска ртути это самый точный и применяется он различным образом. Ср., напр., отделы: Барометры, малые давления. Момент соприкосновения острия и ртути можно точно определять, применяя металлические острия при электрическом способе; ср., наприм., Richards u. Mark, Zeitschr. physik. Chem. 43, 478 (1903). По Maier'у, Ann. d. Phys. 31, 423 (1910), получается достоверный отсчет, когда в трубку введен искровой промежуток. О точном отсчете посредством отражения на ртутной поверхности см. Pritz'у ср. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) 33, 1435 (1919). Довольно сложный, но достаточно точный способ с зеркалом и поплавком дает Carver, J. Am. Chem. Soc. 45, 59 (1923). W. Ewald описывает водяной манометр, сконструированный по принципу Гэй-Люссака (Z. Instr. 47, 97 (1927)).

² J. Franklin Inst. 177, 89 (1914); ср. также F. B. Young, Phil. Mag. (6). 20. 793 (1910).

нескольким десятым миллиметра. Это же обстоятельство надо учитывать и при применении подвешенной спереди стеклянной шкалы.

Во всех случаях надо строго следить за тем, чтобы шкала висела точно вертикально.

Вакуум-манометры. Манометру, сообщаемому с внешним пространством, передаются колебания атмосферного давления, которые иногда могут значительно влиять на показания. Ртутные манометры можно сделать независимыми от этого, если над давящим ртутным столбом создать безвоздушное пространство: их надо лишь сделать соответственно длиннее. Так как наполнение таких трубок со ртутью представляет собой довольно трудную работу, то этого можно избежать, приделав на верхнем конце кран, через который можно вытеснить пузырьки воздуха.

Находящуюся под краном полость, емкостью в 3 — 5 см³, отделяют от остальной части трубки довольно узким капилляром, лучше всего имеющим форму ~, в который в случае надобности помещают осколок стекла и следят за тем, чтобы после вытеснения воздуха поднявшейся ртутью при открытом

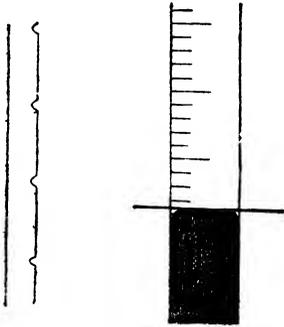


Рис. 99. Преломление света вблизи делений.

Рис. 100. Боковой отсчет.

кране, при опускании ртути последняя прервалась бы в капилляре, при чем некоторое ее количество осталось бы в полости и послужило бы затвором между краном и манометром (рис. 101). При недостаточной плотности крана ртуть, находящаяся в камере, защищает манометр от проникания воздуха. Если, наконец, избыточное давление станет так велико, что ртуть будет вытеснена в капилляр, то ее исчезновение из предохранительной камеры явится показателем, что манометр снова должен быть эвакуирован указанным путем.¹ Вместо крана, который своей смазкой загрязняет ртуть, может служить загнутая вниз капиллярная трубка, по длине равная барометру и нижним концом погруженная в ртуть подобно тому, как это сделано в воздушном насосе Törpler'a. Подобное устройство может быть также использовано для барометра и изображено в соединении с последним на рис. 103 (стр. 155).

Очень удобным приспособлением для ртутных манометров является гибкое соединение обоих колен посредством каучуковой трубки, которое значительно расширяет область применения этих манометров. Для большинства случаев целесообразно брать трубку достаточно узкую, лишь нескольких миллиметров в диаметре; если стенки ее толсты, то при внутреннем давлении до одной атмосферы, такая трубка не требует никакой обмотки. Если таковая необходима, то для этой цели может служить трубка из сшитой в длину

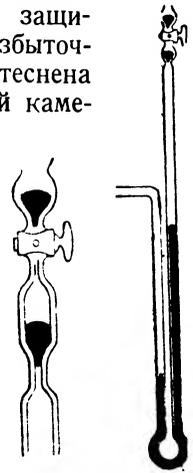


Рис. 101. Ртутный затвор.

¹ Водяные пары и другие конденсирующиеся газы, однако, полностью не удаляются.

полотняной полосы; для более же широких трубок берется трубчатый ламповый фитиль. Надо выбирать трубки из черного или красного каучука, по возможности не содержащего серы, так как в противном случае ртуть будет загрязняться. В крайнем случае трубку можно освободить от серы вывариванием в едком кали или натре. При установке аппарата надо следить за тем, чтобы трубка была направлена вниз, а не горизонтально, в последнем случае возникают вредные напряжения. Трубку вместе с крышкой удобнее всего укреплять обмотанной медной проволокой. Спиральная проволока, пропущенная внутри трубки, предохраняет последнюю от сплющивания. При узких трубках это достигается проще всего пропусканьем двух рядом лежащих прямых проволок, которые также можно скрутить. Для ртути берут мягкую прокатанную железную проволоку; в других случаях во избежание ржавчины — медную. Все эти приспособления однако не нужны, если выбрать трубку с достаточно толстыми стенками.

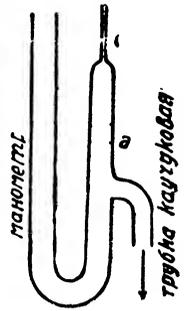


Рис. 102. Воздушная ловушка и трубчатый предохранительный отросток.

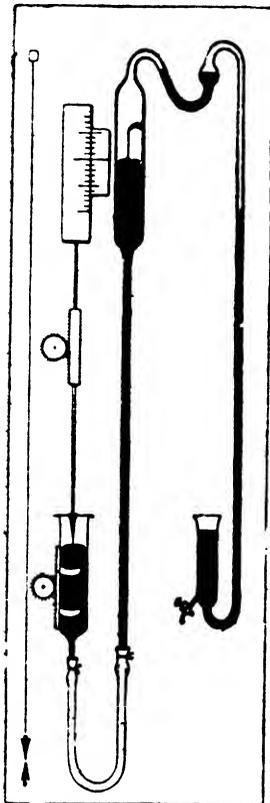


Рис. 103. Барометр.

От захватывания воздуха предохраняет отросток, изображенный на рис. 102. В о з д у ш н а я л о в у ш к а *а* наполняется ртутью с самого начала, что в дальнейшем повторяют по мере надобности.

Барометры. Особым видом вакуум-манометров являются *барометры*, которые служат для измерения наружного атмосферного давления. Их изготовление и пользование ими должно соответствовать вышеприведенным условиям. В лаборатории обыкновенно употребляют барометры с нанесенными на стекле миллиметровыми делениями. Очень часто деления обозначаются цифрами, начиная от середины, в обе стороны, так что нижний отсчет производится сверху вниз, а верхний — снизу вверх; показание барометра равно сумме обоих отсчетов.

Из большого числа существующих¹ образцов весьма употребителен изображенный на рис. 103. Отсчет обоих менисков производится при помощи прикосновения острия; кроме того прибор снабжен приспособлением для удаления воздуха.

Во избежание параллакса отсчет ведется с помощью маленькой передвижной зрительной трубы; десятые доли миллиметра при этом интерполируются.

В отсчет должны быть внесены поправки как на изменения удельного веса ртути, так и на изменения длины шкалы под влиянием температуры.

¹ Ср. P r y t z, Zeitschr. f. Instrum. 16, 178 (1896); K o c h, Wied. Ann. 55, 391 (1895); 67, 485 (1899).

Для обычных комнатных температур коэффициент расширения ртути берется равным 0,0001817; если β — коэффициент расширения шкалы, и если последняя верна при 0°, то показание барометра B_0 , приведенное к 0°, равно:

$$B_0 = B [1 - (0,0001817 - \beta) t],$$

где B есть отсчитанное показание барометра при t° . Коэффициент расширения β для обыкновенного стекла берется равным от 0,000009 до 0,000010, для латуни — 0,00002, для стали — 0,000012.

С ошибкой $\pm 0,1$ вычитаемую поправку в мм для комнатных температур можно взять из следующей таблицы, в предположении, что шкала верна при комнатной температуре:

Т е м п е р а т у р а п о Ц е л ь с и ю

Отсчитанная высота ртути в мм	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
100	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
200	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9
300	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4
400	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8
500	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3
600	1,6	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7
700	1,9	2,0	2,1	2,3	2,4	2,5	2,6	2,8	2,9	3,0	3,2
750	2,0	2,2	2,3	2,4	2,6	2,7	2,8	3,0	3,1	3,2	3,4
800	2,2	2,3	2,4	2,6	2,7	2,9	3,0	3,2	3,3	3,4	3,6

Во многих случаях измеряемое давление представляется разностью между наружным давлением воздуха (подлежащим определению помощью барометра) и давлением столба ртути, отделяющей то пространство, где измеряется давление. Тогда в результате получаются ошибки четырех отсчетов, по две на каждую из обеих высот ртути. Это число можно сократить наполовину, если поместить барометр в тот же самый сосуд со ртутью, в котором находится другой столб ртути. Тогда снова получается вакуум-манометр (стр. 154).

Высокие давления. Ртутными манометрами можно пользоваться без особого затруднения лишь при давлении до нескольких атмосфер, так как при дальнейшем повышении давления измеряемый столб ртути принимает неудобную (для измерения) высоту.¹ Для измерений более высоких давлений пользуются либо изменением объема газа,² либо изменением формы эластичного пустого тела.

Воздушные манометры для более высоких давлений вообще имеют форму, показанную на рис. 104. Манометр состоит из толстостенной стеклянной трубки с делениями, заканчиваю-

¹ Переноса давление с одного манометра на второй, со второго на третий и т. д. при помощи водяного или воздушного столбов, можно это затруднение обойти. Ср. Thiesen, Z. Instr. 1, 114 (1881); Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 50 (1900).

² О подобных манометрах см. также Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 44 (1899); Lussana, Nuov. Cim. (4) 12, 237 (1901).

шейся более широким сосудом, который переходит в загнутый отросток. Нижняя часть этого стеклянного прибора вставлена посредством вмазанного винта в железный цилиндр, наполненный ртутью, из которого отходит стальной капилляр к тем аппаратам, давление в которых должно быть измерено.

Чтобы привести манометр в надлежащий вид, сначала калибруют трубку, затем посредством взвешивания со ртутью определяют объем широкого сосуда по отношению к объему одного деления шкалы и наполняют манометр сухим водородом. Во время всех этих операций манометр в верхней своей части, вытянутой в трубку, остается открытым. Затем манометр запаивается и одновременно нижней своей частью вставляется в железный сосуд со ртутью, при чем отмечаются показания барометра и термометра. После тщательного завинчивания манометр готов к употреблению.

Смотря по величине давления, которое надо измерить, выбирают соотношение между объемами трубки и сосуда.

Для наполнения манометра служит сухой водород, изменения объема которого хорошо изучены [Regnault, Amagat'ом и другими. Прим. ред.]. Из отсчета ртути манометра вычисляют объем v , до которого сжат общий объем водорода V ; соотношение их обоих дало бы давление в единицах существующего при запаивании манометра давления B , если бы здесь имел силу закон Бойля.

Поэтому мы имели бы $p = \frac{V \cdot B}{v}$, где p измерено в тех же единицах (напр. в см ртути), как и B .

Вследствие отклонения газов от закона Бойля надо внести поправку, которая принимает особенно простую форму при водороде. Для последнего с большим приближением имеет силу уравнение $p(v - b) = BV$, где b — постоянная, независимая от температуры. Если начальный объем V_0 приведен к давлению 76 см ртути и обозначен V_0 , то при измерении давления в атмосферах (равных 76 см ртути) для вычисления давления p по измеренному объему v действительна следующая формула

$$p = \frac{1}{\frac{v}{V_0} - 0,00069} \text{ атмосфер,}$$

в предположении, что измерение производится при той же температуре, что и определение V_0 .

Что касается влияния температуры, то оно довольно сложно, и поэтому самое лучшее всегда работать при одной и той же температуре (напр. 20°), при которой был приготовлен манометр. Это достигается легко тем более, что во всяком случае при всяких точных измерениях манометр снабжается водяной рубашкой, чтобы поддерживать постоянство его температуры и надежно производить определение.

При вычислении давления, переданного через капиллярную трубку, надо внимательно следить за тем, чтобы ртуть в манометре стояла выше,

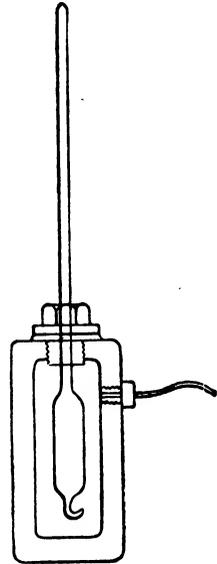


Рис. 104. Воздушный манометр.

чем в железном цилиндре, и прибавлять гидростатическое давление в последнем.

Манометры, основанные на изменении сопротивления ртути (или твердых металлов) и растворов электролитов, пригодны только для измерений очень высоких давлений, благодаря малому эффекту (0,003% на атмосферу).¹

Пружинные манометры. Гораздо более удобными для работы, но менее точными,² чем газовые манометры, являются пружинные манометры, основанные на эластическом изменении формы. Такой манометр состоит из полого кольца или полукруга из эластического металла: а) из нейзильбера — для малых давлений, б) из стали — для высоких (рис. 105).

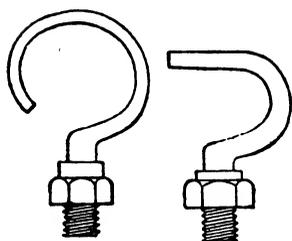


Рис. 105. Пружинный манометр.

Если в полость такого тела (которую лучше всего наполнять парафиновым маслом во избежание проникания разъедающих газов) производится давление, то это тело растягивается, и свободный конец его совершает движение, приблизительно пропорциональное давлению. Обычно это движение при помощи зубчатой рейки и зубчатого колеса передается стрелке, мертвый ход которой устраняется маленькой противодействующей пружиной. Отсчет при помощи этой стрелки, хотя и удобный, но довольно грубый, в лаборатории может быть заменен применением более длинной стрелки, показания которой на

неподвижной шкале могут быть определены с любой точностью с помощью лупы или микроскопа. Или же к стрелке прикрепляют маленькую шкалу и производят отсчет ее положения относительно перекрестных нитей в окуляре микроскопа; если вместо перекрестной нити окуляр снабжен микрометром, то точность можно повысить еще более.

Менее удобен из-за громоздкости, но еще более чувствителен отсчет со шкалой и зрительной трубой. Укрепив на свободном конце манометра зеркало, производят отсчет изменений его положения, наблюдая при помощи трубы изображение поставленной на расстоянии шкалы. Для проверки взаимного положения зеркала и шкалы на самом корпусе прибора укрепляют около подвижного зеркала неподвижное.

В общем добиваться слишком большой точности отсчета на пружинном манометре не представляется целесообразным. Вследствие эласти-

¹ Подробнее у Barus'a de Forest Palmer, Lafay, Bridgman, цитир. у Jaeger'a и v. Steinwehr'a, Zeitschr. f. Phys. 9, 201 (1922) и E. Biron'a, рефер. Beibl. 35, 746 (1911); также относительно манганина у Bridgman'a, Proc. Am. Akad. 47, 321 (1911); Biron, рефер. Beibl. 37, 16 (1913). По Lindesk'y (Zeitschr. f. Instrum. 28, 229 (1908)), проволока, намотанная на трубку, изменяет свое сопротивление, при внутреннем избыточном давлении в трубке, пропорционально этому давлению. На этом может быть основан манометр высокого давления.

² Об измерении малых давлений по этому принципу с применением эластической жести ср. у Dieterici, Wied. Ann. 68, 858 (1899), где есть также указания на более старые труды Kohlrausch'a, Kirchhoff'a, Röntgen'a и Wien'a. Ср. также Scheel u. Heuse, Verh. Phys. Ges. 11, 1 (1909). Применение кварцевой мембраны у Stock'a и Gibson'a, Ber. Chem. Ges. 45, 3527 (1912) и у Smith'a и Taylor'a, Journ. of Am. Chem. Soc. 46, 1393 (1924).

ческого последействия пружина после того, как она претерпела давление, по уничтожении его очень медленно возвращается к своему начальному положению. Вследствие этого в отсчет вкрадывается неправильность, которая всю последующую точность делает обманчивой. Для каждого пружинного манометра должно быть экспериментально установлено соотношение между отсчетом и давлением. Для этой цели употребляется гидростатический или газовый манометр и определяется довольно большое количество точек, чтобы промежуточные значения можно было интерполировать графически или арифметически. При этом, производя определение один раз при повышающемся, другой раз при понижающемся давлении, получают и величину эластического последействия.¹

Поршневые манометры. Для высокого давления можно по принципу гидравлического пресса построить весьма пригодный для этой цели манометр, допускающий определение давления в единицах веса. Такой манометр (рис. 106) состоит из тщательно обточенного цилиндра, который хорошо приточен к отверстию пустого тела, укрепленного установочными винтами на треножнике. На верхнем конце цилиндра помещается круглая тарелка, на которую кладут разновески. Пустое тело наполняют густым маслом (жидким парафином или густым смазочным машинным маслом), надевают цилиндр с тарелкой и нагружают последнюю до требуемой величины. Нагрузка должна быть помещена строго в центре, чтобы ее центр тяжести совпадал с вертикальной осью цилиндра. Для этой цели целесообразно снабдить тарелку рядом проточенных концентрических кругов. Правильное положение нагрузки узнается по тому, что цилиндр свободно вращается вокруг своей оси и ни в каком положении не заклинивается. Тогда подводят давление посредством медных или стальных капилляров *k*, при чем время от времени повертывают немного поршень вокруг его оси, чтобы преодолеть возможное сопротивление вследствие трения. В тот момент, когда достигается давление, соответствующее взятой нагрузке, цилиндр поднимается, и производится обычно небольшое вращательное движение.

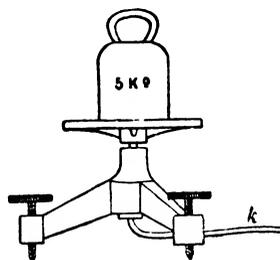


Рис. 106. Поршневой манометр.

Давление p вычисляется в атмосферах по формуле

$$p = \frac{g}{1033q},$$

где g есть вес (цилиндр, тарелка и гири) в граммах, q — поперечное сечение πr^2 (r = радиус цилиндра) в см и 1033 — вес в граммах, который при действии на площадь в 1 см² давления соответствует одной атмосфере. В исключительных случаях приходится вводить поправку в эту величину в зависимости от постоянной ускорения силы тяжести.

¹ Относительно этой поправки ср. *Vennewitz*, *Phys. Zeitschr.* **22**, 329 (1921). Регистрирующие пружинные манометры для измерений давления взрыва у *Pier'a*, *Zeitschrift f. physik. Chemie* **62**, 385 (1908); *Bjerrum* там же **79**, 513 (1912); **81**, 281 (1912). Относительно применения катодных ламп для измерения силы взрыва см. у *Allsop*, *Safety* в *M. Research Board* **16** (1925).

Точным инструментом этого рода являются весы для измерения очень высокого давления Stückrath'a.¹

Стеклянные и кварцевые пружинные манометры. В настоящее время пружинные манометры делаются также из стекла.² Они имеют большое преимущество, так как они химически индифферентны и могут быть спаяны непосредственно с остальными частями прибора. Вследствие эластического последствия стекла³ выгоднее их употреблять не для непосредственных измерений давления, а в качестве нулевых инструментов.⁴ На рис. 107 изображена такая форма, при которой стеклянная спираль заключена в более широкий сосуд; давление в последнем изменяется и может быть измерено ртутным манометром.

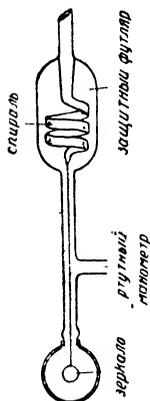


Рис. 107.
Спиральный манометр.

Отсчет производится с помощью зеркала и шкалы. Нулевая точка спирали меняется в зависимости от температуры (линейно) и должна быть проверяема. Чувствительность повышается пропорционально числу и изгибу завитков спирали, отклонению поперечного сечения от формы круга и тонине стенок. Johnson мог констатировать изменение давления в 1 мм ртути, Bodenstein наблюдал еще меньшие изменения. Если таким аппаратом пользуются для непосредственных измерений, то можно дойти до высоких давлений,

конечно, при соответственном понижении абсолютной чувствительности (Bodenstein).

Малые давления. Для точного измерения давлений ниже 0,1 атмосферы ртуть слишком тяжела. В этом случае применяют воду (но с прибавлением щелочи или жидкого стекла для улучшения смачивания стенок), масло или другие органические жидкости с малой упругостью

¹ Cp. Meissner, Zeitschr. f. Instrum. 30, 137 (1910); Wiebe, там же 30, 205 (1910); Dimmer, там же 35, 245 (1915). Holborn u. Baumann, Ann. Physik (4), 31, 945 (1925). О поверке посредством известных сжимаемостей ср., напр., Amagat, Ann. phys. Chim. (6) 29, 77 и 505 (1893) и Tammann, Wied. Ann. 68, 553 (1899); Richards, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 77 (1908); Cohen u. Moesveld, Z. physikal. Ch. 93, 421 (1919); Michels, Ann. Physik (4) 73, 577 (1924).

² E. Ladenburg u. Lehmann, Verh. Deutsch. phys. Ges. 8, 20 (1906).

³ Кварцевые аппараты не имеют этого недостатка, и их можно применять при более высоких температурах: Johnson, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 457 (1908); Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 544 (1908); Bodenstein u. Starck, там же 16, 961 (1910); Bodenstein u. Katayama, там же 15, 244 (1909); Bodenstein u. Dux, там же 19, 836 (1919); Preuner, Zeitschr. f. physik. Chem. 68, 129 (1909); 81, 129 (1912). О других манометрах с мембраной ср. цитату на стр. 158, примечание 2. Указатель, действующий при посредстве электрического контакта, — у F. Daniel's, J. Am. Chem. Soc. 50, 1109 (1928). Там же литература. Указатель и прибор для фотографирования показаний в кварцевой коробке см. H. B. v. Rautenfeld, Diss. Leipzig (1916).

⁴ Johnson I. c. Относительно других манометров, употребляемых как нулевые инструменты, ср. Bodenstein, Z. Elektrochem. 23, 111 (1917); Dolezalek u. Schulze, Z. physikal. Ch. 98, 395 (1921); Drucker u. Weissbach, там же 117, 221 (1925). — Эти же дополнительные манометры необходимо применять, измеряя давление пара при температуре опыта, превышающей комнатную температуру; тогда манометр во время опыта можно поместить и в баню.

паров и малой вязкостью. Очень хороша нониловая кислота [$d = 1,12$], а также тетралин [$d = 0,984 (1 - 0,00076 t)$], который может употребляться только в закрытых манометрах, так как с течением времени он медленно осмоляется, затем монобромнафталин [$d = 1,52 (1 - 0,0015(t - 15))$], керосин [$d = 0,847 (1 - 0,0009 t)$], оливковое масло [$d = 0,97 (1 - 0,00068 t)$].

Выбор вещества для наполнения манометра зависит в большинстве случаев от того, приходится ли оно в соприкосновение с газами, так как большинство органических жидкостей легко абсорбирует газы.

Увеличение чувствительности ведет естественно к сужению пределов измерения, так как длину трубок нельзя увеличивать в соответствии с удельными объемами. Поэтому иногда имеет смысл применять жидкость среднего веса, например, водный раствор иодистой соли калия и ртути.¹

М а н о м е т р Г ю й г е н с а. Если исследуемое пространство должно быть замкнуто только ртутью, то можно по Huygens'у масляный манометр комбинировать с ртутным (рис. 108). Изменению давления Δp мм ртуты соответствует изменение уровня Δh масла в узкой трубке, которое зависит, согласно следующей формуле, от удельного веса масла (δ_m) и ртути (δ_{Hg}), а также от поперечного сечения:

$$\Delta p = \Delta h \left[\left(1 - \frac{q_3}{q_2} \right) \frac{\delta_m}{\delta_{Hg}} + \frac{q_3}{q_2} \left(1 + \frac{q_2}{q_1} \right) \right].$$

Если $\frac{q_2}{q_1}$ не больше 1, $\frac{q_3}{q_2}$ приблизительно равно 0,01 (т. е. соотношение радиусов = 10 : 1), а соотношение удельных весов принято равным 0,065, то чувствительность манометра приблизительно равна таковой водяного манометра. Дальнейшее уменьшение соотношения поперечных сечений $q_3 : q_2$ оказывает лишь незначительное влияние. Множитель Δh получается эмпирически, путем сравнения с каким-либо известным давлением.

Чувствительность манометров в отношении отсчета длин может быть значительно повышена, если придать трубкам наклонное положение вместо вертикального:

Очень малые давления и разности давлений. Самым простым прибором является манометр Töpler'a,² который в главных чертах состоит из равноплечевого манометра с почти горизонтальными коленами. Жидкостью для наполнения служит лишь для особых целей ртуть, в остальных случаях керосин или, самое лучшее, — ксилол. Длина столба жидкости равняется 20 — 30 см. Сдвиг не отсчитывается (вследствие «проскакивания») непосредственно, а компенсируется при помощи наклона под-

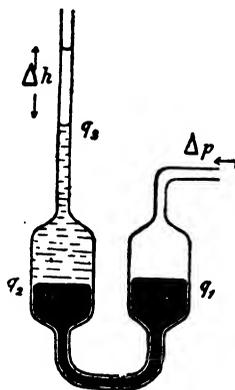


Рис. 108. Манометр Гюйгенса.

¹ О тяжелых жидкостях, см. гл. 8, стр. 189.

² A. Töpler, Wied. Ann. 56, 609 (1895). Довольно сложная, мало рациональная форма у P a n n e l'я, рефер. Zeitschr. f. Instrum. 34, 333 (1914).

ставки посредством микрометрического винта, снабженного делениями. Разность давлений пропорциональна наклону. Коэффициент для перевода поворотов микрометра на давление определяется эмпирически. Рис. 109 изображает устройство прибора.

У Lord Rayleigh¹ обыкновенный двухколенный ртутный манометр также снабжен приспособлением для изменения наклона, которое в комбинации с острями (стр. 152) значительно повышает точность; таким аппаратом можно так же, как и манометром — ватерпасом Töpler'a, — измерить

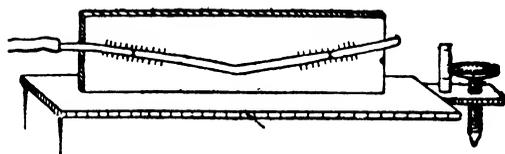


Рис. 109. Манометр Теллера.

разности давления, меньшие, чем в 0,001 мм ртути.

Все эти аппараты могут быть также использованы для измерения малых абсолютных давлений, если одно из колен соединяется с абсолютным вакуумом (об их приготовлении см. главу 8).

Можно достичь очень большой чувствительности U-образного манометра, определяя не перемещение высоты, а объем жидкости, вытесняемой избыточным давлением. Это достигается, если между обоими коленами вставить горизонтальную относительно узкую трубку и в последнюю ввести в качестве указателя пузырек газа. Тогда вытеснение из одного из колен малого объема, соответствующего незначительному понижению уровня, вызовет в узкой трубке большое перемещение указателя, которое и отсчитывается на шкале.

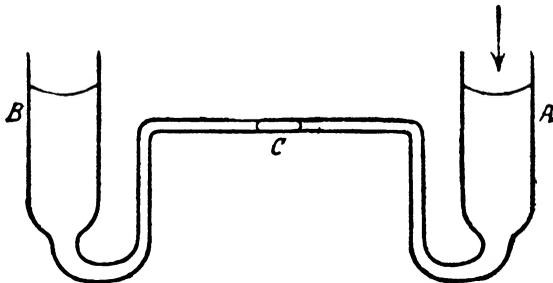


Рис. 110. Манометр Генри.

На том же принципе, который применен Töpler'ом для его ватерпаса, основан манометр А. Генри,² схематично начерченный на рис. 110. Жидкость в А претерпевает избыточное давление, и при вхождении соответственного объема в капиллярную трубку пузырек воздуха³ С передвигается к В. При определенной манометрической жидкости и температуре и вполне горизонтальном положении капиллярной трубки чувствительность зависит только от соотношения поперечных сечений обеих трубок. Таким образом этот прибор является горизонтальным дифференциальным манометром (ср. ниже).

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 113 (1901); 41, 72 (1902); ср. также Smits, там же 51, 33 (1905); Richards u. Mark, там же 43, 478 (1903); E. Hering, Ann. d. Phys. (4), 21, 319 (1906); Frazer u. Lovelace, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 154 (1914); Scheel u. Heuse, Zeitschr. f. Instrum. 29, 344 (1909). Последние авторы описывают еще [другие, очень чувствительные инструменты (Zeitschr. f. Instrum. 29, 14 (1909) и 30, 45 (1910)].

² C. R. 155, 1078 (1912). — Journ. Phys. Rad. 3, 652 (1913).

³ Для ртути употребляется не воздух, а жидкость, напр., жидкое масло или очень разбавленный водный раствор жидкого стекла, или хорошего мыла.

Схож с ними работающий вертикально манометр Smits'a, ¹ (рис. 111). Изгиб длинной трубки наполнен содержащим воду анилином ($d_a = 1,03$), над ним находится слабо щелочная насыщенная анилином вода, а над ней, для защиты от испарения — слой масла земляного ореха. Если в *A* имеется избыточное давление относительно *B*, то границы мениска в трубке перемещаются в зависимости от величины соотношения поперечного сечения *m* и плотности воды (d_w) и анилина (d_a). Таким образом коэффициент чувствительности

$$\frac{1}{d_a + d_w \left(\frac{1}{m} - 1 \right)}$$

для $m = \infty$, так как $d_a - d_w = 0,03$, приблизительно равен 34, т. е. 1 мм избыточного давления воды (= 0,075 мм Hg) в *A* дает отклонение в 34 мм. ² Практически легко сделать $m \geq 200$, что близко к пределу. Этот прибор требует постоянной температуры, так как коэффициент расширения воды заметно отличается от коэффициента расширения анилина (1° соответствует приблиз. 2% чувствительности).

Далее, на рис. 112 изображен надежный и удобный прибор, горизонтальный манометр Н у г е н с'а. ³

Оба цилиндра *A* и *B* одинаковой формы с диаметром от 3 до 4 см, имеют горизонтальную — еще лучше чуть-чуть направленную кверху, по возможности безо всякого изгиба — трубку диаметром приблизительно в 1,5 мм. *A* и *B* до половины наполнены чистой сухой ртутью, поверх которой в цилиндре *B* до начала трубки *C* налита

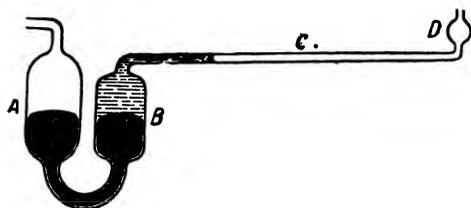


Рис. 112. Горизонтальный манометр Г у й г е н с'а.

освобожденная от воды нониловая кислота (или другая легко подвижная жидкость с малым давлением паров). Эвакуируют через *D* до образования давления паров нониловой кислоты, при чем одновременно создают добавочное соединение с *A* и затем запаивают при *D*. Тогда укрепляют прибор по возможности неподвижно на уравнительном штативе (приблизительно как на рис. 109) и позади трубки *C* или под ней помещают миллиметровую шкалу. *A* и *B* погружают в водяную баню постоянной (комнатной) темпера-

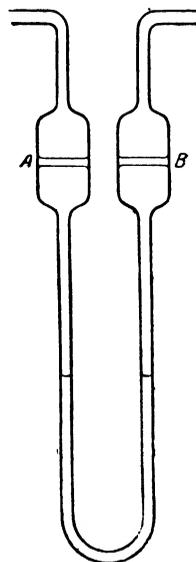


Рис. 111. Манометр С м и т с'а.

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 385 (1902).

² Таким образом чувствительность главным образом зависит от $d_a - d_w$. Она была бы еще больше при веществе меньшей плотности, чем анилин, напр., анизоле. Разность плотностей можно уменьшить прибавлением другого вещества, напр., если вместо воды взять 2% раствор углекислого натрия или к анилину прибавить немного бензола.

³ D r u c k e r, J i m é n o и K a n g r o, Zeitschr. phys. Chem. 90, 513 (1915).

туры. ¹ При выбранных размерах и вполне горизонтальном положении C 1 мм разности давлений A и B вызвал бы отклонение в трубке C примерно в 400—700 мм, при наклоне колена C на 10° — на несколько процентов менее; таким образом можно измерить 0,01 мм Нг с точностью до 2%. (Для меньшей точности и большего предела измерения цилиндры A и B выбирают соответственно уже). Проверка производится с помощью масляного манометра или маленького, в свою очередь проверенного прибора Mc.Leod'a (см. ниже). В то время, когда манометром не пользуются, цилиндр A держат защищенным от давления воздуха.

Манометр для малого давления, основанный на трении в воздухе в узких пространствах, указан Langmuir'ом. ² Так же, как и в аппарате Kundt'a и Warburg'a для измерения коэффициентов трения газа, здесь имеются два вертящихся горизонтальных диска, из которых один подвешен совсем близко над другим. Ср. рис. 216, стр. 246. Нижний диск вращается при помощи магнита и, увлекая за собой верхний, приводит его во вращение; величина поворота последнего зависит от величины давления газа. Измеряется кручение нити, на которой подвешен диск.

В манометре Haber'a и Kerschbaum'a ³ использовано затухание вследствие трения, что упрощает конструкцию прибора; здесь наблюдают уменьшение амплитуд раскачиваемой кварцевой нити. Этот манометр годится для очень малых давлений, особенно для реакционно-способных газов которые не должны приходить в соприкосновение с металлом.

Рис. 113. Монофилярный манометр качания.

В своем первоначальном виде он состоит из закрытой стеклянной или кварцевой трубки K с тубулусом S , к которой припаяна кварцевая нить F (толщиной 0,001 — 0,01 мм) длиной 5 — 10 см (см. рис. 113). ⁴ При легком ударе по сосуду F нить приходит в продолжительные колебания с затухающей амплитудой A , величину которой можно наблюдать при помощи микроскопа. Затухание D в течение измеренного секундомером времени:

$$D = \frac{d \ln A}{dz} = \frac{1}{z} \cdot \ln \frac{A_1}{A_2}$$

зависит от давления газа; градуировочную кривую для прибора можно получить по нескольким известным давлениям.

Неизвестное давление находится тогда по формуле:

$$p = \frac{D - a}{b \sqrt{M}}.$$

где a зависит от размеров нити, b — от формы сосуда, p — есть давление, а M — молекулярный вес газа; a и b заметно зависят также от температуры,

¹ Если в B находится приблизительно 10 мл нониловой кислоты, то изменение температуры на 1° вызовет отклонение в C , равное приблизительно 6 мм. Таким образом при измерениях этим прибором температура должна быть постоянной по меньшей мере до $0,05^\circ$.

² Physic. Rev. 1 (2) 1, 337 (1913); ср. также Wertenstein, J. Physique Rad. (6) 4, 281 (1923).

³ Z. Elektrochem. 20, 296 (1914).

⁴ Нить может применяться как висячая, так и стоячая.

почему для каждой температуры необходима особая градуировочная кривая. Выше 0,01 мм зависимость между D и p значительно сложнее, почему этот прибор употребляется только для малых давлений.

Недостаток этой упрощенной формы манометра заключается в том, что колебания происходят не только в одной плоскости. В последнем случае вышеприведенная формула оказывается непригодной. Поэтому был сконструирован бифилярный тип манометра, изображенный на рис. 114. ¹ Колеблющиеся вместе две нити скреплены острым грузиком, движение которого ограничено защитной рамкой, несущей также несколько отметок, облегчающих отсчет.

v. Pirani ² использовал для измерения давлений теплопроводность газов. В трубке R (рис. 115) натянута тонкая проволока (нить Wollaston'a); тубулулс ведет к приемнику. Проволока включается в одну из ветвей мостика Wheatstone'a (см. гл. 14), который приводится в равновесие. Если проволоку нагреть электрическим током, то окружающий газ, в зависимости от давления, понизит ее температуру, а вместе с ней и электропроводность вследствие изменения режима теплоотдачи; нагревание проволоки осуществляют, пропуская в схеме ток более сильный, чем обычно при работе с мостиком, но не настолько, чтобы вследствие нагревания изменилось сопротивление

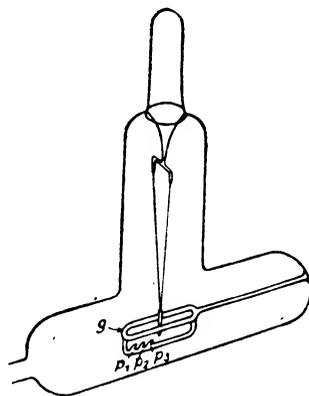


Рис. 114. Бифилярный манометр качания.

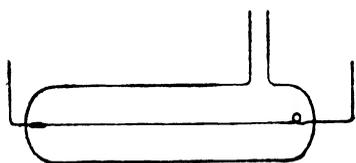


Рис. 115. Прибор Пирани.

остальных ветвей. Таким образом, показания гальванометра для данного газа зависят от давления и притом так, что сопротивление проволоки приблизительно обратно пропорционально давлению, если последнее мало. Но прибор, обычно применяют при более высоких давлениях, когда зависимость между давлением и электропроводностью перестает быть линейной, приближаясь к квадратичной. Проволоку нужно нагревать слабо, в противном случае на результатах скажется перегрев стенок сосуда, так как они не будут сохранять температуры окружающего воздуха, а также заметными станут потери от лучеиспускания, пропорциональные четвертой степени температуры.

¹ A. S. Coolidge, J. Am. Chem. Soc. 45, 1637 (1923); ср. также E. Brüche, Physikal. Z. 28, 717 (1925). — Новая форма с электромагнитным возбуждением предложена D. H. Scott'ом, Phil. Mag. (7) 47, 32 (1929); E. B. King, Pr. Physik. Soc. London, 22, 80 (1925).

² Verh. Dtsch. physikal. Ges. 8, 686 (1906); Hale, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 20, 243 (1911). См. также Rohn, Z. Elektrochem. 20, 539 (1914); Dauidt, Z. physikal. Ch. 106, 258 (1923); E. Rumpf, Z. techn. Physik. 7, 224 (1926); T. Shirai, рефер. Chem. Ztrbl. (1926), II, 2090; N. Campbell, Pr. physic. Soc. 33, 287 (1921); о комбинации с манометром McLeod'a, см. Pfund, Physic. Rev. 18, 78, (1921); R. E. Burk, J. physical Chem. 31, 591 (1927); также Haber и Kerschbaum цит. выше.

Целесообразно укрепить проволоку на натяжной пружине (как изображено на рисунке). Для возможности сравнения необходимо все измерения производить при одинаковой силе тока. Применялись также стеклянные капилляры, наполненные ртутью.¹ Последняя конструкция менее удобна; рекомендовать ее можно лишь при корродирующих газах. Применяя две трубки, можно производить дифференциальные измерения.²

Предел применимости прибора — 10^{-7} мм Нг; при давлениях выше 1 мм предпочтительнее другие конструкции.

Нить накала можно также заменить нагреваемым термоэлементом.

Температуру можно измерять также помощью термоэлемента (см. гл. 19), к которому тепло подводится через газ от нагреваемой проволоки, или используя для этой цели непосредственно термокрест.³

Для очень малых давлений пригоден ионизационный манометр.⁴ Он состоит из электронной лампы (см. гл. 17), включенной по схеме, изображенной на рис. 116. К сетке приложено высокое положительное напряжение G ; к аноду — меньшее отрицательное напряжение A . Если не наступит тлеющий разряд или насыщение ионизационного тока (обычно при малых давлениях и сильных токах), то давление в лампе p пропорционально отношению силы тока сетки J_G к силе анодного тока J_A : $p = P \cdot \frac{J_G}{J_A}$.

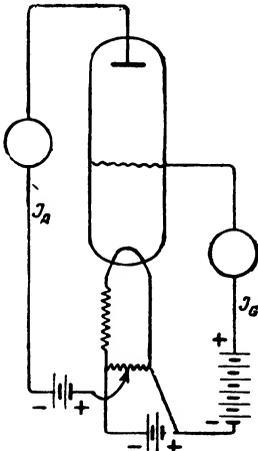


Рис. 116. Ионизационный манометр.

Коэффициент пропорциональности P зависит от лампы, приложенных напряжений и от состава газа. Градуируют установку лучше всего по способу сравнения. Прибор позволяет определять давления до 10^{-8} мм Нг.

Весьма важен и очень употребителен манометр М с Леод'а. Он основан на законе сжимаемости идеального газа. Если пространство известного объема v_1 наполнено газом малого давления, и газ этот сжат до гораздо меньшего, тоже известного объема v_2 , то неизвестное начальное давление p_1 вычисляется из измеримого, соответствующего v_2 конечного давления p_2 , как $p_1 = \frac{v_2}{v_1} p_2$. На этом принципе основаны различные формы. На рис. 117 показано рациональное устройство прибора.⁵ Шарик A соединяется наверху с трубкой B_1 , снабженной миллиметровой шкалой и переходящей далее в значительно более узкую трубку C_1 ; внизу у a примыкает трубка для давления, состоящая также из двух

¹ Rollefson, J. Am. Chem. Soc. 51, 804 (1929).

² L. F. Stanley, Pr. physic. Soc. 41, 194 (1929).

³ См. W. Rohn цит. выше. H. Schmidt, Z. techn. Physik 7, 518 (1926).

⁴ H. Rukor и J. Hausser-Ganswindt (1920). См. H. Simon, Z. techn. Physik 5, 221 (1924); там же литературные указания; F. E. Poindexter, Physik. Rev. 26, 859 (1925).

⁵ Drucker, Jiméno и Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 513 (1915). Эта форма годится также для измерений давления паров. Другие существующие формы отчасти несколько проще. Cp. Reiff, Zeitschr. f. Instrum. 34, 97 (1914).

градуированных трубок $^1 B_2$ и C_2 . B_1 и B_2 так же, как C_1 и C_2 , должны быть одинаковой ширины. Выше a примыкает ведущая к приемнику трубка D с перпендикулярно срезанным, по возможности несколько вытянутым отверстием, падающим точно на уровне метки b . Далее присоединен запасный сосуд E , снабженный трехходовым краном F .

Прежде всего определяют объем v_1 сосудов $C_1 + B_1 + A$, до b и затем припаивают сосуд E (или приделывают у g вспомогательную трубку, которую позднее закрывают и больше не употребляют). Теперь в E помещается сухая ртуть в таком количестве, которого достаточно для наполнения от A до C_1 , затем D соединяется с чувствительным, проверенным масляным манометром, и ртуть отсасывается через кран F до a . Все пространство выше a откачивают до высокого вакуума (ср. гл. 8) и оставляют стоять в соединении с сильным осушающим веществом (P_2O_5) так долго, чтобы совершенно освободить стенки от газа и воды. ² Действительно ли это достигнуто, проверяют, впуская ртуть в C_1 и C_2 доверху, при чем ртуть должна стоять на одинаковом уровне. Затем она снова отсасывается, но только чуть ниже b , но все-таки выше a . Теперь можно впустить небольшое количество сухого воздуха, давление которого все время так компенсируется посредством крана, что a остается закрытым, и давление точно измеряется масляным манометром. Далее впуская воздух через F производят сжатие, пока не пройдут последовательно все деления шкал B_1 и B_2 , и отмечают разности высот, как давление $p_2, p_3 \dots$ Отсюда находят объемы v_2, v_3 выше шарика A , как $v_2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot v_1, v_3 = \frac{p_1}{p_3} \cdot v_1$ и т. д.,

и так же поступают при меньших начальных давлениях в отношении трубки C_1 . Таким способом устанавливается переводный множитель каждого деления на B_1 и C_1 , и прибор готов для измерения. В то время когда он не употребляется, он у D должен быть закрыт наглухо или наполнен ртутью, которая должна стоять в E настолько высоко, чтобы ее уровень был выше b , и не мог бы проникнуть воздух. ³

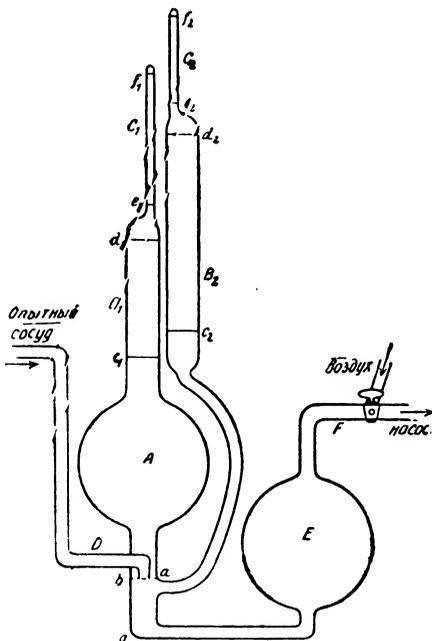


Рис. 117. Манометр Мак Леода.

¹ Не требуется наносить деления на самих трубках: можно подложить сзади достаточно широкую зеркальную шкалу, однако рационально нанести на B_1 и B_2 хотя бы по одной метке. Нанесение делений и на трубках предохраняет от ошибок параллакса. Ср. выше, стр. 56.

² Ср. Scheel и Heuse, Techn.-Phys. Ges. 19, 785 (1909); 10, 785 (1908)

³ Для очень точных измерений, что однако на практике бывает весьма редко, надо принимать во внимание температуру и сжатие аппарата в зависимости от давления наружного воздуха.

Если берут шар A емкостью в 100 мл, B_1 и B_2 — 5 мм ширины и 150 мм длины, C_1 и C_2 — 1 мм ширины, C_1 — 50, C_2 — 100 мм длины, то получают следующий переводный множитель: при C_1 приблизительно 13, при d_1 — 100, при c_1 — 1300.

Начальное давление $p_1 = 0,001$ мм Hg таким образом повысится при c_1 до 0,013 мм, при d_1 до 0,1 мм, при e_1 до 1,3 мм, при f_1 (40 мм выше c_1) до 5 мм. Для проверки берут более высокое давление.

При измерении могут возникнуть ошибки, если газ заметно адсорбируется стенками. Давление в таких случаях будет казаться слишком малым, если причиной является адсорбция стенками сосуда A .

О применении прибора для измерения малых давлений паров ср. главу 12.

Для приблизительного определения высоты вакуума пригодна небольшая разрядная трубка с алюминиевыми электродами, которая непосредственно соединена с вакуумом и питается индуктором средней величины с искровым промежутком приблизительно в 1 см. Характер разряда зависит еще от имеющегося налицо газа; в воздухе слоистый разряд соответствует 0,1 мм Hg, флюоресценция газа — приблизительно 10^{-3} мм Hg.

Абсолютный манометр. Этот прибор основан на отталкивании двух неодинаково нагретых металлических пластинок в разреженном пространстве, которое, согласно теории газов, можно привести к живой силе молекул, переносящихся с теплой пластинки на холодную. Прибор этот применим для давлений до нескольких тысячных миллиметра ртути и выше. О конструкции и способе употребления ср. работы Knudsen'a.¹

Реометры. Давление протекающего газа служит мерой скорости течения, а также и количества газа. Для его измерения можно пользоваться дифференциальным манометром, который показывает разность давления в двух местах потока, между которыми помещается диафрагма.² Принцип этого прибора указан на рис. 118; a и a' — колена манометра; между A и A' находится узкая трубка b подходящих размеров. Смотря по общему паде-

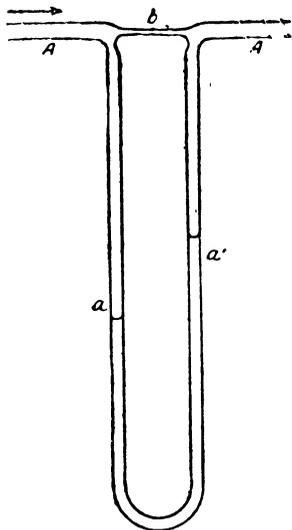


Рис. 118. Реометр (замкнутый).

¹ Ann. d. Phys. (4), 32, 809 (1910); далее Hale, Tr. Am. El. Soc. 20, 243 (1911); Woodrow, Phys. Rev. 4, 491 (1914); рефер. Z. Instrum. 35, 221 (1915). Инструмент этого рода описан Riegger'ом, Zeitschr. f. techn. Physik 1, 16 (1920).

² Ср. напр. B. Bodenstein u. Wachenheim, Ber. Chem. Ges. 51, 265 (1918); Edelmann, Meteorol. Zeitschr. (1896); Riesenfeld, Journ. f. Gasbel. (1918) 52; Norman, Chem. Zeitg. 45, 975; Obermiller, Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 659 (1922); Thomas, Phil. Mag. (6), 39, 505 (1920); Just u. Kauko, Zeitschr. phys. Ch. 76, 609 (1911); Scheel u. Heuse, Ann. d. Phys. (4), 37, 85 (1917). Для очень малых давлений Heis (Phys. Zeitschr. 25, 326 (1924)) построил дифференциальный манометр. Для измерения количеств протекающих газов годятся также сконструированные для технических целей «Саромессер» [Ubbelohde u. Hofsaess, Zeitschr. für Elektrochem. 19, 32 (1913)] и «Ротамессер» (Deutsche Rotawerke Aachen)].

нию давления, манометр показывает то или иное отклонение таким образом, что уровень его в a' выше, чем в a . Если требуется поддержать определенную скорость, то посредством крана или вентиля (см. стр. 195) регулируют у A до достижения определенной разности aa^1 . Если, наоборот, надо измерить колебания, то наблюдают положения менисков во времени. Колена a и a' , вследствие возможного трения не должны быть слишком узкими. Подбирая размеры b , а также манометрическую жидкость, имеют в распоряжении диапазон скоростей. Для достижения большой чувствительности при малой инерции хороши манометры *S m i t s'a* (см. стр. 163), *Henry* (стр. 162) и *Töpler'a*, и, кроме того, также горизонтальные манометры *Huygens'a* (стр. 163). Чтобы избежать потерь вследствие испарения, манометры *Henry* и *Töpler'a* наполняют маслом.¹

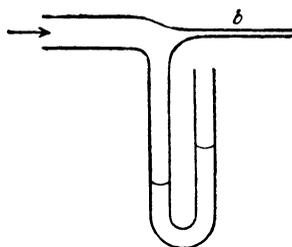


Рис. 119. Реометр (открытый):

Если должно быть измерено избыточное давление сверх атмосферного, то, конечно, достаточно простого манометра. Тогда трубка b оставляется свободно открытой (рис. 119). О применении прибора такого рода ср. *Vredig* и *Hahn*.² Вместо манометров при случае употребляются анемометры.

Аппарат этого типа может служить для измерения скоростей выделения газов. Чтобы последние можно было вычислить из показаний прибора в абсолютных количествах, сначала его градуируют. Для градуировки, чтобы иметь одинаковые условия трения, применяется тот же самый газ. О другом приборе, употребляемом для этой же цели (*Brönsted und Peder sen*) ср. главу 8, стр. 192.

Далее, этот аппарат пригоден для установления постоянного избыточного давления (ср. главу 8).

Г л а в а 8

Объем, плотность, тепловое расширение и сжимаемость

Общие понятия. Определения объема требуются для различных целей. В некоторых случаях, как, например, при приготовлении и употреблении титрованных растворов, дело касается непосредственно этой величины, в других случаях объем служит для косвенного определения других величин, из которых на первом месте стоят удельный объем, т. е. объем одного г в мл и удельный вес или плотность, т. е. масса одного мл в г. Так как из всех свойств материи—масса (относительно) наименее изменяема, то выгоднее всего определять величину других свойств (коль

¹ Применение нагревательной проволоки в манометрах (ср. стр. 165 для измерения скорости газового потока см. у *Teegan*, *Phil. Mag.* (7), 1, 1117 (1926); *Anger и Downing*, рефер. *Chem. Ztrblt.* (1926), 1, 3561; *H. Schmid t*, *Z. techn. Physik* 7, 518 (1926).

² *Z. Elektrochem.* 7, 259 (1901).

скоро последние пропорциональны количеству вещества) по отношению к единице массы или, что практически то же самое, к единице веса, так как для данного места масса и вес строго пропорциональны друг к другу. На этом основании удельная масса называется также удельным весом.

Теоретически за единицу объема взят кубический сантиметр — см^3 — объем кубика, ребро которого имеет длину 1 см. При составлении проекта метрической системы единица массы была предположительно определена как масса одного кубического сантиметра воды при 4° , и прототип килограмма в Париже в свое время также был приготовлен сообразно этому допущению. Однако позднее было доказано, что гораздо точнее можно произвести сравнение масс двух килограммов или двух объемов, чем найти соответственную определенную массу одного кубического сантиметра воды в состоянии наибольшей плотности; было решено существующий прототип килограмма рассматривать как эталон, а от определения на основе единицы длины отказаться. Все же однако указанное выше соотношение у прототипа килограмма осуществлено с такой степенью точности, что в большинстве случаев можно его придерживаться и обозначать как «кубический сантиметр» — объем одного грамма воды при $+4^\circ$, так как, согласно новейшим, весьма тщательным определениям,¹ плотность и удельный объем воды при 4° имеют величину соответственно $0,99997 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ и $1,00003 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ (с ошибкой до ± 2 в последнем десятичном знаке). Отклонение от теоретического значения, равного единице, составляет таким образом лишь $0,03^\circ/1000$.

Так как среднюю ошибку определения объема, получающуюся вследствие влияния температуры, давления, термических объемных последствий стекла и т. д., трудно довести до величины меньшей, чем $0,1^\circ/1000$, то упомянутое отклонение от теоретического см^3 лишь очень редко играет роль.

[Аналогичные рассуждения были приложены и к прототипу международного литра, т. е. «куба со стороной в 10 см»; в этом прототипе также была впоследствии обнаружена соответствующая погрешность, почему Международной Метрической Комиссией для измерения объемов в качестве эталона объема принят «международный литр», прототип которого хранится в Международном Бюро Мер и Весов в Париже, и его тысячная часть — «миллилитр». Поэтому в СССР взамен прежнего обозначения объема « см^3 » введен миллилитр, сокращенно «мл». Этого обозначения мы будем придерживаться в дальнейшем изложении. *Прим. ред.*].

Измерение объема. Определения объема в тех случаях, где требуется точность, всегда переводят в определения веса, наполняя измеряемые пространства соответствующей жидкостью и определяя ее вес. В качестве жидкости особенно хороши вода и ртуть.

У той и другой есть свои преимущества и недостатки. Воду легко получить достаточно чистой, и не составляет большого труда заполнять водой весь объем сосуда, так как вода обладает ценным свойством смачивать стенки. Ртуть несколько труднее очищается и большинство веществ она не смачивает.² Если в измеряемом пространстве имеются углы,

¹ B e n o i t и C h a p p u i s, Zeitschr. f. Instrum. 1908, 49.

² Ртуть смачивает некоторые вещества, между прочим стекло, если его поверхность совершенно освобождена эвакуированием или нагреванием от адсорбированного слоя газа, правда, только после долгого соприкосновения.

то высокое поверхностное натяжение ртути сильно препятствует совершенному заполнению. Зато ртуть именно потому, что она не смачивает стенок сосуда дает возможность отмерять и переносить определенные количества жидкости (ртуть), чем облегчается часто определение объема. Наконец, ртуть бывает необходима при измерении очень малых пространств по весу: так как она при равном объеме в 13,6 раз тяжелее воды, то ошибки взвешивания соответственно уменьшаются.

При подобных определениях в редких случаях можно работать при 4° и в безвоздушном пространстве, и поэтому надо при обычных условиях приводить сделанные измерения к нормальным.

О плотности воды, свободной от воздуха, при различных температурах дает сведения нижеследующая таблица.¹ Она отнесена к температуре, определенной водородным термометром.

Темпер. °	Плотность	Темпер. °	Плотность	Темпер. °	Плотность
0	0,999 867	19	0,998 430	38	0,992 993
1	928	20	229	39	622
2	968	21	017	40	244
3	992	22	0,997 795	45	0,990 244
4	1,000 000	23	563	50	0,988 070
5	0,999 992	24	321	55	5 731
6	963	25	069	60	3 237
7	929	26	0,996 808	65	0 594
8	876	27	538	70	0,977 808
9	803	28	258	75	4 886
10	727	29	0,995 969	80	1 831
11	632	30	672	85	0,968 749
12	524	31	366	90	5 343
13	404	32	051	95	1 918
14	271	33	0,994 728	98	0,959 806
15	126	34	397	100	8 375
16	0,998 969	35	058	102	6 926
17	800	36	0,993 711		
18	621	37	356		

Если удельный объем обозначен r_t , то сосуд, содержащий при температуре t° массу воды в G граммов, содержит $r_t \times G$ мл. Если же, наоборот, хотят получить объем V мл, то для этого требуется $V \times d_t$ г воды, если плотность воды при t° обозначить d_t . Масса воды определяется взвешиванием (гл. 3), при чем вес должен быть отнесен к безвоздушному пространству (ср. стр. 68).

Нижеследующая таблица содержит кажущийся вес (т. е. вес в воздухе средней влажности при взвешивании латунным разновесками), одного мл дистиллированной (содержащей воздух) воды, также и объемы одного кажущегося грамма воды при комнатной температуре.

¹ Thiesen, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt, IV, вып. 1, стр. 1 (1904). Для воды, содержащей воздух, последние десятичные знаки плотности должны быть уменьшены между 0° и 13° на три единицы, между 14° и 17° на две единицы, при 19°—18° на одну единицу (или же объемы на столько же увеличены); начиная с 20° и выше разности незаметны: Marek, Wied. Ann. 44, 172; Charpuis, рефер. Z. Instr. 31, 165 (1911).

Если взята ртуть, то очень важно пользоваться чистым металлом чтобы можно было вычислить объем на основании веса.

Темпер. °	Кажущийся вес 1 мл воды	Объем 1 кажущегося грамма в ды	Темпер. °	Кажущийся вес 1 мл воды	Объем 1 кажущегося грамма воды
10	,9986	1,0014	18	0,9976	1,0024
11	85	15	19	74	26
12	84	16	20	72	28
13	83	17	21	70	30
14	82	18	22	67	33
15	81	19	23	65	35
16	79	21	24	63	37
17	77	23	25	60	40

Плотность ртути (масса одного мл) при 0° имеет величину 13,596, удельный объем—величину 0,07355. Средний коэффициент расширения ртути между 0° и комнатной температурой равен 0,0001817. Поэтому, если G есть вес ртути, определенный в воздухе медными разновесками, то вес этот при t° наполняет пространство V ; таким образом последнее содержит

$$V = 0,07355 (1 + 0,000182 t) G \text{ мл.}$$

Если надо установить пространство V мл, то для этого требуется

$$G = 13,603(1 - 0,000182 t)V$$

кажущихся граммов ртути.

Приборы для определения объема. ¹ Для измерения малых количеств жидкости, до 100 мл, служат п и п е т к и. Из них употребляются только такие, носик которых имеет длину по крайней мере 5 см (рис. 120, слева), и отбрасываются, как негодные, с коротким носиком (рис. 120, справа), так как на нижнем их конце снаружи прилипают капельки жидкости, что вызывает трудно учитываемые ошибки. Отверстие в верхнем конце пипетки заплывают на пламени до диаметра в 1—2 мм.

Точность, достигаемая при измерении объема хорошими пипетками, равняется приблизительно 0,5% емкости пипетки. Более точный отсчет требуется редко, иначе пипетки теряют свое главное преимущество—быстроту работы, так как другие источники ошибок, как колебания температуры, объемные последствия стекла и т. д., требуют обстоятельных поправок. Так как в узких трубках стояние мениска жидкости можно отсчитать невооруженным глазом с точностью до 0,5 мм, а в более широких приблизительно до 1 мм, то горлышко пипетки должно иметь такой диаметр, чтобы 0,5 мм или же 1 мм изменения высоты мениска соответствовали половине одной тысячной емкости пипетки.

Это требование приводит к следующим величинам максимальных допустимых диаметров горлышка пипетки: если $V = 1$ мл, то $d = 1$ мм; если $V = 10$ мл, то $d = 3$ мм, $V = 100$ мл, $d = 8$ мм.

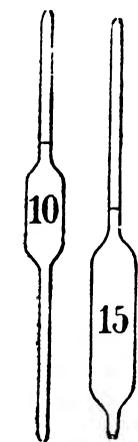


Рис. 120. Правильная и неправильная форма пипеток.

¹ Точные указания у W a g n e r'a, Zeitschr. physik. Chem. 28, 193 (1899).

• Пипетки употребляются почти исключительно на вытекание, т. е. они градуированы таким образом, что указанный объем жидкости вытекает, если пипетку наполняют до черты и выпускают жидкость. Этот объем зависит от остающегося после вытекания количества жидкости идущего на смачивание: чтобы по возможности точно измерять, надо иметь в виду следующее. Если пипетка имеет настолько широкое выходное отверстие, что содержимое ее быстро вытекает, то остающееся смачивание будет значительно и в достаточной мере непостоянно. Если скорость вытекания уменьшается, то и смачивание будет меньше; если же скорость становится ниже определенной величины, то смачивание достигнет минимума, колеблющегося лишь в узких пределах. По опыту, минимум этот достигается в случае, если время свободного вытекания равняется по крайней мере сроку секундам. В некоторых случаях такая продолжительность вытекания скорее вредна, чем полезна, именно тогда, когда в жидкости происходит какое либо изменение, так, например, при измерении скорости реакции. В таких случаях довольствуются большей скоростью вытекания и работают менее точно, смотря по условиям.

Если нижнее отверстие пипетки слишком широко, как это часто бывает у продажных пипеток, то его заплывают на огне (при чем одновременно получается желательное утолщение), пока не будет достигнуто нужное время вытекания. Того же можно добиться, открывая закрытое пальцем отверстие горлышка пипетки лишь настолько, чтобы получить желаемое время вытекания. Этот способ непригоден, если пипетка (с узким горлышком) имеет склонность образовывать каплю на месте соединения горлышка с полостью. От этого избавиться можно лишь давая медленно вытекать первой порции жидкости.

Эта склонность к образованию капли является обычным свойством пипеток, имеющих неправильную форму, которые нередко продаются как дешевый брак. Форма горлышка должна быть такая, как у пипетки *b* на рис. 121, а не как у пипетки *a*.

Второе условие—это конец вытекания. Если заканчивают выпускание жидкости, держа пипетку открытым концом на воздухе, то в конце концов остается висеть капля, величина которой зависит от всяких непредвиденных обстоятельств. Капля будет меньше, если при вытекании кончик пипетки приложить к стенке сосуда: тогда величина капли будет зависеть от поверхностного натяжения жидкости. Наиболее точные результаты получаются тогда, когда выпускают жидкость, приставив кончик пипетки к стенке сосуда и вдвывая в пипетку воздух в то время, как кончик ее еще приставлен к стенке: далее, не прекращая выдувания, кончик отнимают. Тогда вытекание обычно бывает настолько совершенно, насколько это возможно в затраченный промежуток времени. Вместо выдувания в том можно опрятнее и удобнее удалить последнюю каплю таким способом: нагреть рукой пипетку в то время, как отверстие горлышка закрыто пальцем.

Часто метки на пипетках не рассчитаны на этот способ опоражнивания. Поэтому прежде, чем их употреблять, надо их взвесить с водой и принимать

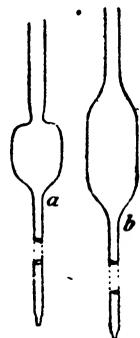


Рис. 121.
Правильная
и неправильная
форма
I пипеток.

в расчет полученный объем вместо номинального. Можно также производить выпускание жидкости другими способами, при которых можно не опасаться существенных ошибок.

Имеются также и другие правила пользования пипетками.¹ Но, во всех случаях важно необходимую перед употреблением поверхность производить жест способом, каким будут пользоваться впоследствии.

Если хотят иметь точно соответствующую надписи емкость, то рациональнее покупать пипетки без меток и наносить их самому.

Начинают с того, что находят приблизительное положение метки и выше и ниже метки на расстоянии около 2 см наклеивают полоски бумаги вокруг горлышка (рис. 122), при чем следят за тем, чтобы верхние края полосок по возможности были перпендикулярны к оси пипетки.

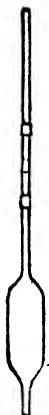


Рис. 122.

Нанесение метки на пипетку.

Затем измеряют один или несколько раз емкость пипетки до верхней и нижней бумажной метки путем взвешивания воды, наполняя пипетку до метки и выпуская воду, при соблюдении вышеупомянутых правил предосторожности, в тарированный весовой стаканчик. Предполагая, что горлышко между обоими бумажными метками практически цилиндрично, можно из обоих взвешиваний найти правильное место для метки. Так например, при взвешивании объема воды в 10 мл пипетке по верхней метке найдено 10,132 г, а по нижней—9,908 г. Температура воды равна 19,5°. Кажущийся вес 10 мл воды при 19,5°, согласно стр. 172, равен 9,973 г. Расстояние между верхними краями обеих бумажных меток наложенным миллиметровым масштабом (или при помощи циркуля) определено в 46,5 мм. Следовательно метка должна лежать на

$$\frac{9,973 - 9,908}{10,132 - 9,908} \times 46,5 = 13,5 \text{ мм}$$

выше нижней метки, или на 33,0 мм ниже верхней. На вычисленном месте снова наклеивается бумажка и перед тем, как окончательно нанести черту, проверяется взвешиванием объем по верной метке. Если бумажная метка нанесена правильно, то горлышко немного нагревают, покрывают его слоем растопленного воска и лезвием ножа наносят круговую черту, при чем указателем для последней служит верхний край средней бумажной полоски. Затем протравливают (крепкой) фтористоводородной кислотой в продолжение приблизительно полминуты, так как при более длительном протравливании горлышко в этом месте легко может сломаться.

В то время как для пипеток в 5 мл и больше существующие в продаже формы вполне годны для употребления, пипетки в 1 и 2 мл часто не годны для точных измерений. Можно убедиться на опыте, что пипетками этой емкости при известной тщательности можно измерять с точностью до 1 мг воды, если они имеют надлежащую форму. Такая годная для употребле-

¹ Нормы Германской Поверочной Комиссии требуют свободного стекания по стенке сосуда и (после 15'') последующего снятия капли на смоченной стенке. Подлежат клеймению те пипетки, которые при этих условиях не дают откло-

5

нения от номинального значения больше чем $\sqrt{V} \text{ см}^3 \text{ ‰}$. Если ошибка меньше половины этой допустимой ошибки, то такие пипетки могут быть снабжены клеймом «верна».

ния форма изображена на прилагаемом рисунке (рис. 123) в натуральную величину. Носик пипетки вытянут из той же трубки, которая образует корпус; горлышко, диаметр которого должен быть около 1 мм, припаявается. Весьма существенно кончик пипетки сделать узким, слегка коническим, но не слишком тонкостенным; острие вытягивают, оплавляя короткое время в пламени (благодаря чему кончик становится прочнее), и регулируют так, чтобы время свободного вытекания содержимого равнялось приблизительно трём четвертям минуты. При измерениях этими пипетками рекомендуется вышеуказанный способ с выдуванием в то время, как кончик прикасается к стенке, в особенности если хотят достичь точных измерений. Для примера приводим вес воды, отмеренной четыре раза подряд пипеткой в 1 мл: 0,9985, 0,9980, 0,9978, 0,9987.

Пипетки, изготовленные при комнатной температуре, практически сохраняют один и тот же объем при всех возможных температурах в комнате; влияние расширения стекла только при разностях температур в 40° достигает 1⁰/₁₀₀ емкости пипетки.

Большим неудобством пипеток, как и других измерительных сосудов, градуируемых на вытекание, является их наклонность покрываться изнутри слоем жира, вследствие чего нарушается правильное смачивание стенок. Верное средство привести в годность такие пипетки «хромовая смесь»: это теплый раствор двуххромовокислого калия или натрия (последний легче растворим), в концентрированной серной кислоте. Теплый едкий натр также легко растворяет жиры. Жидкость, которая служит для промывки, насыщают (предохранительная трубка!) выше метки, через некоторое время выпускают через верхний конец и споласкивают повторно дистиллированной водой.

Главной причиной загрязнения жиром пипеток является прикосновение к горлышку ртом. Часто также жир выделяется из дистиллированной воды, которая становится жирной, если сальники перегонного куба и паропровод набиты, как обычно, просаленным картоном. При приобретении вновь и починках перегонного куба надо строго следить за тем, чтобы жирные набивки не применялись, так как в противном случае в продолжение недель придется иметь дело со следами жира в дистиллированной воде. При долгом стоянии жир может исчезнуть из воды вследствие омыления.

Лучше всего сохранять пипетки носиками вверх в высоких цилиндрах, дно которых покрыто фильтровальной бумагой. Остатки жидкости, находящиеся в пипетках, всасываются бумагой, и пипетки скорее высыхают. Надо взять себе за правило каждую пипетку, если она не применяется непосредственно для того же самого раствора, сразу же после употребления промывать водой и пропускать воду через горлышко. Этим будут избегнуты некоторые «необъяснимые» отклонения в опытах; кроме того этим путем можно избежать загрязнения горлышка жиром.¹

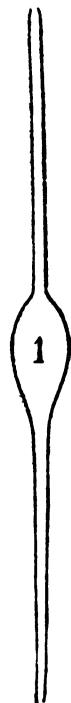


Рис. 123. Пипетка для малых объемов:

¹ В некоторых случаях, например, при измерении горячих насыщенных растворов, желательна тепловая изоляция. Можно снабдить пипетки вакуумной рубашкой по образцу сосудов Weinhold'a (стр. 97). Ср. Chem. Zeitg. 32, 805 (1908).

Бюретки. Для измерения любых объемов жидкостей служат градуированные цилиндрические трубки с краном—б ю р е т к и. Вследствие большего поперечного сечения бюреток отсчет с них менее точен, чем с пипеток. ¹

В последнее время в продаже появились бюретки, которые изготовлены так тщательно, что их ошибки не выходят за пределы нескольких сотых долей мл, если подождать с отсчетом около полминуты. ² Несмотря на это, необходимо проверять точность каждой бюретки, употребляемой для научных целей. ³ Это производится легко и быстро с помощью следующих приборов.

К нижнему концу прикрепляется калибровочное приспособление *ab* (рис. 124), которое состоит из пипетки, объемом в 1 или 2 мл (особенно

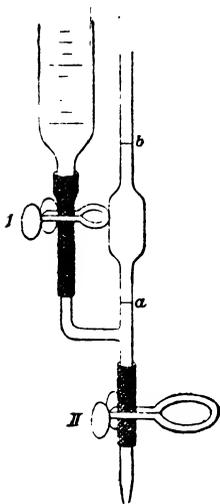


Рис 124.

удобна последняя величина), между метками *a* и *b*, с припаянной к ней боковой трубкой; емкость пипетки между двумя метками, согласно стр. 174, подгоняется к целому числу. Весьма удобно над и под *b* нанести несколько делений, расстояния между которыми соответствуют 1 мм³. Бюретку и все трубки (после тщательного обезжиривания) наполняют водой, не допуская пузырьков; с помощью зажима I доводят в бюретке воду до нулевого деления, а через зажим II—в пипетке до деления *a*, и тогда впускают через зажим I столько воды, чтобы она точно дошла до *b*. Отсчет с бюретки отмечается. Затем выпускают воду через II точно до *a*, через I снова наполняют до *a*, отмечают второй отсчет с бюретки и так далее, пока не достигнут нижнего деления. Отсчеты с бюретки непосредственно указывают места, на которых емкость, отсчитанная от нулевого деления, имеет значение точно 2, 4, 6, 8 . . . мл, и поправка для этих мест состоит из разности между номинальным и отсчитанным значениями. Предположим, были наблюдаемы отсчеты 0; 1,98; 3,97; 5,99; 8,01; 10,04 и т. д., тогда поправки будут следующие: +0,02, +0,03, +0,01, —0,01, —0,04 и т. д. Эти поправки записываются на узкой плоскости плотной бумаги, которая во время работы прикрепляется ря-

¹ На заказ стеклoduвами приготавливаются бюретки, емкостью в 10 мл, с делениями в 0,01 мл. Применение их полезно лишь тогда, когда кран работает очень точно, и когда исследуемая реакция достаточно определена.

² Теперь фабрикуются стеклянные трубки с точным диаметром просвета, отклоняющимся от указанной величины не более, чем на 0,1 мм.

³ Согласно требованиям ВИМС'а бюретки только тогда могут быть снабжены поверочным клеймом, когда их ошибки не превышают следующих величин:

Вместимость более:	—	2	10	30	50	75	100	150	200	мл
Включительно до:		2	10	30	50	75	100	150	200	250 „

Допускаемая погрешность

для полного объема: 0,01 0,02 0,03 0,04 0,06 0,08 0,10 0,12 0,14 мл.

В сосудах и приборах с подразделениями погрешность объема между двумя допускается не более, чем половина допуска для полного объема сосуда, если этот объем меньше половины всего объема. Если же объем между делениями равен половине полного объема, или больше, то погрешность его (объема между делениями) допускается не более, чем погрешность для всего объема сосуда.

дом с бюреткой так, чтобы каждая поправка приходилась против соответственного места шкалы. Каждое отсчитанное с бюретки число снабжается соответствующей ему поправкой непосредственно перед записью. Промежуточные значения просто интерполируются. Для проверки калибровочной пипетки можно взвесить всю вытекшую воду.¹

Тем же путем можно, конечно, с помощью верной калибровочной пипетки приготовить бюретку, свободную от поправок. Для этой цели прикрепляют каучуковым кольцом или проволокой деленную на миллиметры стеклянную полоску делениями внутрь к неделинной бюретке и определяют длины, соответствующие числам, кратным объему калибровочной пипетки. Деления наносятся позднее по правилам, изложенным на стр. 37 и 54.

Для наших целей служат почти исключительно бюретки, емкостью в 20—30 мл³, деленные на десятые доли; сотые интерполируются. Лучший отсчет получается с бюреток, снабженных на задней своей стороне цветной полоской, предложенной Schellbach'ом. При наблюдении в падающем свете они дают картину, изображенную на рис. 125, на котором точка *a*, где полоска резко сужена, дает возможность получить очень удобный и точный отсчет; кроме всего прочего этот способ имеет еще то преимущество, что на него, вследствие оптических условий, параллакс оказывает лишь незначительное влияние.

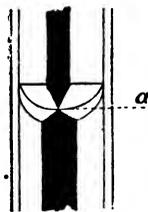


Рис. 125.
Отсчет по
Шеллбаху.

Отсчет по бюреткам из обыкновенного стекла производится лучше всего на фоне матового стекла или кальки, на которых мениск кажется черным на светлом фоне. Применение черно-белого экрана, помещаемого за бюреткой, не рекомендуется, так как положение черного мениска зависит от положения фона.

Чтобы избежать параллакса, намечают на линии зрения какой-нибудь дальний предмет, с которым при отсчете должен приблизительно совпадать мениск. Далее можно на задней стенке бюретки приложить кусок зеркала и визировать так, чтобы зеркальное изображение глаза было на одной высоте с мениском. Наконец, отдаленный предмет можно заменить полоской из картона, на которой нанесены ясно различимые метки на таких же расстояниях, как и миллиметровые деления на бюретке. Такая полоска помещается в некотором отдалении от бюретки на соответствующей высоте, параллельно бюретке на стене, или на одном штативе с бюреткой. Во время визирования мениск должен совпадать с соответствующим местом на картонной полоске. Далее средство для избежания параллакса, принятое ВМС'ом, состоит в том, что удлиняют штрихи делений так, чтобы они занимали по крайней мере половину окружности. Допускаются к клеймению лишь подобные бюретки, или такие, на заднюю сторону которых прикреплена зеркальная полоска.

При непрозрачных жидкостях пользуются не нижней точкой мениска, а только верхним его краем. Установка при этом будет гораздо менее точной.

¹ Если нет других указаний, то отсчет производится через 30'' после вытекания. Для такого объема, величина которого меньше половины общего объема, ошибка не должна превышать половины вышеуказанной величины. Бюретки с ошибками меньше половины допустимой ошибки могут быть снабжены клеймом «верно».

При физико-химических работах почти всегда производится много титрований одного и того же рода, выполнение которых очень облегчается соответствующим устройством титровального приспособления. К горлышку банки подходящей величины приделан медный держатель, в котором вертикально укреплена бюретка (рис. 126). Через одно из отверстий пробки идет до самого дна банки трубка, которая соединяется с бюреткой посредством резиновой трубки с зажимом и тубулуса, припаянного к бюретке ниже последнего деления. Бюретка наверху закрыта пробочкой с отверстием, от которой отходит короткая стеклянная трубка, а от последней свешивается узкая каучуковая трубочка с мундштуком. Насасывая через этот мундштук и открывая один из зажимов, наполняют бюретку до нулевой точки. (Приспособление для автоматической установки нулевой точки показано на рис. 128). Из банки, через второе отверстие в пробке, идет короткий, согнутый под прямым углом капилляр, сообщающийся с наружным воздухом. Испарение настолько незначительно, что даже по прошествии недель и месяцев неизмеримо, однако после каждого долгого перерыва надо выпускать из бюреток от 5 до 10 мл жидкости, чтобы избежать возможного изменения концентрации у выпускного отверстия.

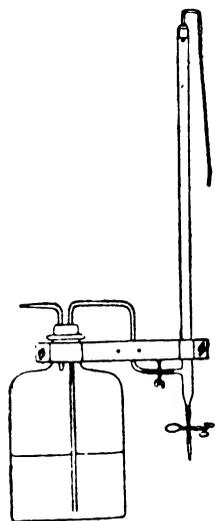


Рис. 126. Запасная склянка для титрования.

Во время перерыва в работе лучше всего держать бюретку наполненными жидкостью выше нулевой черты. Если надо предохранить жидкость от углекислоты воздуха (едкая щелочь, баритовая вода), то запасная банка, а также бюретка должны быть снабжены предохранительной трубкой, в которой между ватными пробками находится натронная известь. Чтобы уменьшить высоту прибора, рациональнее предохранительную трубку над бюреткой перегнуть и направить вниз (рис. 127).

При работах с растворами, как иод или перманганат, которые не должны соприкасаться с каучуком, употребляют бюретки с краном и насадку приделывают выше нулевой черты. Приемная трубка проходит через пробку и кран и открывается в бюретку; на тубулус надевается резиновая трубка для насасывания жидкости. При работе с иодом полезно

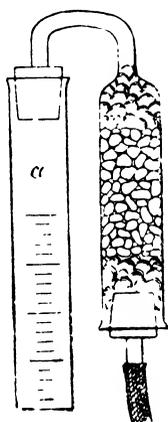


Рис. 127. Предохранитель (от CO_2).

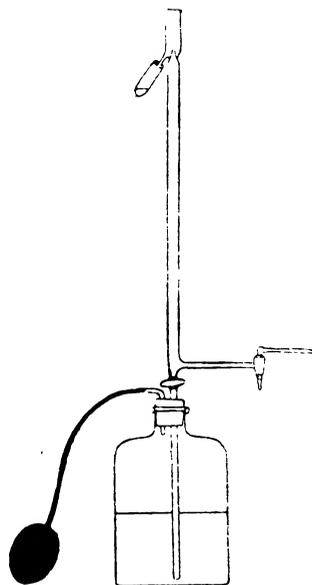


Рис. 128. Склянка для титрования с бюреткой Флейшера.

вставить предохранительную трубку, наполненную крупными кусками животного угля. Вместо того чтобы насасывать в бюретку, можно воздух в запасную банку накачивать резиновым баллоном. Бюретка Fleisch'er'a, изображенная на рис. 128, имеет весьма удобное устройство. Точность титрования очень повышается, если к ручке стеклянного крана приделан рычаг длиной в 8—10 см, как показано на рис. 128.

В некоторых случаях для единичного титрования требуется больше жидкости, чем вмещает бюретка. Чтобы обойти обременительное повторное наполнение и отсчет, употребляют в таких случаях «удлиненные» бюретки, у которых выше нулевого деления присоединена пипетка соответствующей емкости (рис. 129). На верхней части меткой *b* указана вторая нулевая точка. Удобнее всего взять верхнюю часть величиною в 20 мл, если бюретка вмещает 25 мл. Смотря по тому, производятся ли работы в пределах 0—25 или 20—45 мл наполняют бюретку до *a* или до *b*, и этим путем можно без значительного увеличения длины приблизительно удвоить объем.¹

Отмеривание малых объемов возможно при помощи бюреток, часто применяемых в микроанализе,—приблизительно в 3 мм ширины,—с которых можно делать отсчет до 0,001 мл; еще более точные бюретки готовятся из капиллярных трубок. Само собой понятно, что кран должен работать очень точно и должен быть снабжен капиллярным кончиком. Применение таких бюреток ограничено реакциями с очень резким переходом.

Бюретки с приспособлением для быстрого и медленного вытекания — по Luther'у — представляют некоторые преимущества.

Обширное применение и очень большую точность имеет в е с о в а я б ю р е т к а (рис. 130), которую можно рекомендовать для всех случаев, где речь идет не столько об экономии времени, сколько о достижении большей точности. Для взвешивания бюретка подвешивается на проволоке за горлышко к крючку чашки весов. Капельный кран должен быть вполне надежным, острое — узким и длинным. Точность ее может быть использована только при реакции с очень резким переходом; особенно рекомендуется применять эту бюретку для малых количеств жидкости, например, для высоко концентрированных растворов.

Градуированные пипетки. Для многих целей, а именно для быстрых измерений умеренной точности, служат градуированные пипетки, которые, короче, можно считать бюретками с припаянным узким горлышком и узким носиком. Для их изготовления часто берут сломанные бюретки. Удобство отсчета увеличивается полоской Schellbach'a. Особенно выгодны

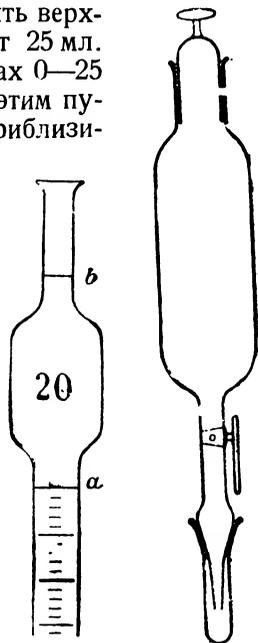


Рис. 129.
Удлиненная
бюретка.

Рис. 130.
Весовая
бюретка.

¹ Бюретки, имеющие форму газовых бюреток Bleier'a, в работе еще удобнее. Ср. Geffcken, Zeitschr. physik. Chem. 49, 260 (1904).

для употребления маленькие измерительные пипетки в 1—2 мл с делениями в 0,01 или 0,02 мл. Продажные пипетки большей частью должны быть заново оттянуты и снабжены достаточно длинным и узким кончиком, так как при обычном способе изготовления они слишком грубы и толсты для точных работ. Обычно употребляемая трубка с очень толстыми стенками обуславливает также заметные ошибки параллакса. Поэтому при частом употреблении таких пипеток лучше изготовлять их самому путем взвешивания и градуировки подходящей трубки, при чем им можно придать соответствующую форму.

Если достаточно длинный носик снабдить краном, то получится пипетка-бюретка (рис. 131), которая может найти самое разнообразное применение.

Пипетки и бюретки для растворов летучих веществ. На рис. 132а изображена пипетка Яковкина.¹ При наполнении жидкость засасывается или же нагнетается в запасный сосуд А. Для опоражнивания открывается двухходовый кран В, при чем верхний, изменившийся вследствие испарения слой остается в запасном сосуде. На рис. 132b изображена другая форма, в которой жидкость выпускается только до нижней метки, так что изменившаяся вследствие испарения порция жидкости остается в запасном сосуде А. Первая пипетка работает надежнее.

При работе с бюретками хорошо пригнанные поплавки (с кольцеобразной меткой), благодаря уменьшению поверхности и удлинению диффузионного слоя, значительно уменьшают испарение. Перед отсчетом надо бюретку встряхивать. Несмотря на все это, установка не очень точна. Как пипетки, так и бюретки лучше наполнять не насасыванием, а нагнетанием (см. рис. 128).

Мерные колбы и цилиндры. Мерные колбы большей частью употребляются для приготовления растворов определенного объема. Они вмещают определенный объем до метки вокруг горла и перед употреблением должны быть проверены взвешиванием.² Обычно они достаточно точны, т. е. получающаяся ошибка менее 0,5‰.

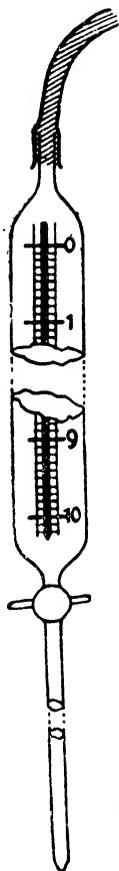


Рис. 131. Пипетка-бюретка.

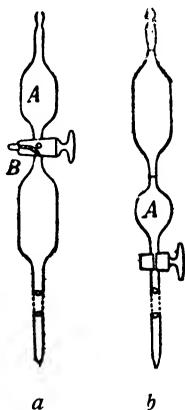


Рис. 132. Пипетка Яковкина.

¹ Яковкин, Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 629 (1899).

² Ошибка, допускаемая ВМС'ом, равна приблизительно $\frac{1,3}{4 \sqrt{V_{мл}}} \text{ promille}$

номинальной емкости при вливании и в два раза больше — при выливании. Если ошибка меньше половины допущенной величины, то колба может быть снабжена клеймом „верно“. Максимальный диаметр горлышка равен в миллиметрах приблизительно $2 \sqrt{V_{мл}}$.

Для научных целей мерные колбы должны употребляться на вливание и ни в коем случае не на выливание. Если надо измерить определенный объем данной жидкости, а колба не высохла, то предварительно ее дважды прополаскивают этой жидкостью. То же самое относится и к пипеткам.

Цилиндры служат для тех же целей, как и мерные колбы. Вследствие значительной неточности отсчета по широкой поверхности — ими можно пользоваться не как измерительными приборами, а только для грубых определений, при которых ошибка до нескольких процентов не имеет значения.

Плотность или удельный вес. Плотностью, как указано на стр. 169, называется отношение массы вещества к занимаемому им объему, удельным весом — отношение веса тела к объему. В одной точке земной поверхности обе величины строго пропорциональны друг другу. Так как кроме того единица массы почти совпадает с единицей объема (1 г воды при 4° = 1 мл воды, см. стр. 171), то плотность и удельный вес, отнесенные к воде, практически равны и по численному значению. Но никогда не нужно упускать из вида, что они различны в физическом смысле. Отношение между объемом и массой, — которое, в зависимости от того, отнесен ли первый к единице второй, или наоборот, будет называться удельным объемом или плотностью, — требует для его нахождения определения двух величин, массы и объема. Определение отношения может быть произведено трояко: или определяют массу известного объема, или определяют объем известной массы, или, наконец, на произвольном образце определяют и массу и объем. Дальнейшие принципы подразделения определяются агрегатным состоянием измеряемого объекта и требуют различных методов в зависимости от того, имеем ли мы дело с твердым, жидким или газообразным телом. Проще всего и точнее всего определяются нужные величины для жидкостей. Самым легким и точным является измерение жидкостей.



Рис. 133. Ареометр.

Для быстрого приблизительного определения с точностью до 1% служит ареометр,¹ — поплавков, наполненный дробью или ртутью, с узким отростком, на котором нанесены деления (рис. 133). То деление шкалы, до которого ареометр свободно погружается, непосредственно показывает удельный вес. Влияние оказывают температура и поверхностное натяжение жидкости. Смотря по степени желаемой точности, применяется поплавок с большими, грубыми интервалами или набор из 5—7 отдельных поплавков.

В практике употребляются ареометры, разделенные не согласно удельному весу, а на применяемые в технике искусственные интервалы. Самые известные из них — это градусные шкалы Baumé и Twaddell'я. Если d есть обычная плотность, то она соответствует

$$B = 144,3 \frac{d-1}{d} \text{ градусам по Baumé}$$

$$T = \frac{d-1}{0,005} \text{ градусам по Twaddell'ю}$$

или

$$d = \frac{144,3}{144,3 - B} = 1 + 0,005T.$$

¹ Для более точного отсчета надо внести поправку на поднятие жидкости в силу капиллярности, которое различно у разных веществ. Подробнее у Domke и Reimerdes, Handbuch d. Aräometrie.

Гидростатический метод. Общеизвестный способ, основанный на измерении высот двух сообщающихся столбов двух жидкостей, допускает очень быстрое определение. Отношение высот обратно отношению плотностей, так что одна из последних должна быть известна.¹

Пикнометры. Если известен вес жидкости, наполняющей пространство известной величины, то отсюда можно вычислить искомую плотность. Известное пространство образуется внутренним объемом сосуда, который обычно называется пикнометром. Простейший пикнометр имеет вид мерной колбы 20—100 мл емкости, которую взвешивают сначала пустую, а затем наполненную жидкостью. Суживая горлышко, можно повысить точность, однако тогда становится менее удоб-

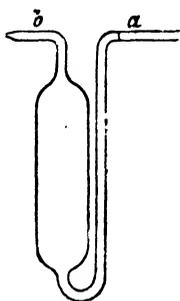


Рис. 134.
Оствальдовский пикнометр.

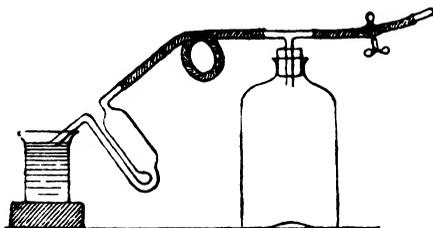


Рис. 135. Наполнение пикнометра.

ным наполнение и опорожнение, так как тогда для наполнения приходится пользоваться узкими трубками. Пикнометр с узким горлышком наполняют попеременным откачиванием и присоединением к резервуару с жидкостью. Для этой цели горлышко пикнометра соединяют с Т-образной трубкой, колена которой, снабженные кранами, соединены одно с воздушным (или водяным) насосом, другое — с сосудом, содержащим жидкость.

Если горлышко снабжено делениями, то можно определить плотность при различных температурах с одним и тем же наполнением; получается так называемый дилатометр, о котором все необходимое будет сказано ниже.

Чтобы наполнить жидкостью пустое пространство при определенной температуре, наполняют пикнометр почти до метки и оставляют в бане желаемой температуры. Время от времени взбалтывают; таким образом в 10—20 минут достигают температурного равновесия. Тогда пикнометр наполняется до метки. Не надо забывать перед взвешиванием высушивать пробки и внутренние стенки горлышка выше уровня жидкости.

Можно получить легко наполняемый и очень точный пикнометр, если горлышку и носику пипетки придать соответствующую форму. Получается оствальдовское² видоизменение так назыв. пикнометра Sprengel'я (рис. 134). Наполнение производится насасыванием — указанным на рис. 135 способом. Необходимое разрежение легко устанавливается по-

¹ О видоизменении этого принципа ср. Wiedbrauck, Zeitschr. anorg. Chem. 122, 167 (1922).

² Journ. f. prakt. Chem. 16, 386 (1877). Прежняя Шпренгелевская форма пикнометра, но изготовленная из кварца, оказалась очень удобной (по сообщению проф. W. A. B o t h) вследствие практически неизменяющегося от температуры объема.

средством литровой бутылки, в горло которой вставлена Т-образная трубка; с одной стороны к ней присоединяется длинная узкая резиновая трубка, соединенная в свою очередь с *b*, с другой стороны — короткая резиновая трубка с зажимом. Достаточно однократного отсасывания, чтобы получить разрежение для быстрого наполнения многих пикнометров.

Наполненный пикнометр почти целиком погружается в баню и таким образом доводится до желательной температуры; при этом устанавливают мениск на метке *a*. Если мениск устанавливается дальше метки *a*, то к капиллярному вытянутому острию *b* прикладывают пропускную бумагу (местом отрыва или же кончиком скатанной трубочки); если же в пикнометре жидкости недостаточно, то прикасаются к *b* каплей жидкости, висящей на стеклянной палочке.

Если пикнометр взвешивается сначала пустой, во второй раз наполненный водой известной температуры, в третий раз наполненный измеряемой жидкостью при той же температуре, то, чтобы вычислить плотность жидкости и именно при той температуре, при которой пикнометр был установлен до метки, надо принять во внимание необходимые данные, указанные на стр. 171 и 172.

Смотря по той точности, к которой мы стремимся, приборы делаются большего или меньшего объема; для очень точных измерений можно их доводить до 30 мл, при требовании средней точности ($\pm 0,0001$) — понижать их размеры до 5 мл. Предел увеличению точности устанавливается не столько ошибками взвешивания, сколько колебаниями температуры: ¹ если бы можно было их устранить, то точность пикнометров, емкостью в 200 г, можно было бы довести до $\pm 0,0002\%$; однако такая точность благодаря другим источникам ошибок оказалась бы иллюзорной. ²

Сосуды пикнометров, устроенные по принципу пипеток, имеют перед колбочками преимущества легкого наполнения, опорожнения и чистки. Для последней цели, после отсасывания или выдувания жидкости (которое всегда должно производиться через более широкую часть *a*), несколько раз прополаскивают пикнометр водой и нагревают; двигая его все время высоко над пламенем, в то же время пропускают через него сильную струю воздуха; таким образом высыхание происходит в несколько минут.

При очень точных определениях надо принимать во внимание то обстоятельство, что стекло, расширившееся под влиянием температуры, не сразу по охлаждению принимает свой первоначальный объем. ³ Так как для быстрого высушивания нельзя обойтись без подогревания, то надо принять за правило предпринимать это нагревание задолго до употребления (смотря по обстоятельствам — за несколько дней; ср. сказанное на стр. 79). Таким образом, принципиально во всех случаях нагревания лучше избегать; чистку и высушивание пикнометра можно производить,

¹ Это относится главным образом к таким формам пикнометров, которые не могут быть помещены в термостат.

² Точность, меньше чем до 0,001%, требует приведения веса к пустоте.

³ С течением времени каждый стеклянный сосуд изменяет свой объем и по большей части именно в сторону его уменьшения. В то время как при работах с пипетками в общем этим явлением можно пренебречь, при точных пикнометрах оно недопустимо, так как ошибка может достигнуть относительной величины в 10^{-5} . Ср. Schloesser, Chem. Zeitg. 33, 1105 (1909).

применяя воду, спирт и эфир и пропуская струю воздуха для очень быстрого испарения их. Однако при этом надо быть очень осторожным, так как несвеже перегнанный эфир при испарении оставляет трудно обнаруживаемые осадки.

Если температура опыта ниже комнатной, то необходимо избегать выступления жидкости после удаления сосуда из ванны. Для этого можно использовать пикнометр, изображенный на рис. 136. Прибор наполняется при помощи надетого сифона, *a* со стороны *b*, после чего он закрывается колпачками *e* у *b* и *c*. Метки расположены при *d* и должны давать некоторый простор в установке, так как уровень в них трудно установить на определенной метке, как в обычных пикнометрах. ¹

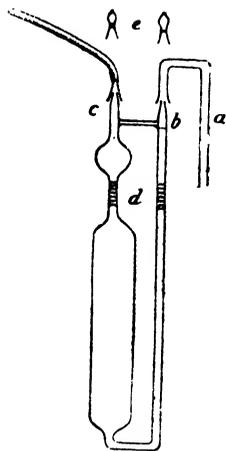


Рис. 136. Пикнометр с расширенной частью.

Взвешивание стеклянных сосудов. Стекло представляет собою материал, заметно меняющий вес в зависимости от предыдущей обработки. Объясняется это тем, что поверхность его покрыта слоем адсорбированной, имеющей чрезвычайно малую упругость паров воды, которая при повышении температуры испаряется; в зависимости от того, взвешивают ли стекло с этим слоем или без него, получают различные значения веса.

Совпадающие значения веса получают в том случае, если до взвешивания с *м а ч и в а ю т* стекло водой и вытирают мягкой полотняной тряпкой или японской бумагой; таким образом производят взвешивание при максимальной влажности стекла. Только в тех случаях, когда этот способ неприменим, следует от него отказываться. Так как стекло обычно служит материалом сосуда для взвешивания того или иного вещества, вес которого определяется как разность весов наполненного и пустого сосудов, то следует оба взвешивания производить после совершенно одинаковой предварительной обработки стекла. Чем лучше, то есть чем тверже и химически устойчивее стекло, тем тоньше и постояннее при прочих равных условиях водяная пленка.

Определение плотности помощью пипетки. Очень быстрые определения, в особенности для водных растворов, можно производить с точностью до 10/1000 помощью обычной пипетки емкостью 10 мл или меньше, выпуская содержимое ее в тарированный весовой стаканчик и определяя приращение веса повторным взвешиванием.

Гидростатические весы. Можно также взвешивать всегда определенный объем жидкости, погружая в жидкость тело определенного объема, или укрепляя тело на весах и определяя потерю его веса в жидкости, или уравнивая жидкость на весах и определяя приращение веса после погружения тела в жидкость. Последний способ, по многим

¹ Ср. подобную же форму у Riedel'я, Z. physikal. Ch. 56, 245 (1906); далее Leimbach, J. pr. Ch. (2), 66, 475 (1903); Fajans и Lambert Z. anorg. Ch. 95, 300 (1916); Klason и Norlin, рефер. Chem. Ztribl. II, 1481, 1906; J. Freund, Z. physikal. Ch. 66, 569 (1909).

причинам, наименее целесообразен и поэтому менее употребителен: на деле он применяется лишь в исключительных случаях.

Между тем и первый способ в общем и менее точен и менее удобен, чем работа с пикнометром по Sprengel'ю, в особенности вследствие того недостатка, что всякие вихревые движения в жидкости во время взвешивания служат источником ошибок, величину которых определить невозможно, так как почти невозможно добиться равномерности температуры во всех точках жидкости. При благоприятных условиях, однако, этот способ дает очень точные результаты.¹

В специальном выполнении по F. Mohr'у этот способ очень удобен для приблизительных определений (до трех значащих цифр). Если разделить одно плечо применяемых для этой цели весов на десять равных частей и изготовить рейтеры, вес которых равен соответственно потере в весе поплавок в воде, одной десятой и одной сотой части этой потери, — то можно определить удельный вес непосредственным отсчетом.² (Поплавок представляет собою очень короткий термометр, подвешенный на тонкой платинированной³ платиновой проволоке, сохраняемой в спирте до употребления).

Для приведения весов в равновесии при погруженном в воду поплавке — на крючок, несущий поплавок, необходимо подвесить груз, равный весу вытесненной поплавком воды. Вторую одинаковую гирию в форме рейтера необходимо передвигать вдоль коромысла до тех пор, пока не наступит равновесие (при погружении поплавок в испытываемую жидкость). Так необходимо поступать при определении удельного веса жидкостей тяжелее воды; при жидкостях легче воды необходимо груз над поплавком предварительно снять.

Для более точной ориентировки положения рейтера на коромысле имеются насечки, делящие длину ее на десять равных частей, при чем рейтер, равный единице, надевается на насечку, соответствующую равновесию с недостатком. Таким же образом поступают с рейтером в одну десятую, а рейтер в одну сотую располагают между насечками так, чтобы получилось равновесие. Если теперь записать порядковые от средней оси номера насечек, в которых находятся рейтеры, придерживаясь их порядкового веса, в виде десятичной дроби, при чем целое число будет 1 или 0, в зависимости от того, висит или не висит над поплавком уравнивающий груз, то написанное число дает искомый удельный вес, в чем легко убедиться, если вспомнить закон рычага первого рода.

Очень удачно реконструировал весы Mohr'a Reimann, который поместил между коромыслом и поплавком весовую чашку, а объем поплавок сделал равным точно 1 или 10 мл. Это достигается тем, что к поплавку припаивается массивный стеклянный отросток, который сошлифовывается до тех пор, пока потеря в весе в воде не достигнет точно 1 или 0. Это устройство обладает тем преимуществом, что дает возможность пользоваться обычным разновесом, при чем наложенный груз после отделения первой значащей цифры запятой прямо указывает удельный вес. Весы двухосны; деления на коромысле отсутствуют.

¹ См. Kohrausch, Wied. Ann. 56, 185 (1895).

² Сконструированная Westphal'ем форма весов Mohr'a снабжена только двумя осями; весы находятся в равновесии, когда поплавок висит в воздухе.

³ См. «Электропроводность».

Этот же принцип применен Е. Brunner'ом ¹ к расплавленным солям.

Погруженный поплавок. В непосредственной связи с описанным способом находится необычайно чувствительный метод обнаружения степени разбавления жидкости или изменения ее удельного веса от других причин.

Если в жидкости плавают погруженное тело примерно того же удельного веса, что и жидкость, — удобнее всего в форме полого шара с припаянным массивным стеклянным стержнем, — то достаточно малейших изменений плотности, чтобы стало заметным поднятие или погружение поплавка.

Для того, чтобы дать понятие о точности данного способа, достаточно указать, что при 18° изменение температуры на 0,03° вызывает уже заметное движение поплавка объемом в 2—3 мл. Это соответствует примерно 5 единицам шестого десятичного знака, при чем при некоторой тщательности можно добиться точности до 1 или 2 единиц того же порядка. ²

Если изготовить набор таких поплавков, удельный вес которых уменьшается по возможности равномерно, то можно очень точно и быстро интерполировать удельный вес, так как часть поплавков быстро тонет, часть плавает, а один из них остается висеть в любой точке жидкости или очень медленно погружается. ³

Специальное применение этого принципа к измерению удельного веса тяжелых жидкостей (уд. в. 2,24—3,55) предложил Linck в виде набора стеклянных кубиков. ⁴

Твердые тела. Измерение объема тел на основании их формы редко бывает возможным, именно только тогда, когда эта последняя вполне определена геометрически и дает возможность произвести достаточное количество обмеров. Это возможно для шаров, цилиндров, конусов и призматических тел. Необходимые измерения сводятся здесь к промеру длин, о котором говорилось уже ранее (гл. 2). Простейшим, но не очень точным способом является измерение объема непосредственно в градуированном сосуде. В последний, например, в запянный снизу кусок сломанной бюретки, наливают сначала жидкость и отсчитывают положение ее мениска, затем вносят в жидкость твердое тело, тщательно избегая образования пузырьков, и отсчитывают новое положение мениска; разность дает искомый объем.

Точность этого способа определяется тем условием, что объем при данных обстоятельствах можно отсчитать с погрешностью в 0,02 мл; если вытеснен объем в 1 мл, то определение можно произвести с точностью до 2%; итак, относительная ошибка в % обратно пропорциональна вытесненному объему.

Точность способа можно значительно повысить, пользуясь изображенным на рис. 137 простым прибором. К пробирке *R* при *a* припаявают

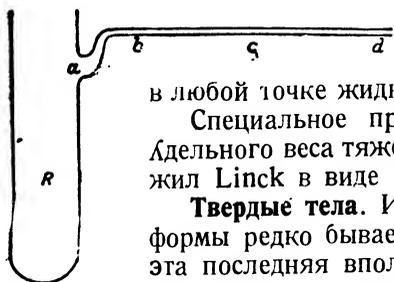


Рис. 137. Разностный пикнометр.

¹ Z. anorg. Ch. 38, 350 (1904), дальнейшие усовершенствования для расплавленных металлов — F. Sauegwald, см. его Lehrbuch der Metallkunde (1929), изд. J. Springer.

² Для дифференциальных определений еще более уточнил этот способ G. Mie (Boltzmann-Festschr. стр. 326 (1904).

³ Cp. Hein, Z. physikal. Ch. 86, 385 (1914).

⁴ Ctrbl. Mineral. 508, 1912.

капиллярную трубку по возможности постоянного диаметра, или разделенную на миллиметры, или снабженную зеркальной шкалой. Устанавливают прибор так, чтобы капилляр был направлен немного вверх и наполняют его до b подходящей жидкостью с малой упругостью паров и хорошо смачивающей стенки, например, ксилолом или водой с жидким стеклом. Затем осторожно вводят предварительно взвешенный предмет; 1 мениск перемещается в точку c . Далее из пипетки приливают известный объем v жидкости. Если после этого мениск передвинулся в d , то объем предмета будет равен $v \cdot \frac{bc}{cd}$. Диаметр R подбирают в зависимости от величины объекта: чувствительность тогда будет зависеть от диаметра капилляра и лишь в незначительной степени—от наклона его. Следует следить за равенством температур жидкости, пипетки и объекта и за устранением пузырьков. Определение продолжается несколько минут и без труда делается с точностью до 1%.

Вместо измерения вытесненного объема можно его взвешивать. Взвешивают сухое вещество в пикнометре в виде флакона, наполняют последний до метки жидкостью известного уд. веса, не растворяющей этого вещества, и снова взвешивают. Если известен вес пустого пикнометра и его объем, то простым вычислением определяется объем сухого вещества. Абсолютная точность зависит от точности установки на метку, относительная же погрешность в % и при этом способе обратно пропорциональна объему тела. Основным преимуществом этого способа нужно считать то, что все воздушные пузырьки можно полностью удалить откачиванием или кипячением. ²

Если нужно измерить объем больших кусков твердого тела, то пользуются изображенным на рис. 138 пикнометром. Если горлышко не очень тонкостенное, благодаря чему шлиф может быть изготовлен тщательно, и пробка не слишком цилиндрична, то объем до устья отверстия в последней может быть определен с точностью до $\pm 0,001$ мл.

В качестве жидкости наименее пригодна вода, так как она плохо смачивает стенки и растворяет многие вещества; в таких случаях иногда можно применять насыщенный раствор исследуемого вещества. ³ В большинстве случаев применяются летучие углеводороды, бензол или, лучше, технический толуол, а также не очень летучий петролейный эфир; эти вещества прекрасно смачивают стенки и испарением их легко удалить с испытуемого тела.

Предпочтительнее, однако, косвенное определение объема вытесненной жидкости, по принципу Архимеда, из потери в весе погруженного тела (см. также выше, стр. 238).



Рис. 138. Пикнометр в виде флакона.

¹ Если поместить прибор на чашку весов, то взвешивание можно соединить с определением объема.

² О конденсации воздуха и воды на порошках см. Turner, Phil. Trans. 133, 523 (1833); Marignac, Oeuvr. 1, 95; Stas, Oeuvr. 1, 477; Guye и Zachariades, C. r. 149, 1122 (1909); Guye и Moles, J. Chim. phys. 15, 360 (1917); Scott, Pr. Chem. Soc. 25, 286 (1909); Richards и Baxter, J. Am. Chem. Soc. 32, 507 (1910); см. также Freundlich, Kapillar-chemie, 3 изд. (имеется русский перевод).

³ О пригодном для данной цели способе см. Andrae, Z. physikal. Ch. 82, 109 (1913).

Этот способ гидростатического вытеснения может быть применен как к отдельным кускам, которые можно не измельчать (как, например, кристаллам), так и к маленьким обломкам и порошкам. В первом случае объект взвешивается сначала в воздухе, затем в воде, будучи подвешен на тонкой платиновой проволоке, гальванически покрытой платиновой чернью по способу Lummer'a¹ и Kurlbaum'a² и прокаленной. Для второго взвешивания лучше всего сначала привести в равновесие весы с платиновой проволокой, подвешенной на коромысле, так, чтобы глубина ее погружения в воду была такой же, какова она будет при определении; таким образом легче исключается ошибка взвешивания, происходящая вследствие капиллярного притяжения.

Взвешивание при этих обстоятельствах обычно менее точно, чем в том случае, когда коромысло свободно колеблется; возможная ошибка не превышает 1 мг. Можно заранее вычислить ожидаемую точность с возможной ошибкой в 0,001 мл. Таким образом относительная погрешность в % обратно пропорциональна объему погруженного тела.

Если имеют дело с маленькими кусочками или с порошком, то под водой тарируют подвешенный на платиновой проволоке подходящий сосуд, лучше всего—маленький платиновый тигель, вносят в него исследуемое тело и повторяют взвешивание под водой. В этом случае целесообразнее определять вес тела позднее, а именно, вынув тигель с содержимым из воды и удалив воду выпариванием, произвести необходимое взвешивание.

При работе с кусочками и порошками нужно обращать особое внимание на удаление приставших пузырьков воздуха. Если это допустимо по свойствам вещества, то очень удобно удалять воздух кипячением под уменьшенным давлением или вытеснением паром другого вещества, который в свою очередь легче может быть удален при помощи откачивания. Для солей Berkeley² с успехом применял тетрахлорметан.

При определении удельного веса твердых тел особое внимание нужно обращать на определенность их состава. В большинстве случаев приходится иметь дело с кристаллическими веществами—естественными или искусственными. Но кристаллы в момент кристаллизации обычно захватывают маточный рассол, образуют пустоты и т. д., так что получение достаточно однородного материала сопряжено со значительными трудностями. На грубые ошибки, во много раз превышающие погрешности от других причин, вызываемые этим свойством кристаллов, особенно определено указал Retgers;³ ознакомление с материалами, тщательно и с большой полнотой собранными F. W. Clarke'ом,⁴ показывает с очевидностью, как невероятно велики различия даже у веществ, обычно обозначаемых «чистыми» солями; нередко различия на 3—5%, при чем эти различия целиком относятся за счет плохого качества образцов испытуемых веществ.

Волюмометр—служит для определения количества газа, обычно—воздуха, вытесненного веществом неизвестного объема. Преимущество этого прибора заключается в удобстве и скорости работы; если прибор

¹ См. дальше гл. «Электропроводность». Хорошо также обработать проволоку амилукусным эфиром или сходной жидкостью с малым поверхностным натяжением и незначительной растворимостью в воде.

² Ann. Physik. Beibl. 31, 395 (1907).

³ Z. physik. Ch. 3, 289 (1889).

⁴ Constants of Nature I (1888).

приспособлен для переменных давлений, то можно производить ряд независимых друг от друга определений при разных давлениях и, беря среднее из всех определений, повысить точность результата. Основным недостатком прибора является возможность конденсации газа на твердых и в особенности на пористых веществах, что может привести к преувеличенным значениям плотности. Конструкция его описана у Kohlrausch'a *Prakt. Physik*; Müller'a-Pouillet, *Physik*; Frick-Lehmann, *Physikalische Technik*.

Способ «взвеси». Для наших целей наиболее подходящим способом определения плотности твердых тел является впервые предложенный Davu «способ взвеси». Он основан на том, что твердое тело «взвешивается» в жидкости того же удельного веса, составленной смешением двух жидкостей, одной—легче, другой—тяжелее исследуемого тела. Это «взвешивание» и служит признаком равенства удельных весов тела и жидкости. Плотность жидкости определяется затем по одному из вышеуказанных способов, проще всего—помощью пипетки.

К сожалению, этот замечательный способ применим не всегда, так как не существует жидкостей достаточно высокого удельного веса.¹

Наиболее подходящей жидкостью до сих пор считают иодистый метилен² (предложенный V. Goldschmidt'ом), удельный вес которого можно снизить с 3,3 до 0,9 разбавлением бензолом или, лучше, толуолом или ксилолом. Вещества, которые разлагаются или растворяются в этой жидкости, как, например, органические, можно исследовать в водных растворах иодистых ртути и калия или бария (удельный вес до 3,5). Так как органические вещества редко отличаются высоким удельным весом, то никогда не приходится доходить до предела применимости метода. При работе нужно внимательно следить за удалением воздушных пузырьков.

Опыт производится следующим образом: в подходящий сосуд (небольшой цилиндр с пробкой) насыпают исследуемое вещество в виде грубого порошка, наливают подобранной на глаз смесью иодистого метилена и толуола и затем, в зависимости от того, остается ли порошок на дне или всплывает кверху, прибавляют ту или другую жидкость сначала большими, затем все меньшими порциями, пока не будет получена «взвесь». В виду необычайной чувствительности этой реакции почти никогда не удается получить абсолютную «взвесь», так как даже неизбежные температурные колебания в жидкости влияют на обращение движения. Поэтому удовлетворяются очень медленными движениями вниз и вверх, или концом реакции считают момент, когда некоторые отдельные частицы тонут в то время, как большинство остальных медленно всплывает. Рекомендуется помещать цилиндр в сосуд Weinhold'a с водой и термометром.

Наконец можно использовать эти небольшие колебания температуры для того, чтобы вызвать малые изменения плотности жидкости; этим спо-

¹ Тела большого удельного веса могут быть приведены в состояние «взвеси» помощью пустотелого стеклянного шарика. Sommerfeld, *Contrib. Mineral.* 482 (1910). Меры предосторожности указаны у Retgers, *Z. physikal. Ch.* 4, 189 (1889).

² Дешевле и постояннее, но с меньшим удельным весом — четырехбромистый ацетилен: Muthmann, *Z. physikal. Ch.* 29, 176 (1889). О комбинации жидкостей плотностью до 3,7 — см. Retgers, там же 11, 323 (1893); Kahlbaum, Roth и Siedler, *Z. anorg. Ch.* 29, 209 (1902); Merwin, *Am. J. Sci.* 32, 425 (1911) и особенно Landolt-Börnstein, *Phys. Chem. Tabellen* 5 изд., 368, до $d = 5,3$.

собом можно достигнуть тех же результатов, что и при изменении состава, если только коэффициенты расширения вещества и жидкости значительно различаются друг от друга. ¹

Retgers выяснил все подробности этого способа; в частности он установил, что почти во всех случаях без исключения чистейшими являются именно тяжелейшие частицы, т. е. те, которые всплывают последними. Уменьшение удельного веса вызывается обычными недостатками кристаллов, включениями маточного рассола и пустотами, так как маточные рассолы всегда легче вещества кристалла; увеличение удельного веса ничем объяснить нельзя, если кристаллы химически чисты. Поэтому не следует обращать внимания на первоначально всплывающие частицы, учитывая лишь поведение наиболее тяжелых.

Газы и пары. Общие данные об удельном их весе и объеме. Понятие о плотности и удельном весе газа ² частью определяется иначе, чем для твердых и газообразных тел. Абсолютная плотность обозначает величину, подходящую под прежнее определение: это—масса газа, содержащегося в единице объема, где масса выражена в граммах, а объем в миллилитрах. Но так как объем газа сильно изменяется с изменением температуры и давления, то должно быть учтено какое-то нормальное состояние газа, при котором этот объем определяется. В качестве нормальной температуры принят 0°—температура таяния льда. В качестве нормального давления принято давление 76 см ртутного столба (при 0° на уровне моря и на географической широте 45°), которое, однако, не отличается большой строгостью определения; ³ теоретически целесообразнее было бы применять давление 1 000 000 дин на квадратный сантиметр, что приблизительно соответствует 75 см ртутного столба. ⁴

При нормальных условиях (при 0° и 76 см давления ртути) 1 мл воздуха весит 0,001293 г, 1 мл кислорода—0,0014289 г, а 1 г любого газа с молекулярным весом M весит

$$\frac{M}{32} \times 0,0014289 = 0,000044653 M^5$$

Это число необходимо, когда нужно определить вес известного газа, зная его объем; сначала при помощи равенства

$$p_0 v_0 = \frac{pv}{1 + 0,003662t} \quad v_0 = \frac{pv}{76(1 + 0,003662t)}$$

измеренный при давлении p (в см ртути) объем газа v приводится к 0° и 76 см ртути, а полученная величина множится на вышеприведенный коэффициент.

Наряду с этой абсолютной плотностью введено другое понятие о плотности газов и паров, определяющее отношение весов объема газов и паров к равному объему атмосферного воздуха (при одинаковом давлении и тем-

¹ См. Riesenfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 4072 (1905).

² Ostwald, Grundriss der allgem. Chem. 6 изд., стр. 26 и сл.

³ Так как вес столба ртути высотой 76 см и площадью 1 см² изменяется с географической широтой и высотой над уровнем моря, то нужно при точных измерениях вводить соответствующую поправку. Ср. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 1, 165.

⁴ Ср. гл. 7.

⁵ В идеальном состоянии 1 мл кислорода весил бы 0,0014278 г.

пературе). Это отношение, вследствие одинакового влияния давления и температуры на газы независимое от их (общего) значения, служит очень удобным выражением соотношения объема и массы.

Вместо воздуха можно применять любой другой газ. Для химических целей применяется воображаемый газ, в тридцать два раза легче кислорода. Так как относительные плотности пропорциональны молярным весам, то, очевидно, выгодно выразить их числами, равными молярному весу; но молярный вес кислорода равен 32. Один мл этого воображаемого газа весил бы при 0° и 76 см 0,000044619 г. Если вес действительного газа равен g , а его приведенный объем — v_0 , то молярный вес M равен

$$M = \frac{g}{0,000044619v_0} = 22414 \frac{g}{v_0}.$$

Объем 32 г кислорода в идеальных условиях равен 22414 мл.

Тот же объем занимает грамм-молекула или моль любого идеального газа при 0° и 76 см давления. При температуре t этот общий молярный объем при том же давлении равен

$$V = 22414 (1 + 0,003662 t) \text{ мл.}$$

Определение плотности газов. Плотность вещества, вполне газообразного при комнатной температуре, определяется как результат взвешивания известного объема. Для получения определенных объемов служат стеклянные колбы, снабженные маленьким, но хорошо притертым краном. Их объем (включая и отверстие в пробке крана) определяется взвешиванием с водой или ртутью (наполн. при помощи вакуума, см. стр. 182); при измерениях средней точности ($\pm 2\%$) объем может быть небольшим—3—10 мл.

Колбочку взвешивают сначала откачанной до возможно высокого вакуума, затем наполненной испытуемым газом. Разность дает вес газа. Разделив на вместимости, получим плотность. Если давление и температура газа в момент закрытия крана были известны, то мы имеем все данные для вычисления плотности при нормальных условиях. Для уничтожения разницы от потери веса в воздухе, в качестве тары применяют запаянную колбочку, объем которой по возможности равен объему измерительной, и поверхность которой обрабатывается каждый раз точно так же, как и этой последней.

Для откачивания применяют высоковакуумный насос (см. стр. 198), немного нагревая при этом колбу и оставляя ее под насосом в течение нескольких часов, так как последние остатки воздуха удаляются с трудом.

При взвешивании откачанной колбы может произойти изменение объема вследствие повышения внешнего давления на стенки, что вызовет изменение в весе вытесненного воздуха. При легких газах (водороде) ошибка вследствие сжатия колбы может достигнуть 1%.¹ О применении микровесов для этих взвешиваний см. Aston.²

¹ Детали, см. Rayleigh, Pr. Roy. Soc. 55, 340 (1899); Morley, Z. physikal. Ch. 20, 68, 242, 417 (1896); Travers.-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen (1905); Perman и Davies, Pr. Roy. Soc. A. 78 (1906); Guye, Mém. Soc. Physique Genève 35, 547 (1908); Scheuer, J. Chim. physique, 8, 289 (1910) и определения атомных весов газов R. W. H. Gray, Ph. A. Guye, E. Moles и др.; последние в J. Chim. phys.; см. также Berichte der Deutschen Atomgewichtskommission; далее M. Beckers, J. Am. Chem. Soc. 51, 2042 (1929).

² Pr. Roy. Soc. A. 89, 439 (1914).

Наоборот, пустотелый стеклянный шар может служить как поплавок в газе для определения плотности по весу вытесненного газа. Такой газовый бароскоп пригоден в особенности для определения изменений плотности. В технике применяются построенные на этом принципе газовые весы Lux'a; очень чувствительный, целиком из стекла построенный прибор предложил Gray.¹

Недавно этот прибор переконструирован A. Stock'ом,² придавшим ему удобную и относительно простую форму (качающиеся весы). Коромысло покоится, как и у обыкновенных весов, на подушках, но не на призме, а на двух тонких остриях; коромысло заключено в стеклянную трубку, снабжено пустотелым шаром с одной стороны и массивным противовесом с острием для наблюдения отклонений—с другой. Находящийся внутри термометр служит для наблюдения температуры; давление газа измеряется вне прибора, вытеснение воздуха—измерением колебаний; в новых моделях оно компенсируется электромагнитом,³ так что результат выражается в потребной силе тока. Градуировку производят газом известной плотности. Имея несколько мл газа, можно получить результат с точностью до 1%. Прецизионная модель, изготовленная из кварца, дает точность до 0,01%. Чувствительность мало зависит от давления, но температура, во избежание движения газа, должна поддерживаться во все время опыта постоянной; для этой цели прибор нужно поместить в термостат.

Этими весами можно также анализировать смеси газов, конденсируя последовательно все компоненты кроме одного в порядке упругости их паров и исследуя каждый отдельно.

Иногда приходится поддерживать под постоянным давлением, для измерения количества газа, пространство, в котором длительно выделяется газ. Для этой цели пригоден маностат по Brönsted'у и Pedersen'у (рис. 139).⁴

Главный резервуар присоединен к трубке *B*, которая в свою очередь соединена с газовой бюреткой *E*. Параллельно к этой последней присоединен регулировочный механизм *C*. Как только избыточное давление приведет в действие электрический контакт в *C* (справа), в *J* начинает работать насос, который откачивает воздух до замыкания контакта. Величину постоянного давления можно менять или передвигая верхний контакт в *C*, или создавая вакуум или избыточное давление через *N*.

Работа с газами. Струи воздуха. Струю атмосферного воздуха любой продолжительности—для сушки, для определения упругости паров и т. п.,—можно получить посредством электролитического добывания гремучего газа (гл. 18), а также, хотя и менее удобно, с помощью изображенного на рис. 140 прибора (Kekulé). Через узкую трубку *B* пропускается вода с такой скоростью, чтобы она падала отдельными каплями; к нижнему концу насоса *A* присоединяется возможно длинная и узкая всасывающая труба *F*, куда стекают водяные капли, увлекая за собою

¹ Рефер. Z. Instr. 27, 59 (1907); см. также Jaquero d и Tourrain, C. r. 151, 666 (1910); Taylor, Physic. Rev. 10, 653 (1917).

² A. Stock и G. Retter, Z. physikal. Ch. 119, 333 (1926); 124, 204 (1926); 126, 177 (1927).—A. Stock, там же 139, 47 (1928). См. также A. Smits и R. Purcell, J. Chem. Soc. London 1928, 2936, 2409.

³ См. Ångström, Öfvers. Akad. Stockholm, 1895, 643; G. Urbain, C. r. 154, 1471 (1912).

⁴ Z. physikal. Ch. 108, 189 (1924).

значительные объемы воздуха. Если прибор должен работать продолжительное время и равномерно, то *B* соединяют с трубкой *U*, в которой поддерживается постоянное давление. Вакуум создается в *C*. Чем мень-

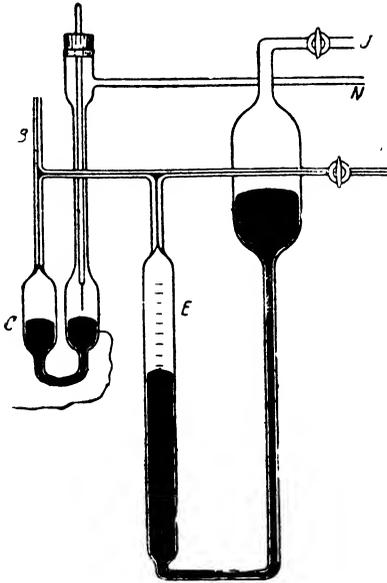


Рис. 139. Маностат.

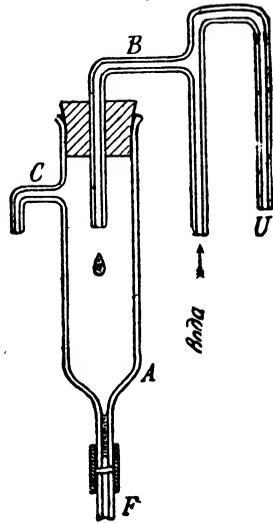


Рис. 140. Воздушный вакуум-насос.

ший вакуум требуется, тем большее количество воздуха подается насосом: он применим, поэтому, лишь для малых расходов.

Если хотят воспользоваться тем же прибором для получения (небольшого) давления, то его оставляют открытым при *C*, а всасывающую трубу *F* вводят в сосуд, изображенный на рис. 141. В этом последнем воздух отделяется от воды, первый собирается в сосуд, а вторая сбегает через край цилиндра или по трубке.

Если необходимо создать большие разности давления, то пользуются соединенными с водопроводом водоструйными насосами, изготовляемыми из стекла или металла. Первые предпочитаются благодаря прозрачности и дешевизне, хотя они и более хрупки. Существует очень много типов этих насосов: отдельные экземпляры одного и того же сорта значительно различаются по своим достоинствам, поэтому лучше всего выбирать наи-

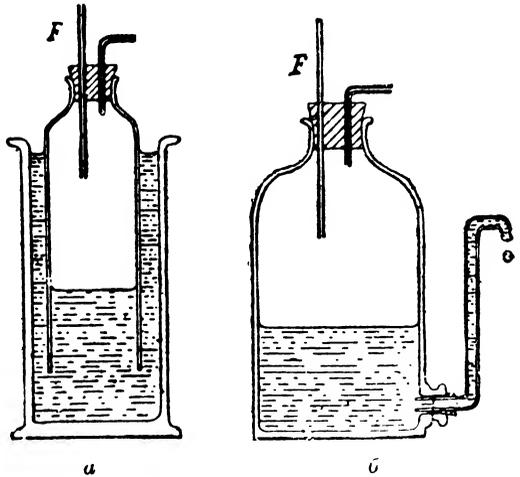


Рис. 141. Воздушный нагнетательный насос.

лучший насос при помощи манометра. Наивысший достижимый вакуум— 10—20 мм Hg. Насос прикрепляют при помощи плотной резиновой трубки к водопроводному крану.

Для защиты аппаратуры от проникновения в нее воды в случае порчи насоса или случайного закрытия водопроводного крана, в проводку необходимо включать предохранительный клапан. Его

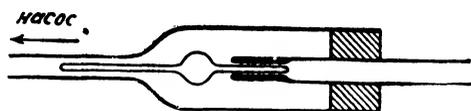


Рис. 142. Предохранительный клапан.

легко изготовить, руководствуясь, например, рисунком 142;¹ действие его понятно из рисунка. Во входную трубку вдвинут отрезок резиновой трубки (указан жирной линией).

Если нижний конец водоструйного насоса ввести в склянку с тубулусом внизу, емкостью 2 и более литров, к тубулусу которой приделан спускной кран для регулировки оттока воды, то получим довольно производительную воздушную помпу (рис. 143). Открытие крана регулируют так, чтобы при действии установки бутылка была наполнена водой примерно на одну треть. Для той же цели можно употреблять приборы, изображенные на рис. 141, но нужно увеличить их вертикальные размеры и сточную трубку на рис. 141 б сделать очень большого диаметра. Кстати сказать, давление, необходимое для работы стеклодушной горелки среднего размера, достигает 30 см водяного столба. Для получения как вакуума, так и давления можно пользоваться механическими воздуходувками, приводимыми в движение электромотором.

Для спорадического получения высоких давлений (до 5 атмосфер) вполне пригодны велосипедные насосы, которыми можно накачивать воздух в бутылки из под шампанского (Beckmann). Для еще больших давлений пользуются воздухом, сжатым до 100 атмосфер в стальных баллонах.

Регулировка давления. Если необходимо поддерживать давление струи воздуха, постоянным, то от главного трубопровода отходят отросток к регулятору. Этот последний, если речь идет о давлении выше атмосферного, состоит из стеклянной трубки, погруженной в открытый цилиндр, наполненный водой (рис. 144). Давление определяется глубиной погружения h конца трубки в воду, при чем весь избыток воздуха прорывается через трубку наружу. Если же нужно поддерживать вакуум, то пользуются присоединенным к трубопроводу сосудом Mariotte'a (рис. 145).

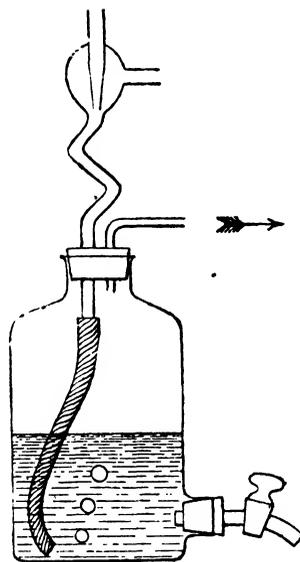


Рис. 143. Водяная воздуходувка.

Если насос откачивает слишком сильно, то воздух поступает через открытую с обоих концов трубку, поддерживая таким образом пс-

¹ Ср. также E. v. Bahg, Physikal. Z. 14, 908 (1913).

стоянство вакуума. Для того, чтобы такие регуляторы работали без перебоев, необходимо ставить достаточно широкие трубки и регулировать ток воздуха так, чтобы пузырьки проскакивали медленно.

Для воздуха можно почти во всех случаях пользоваться маностатами (стр. 227).

Для регулировки давления можно пользоваться также приспособлениями, основанными на том же принципе, что и терморегуляторы для светильного газа.¹ При повышении давления приводится в действие подвижная часть, замедляющая движение газа тем больше, чем выше давление. Для этой цели употребляется небольшой плавучий колокол, к которому прикреплен конус, входящий в выходное отверстие для газа; в верхней части колокола имеется отверстие для пропуска газа. Чем выше давление внутри колокола, тем глубже конус входит в свое гнездо, и тем соответственно больше тормозится струя газа. Такого рода регуляторы для светильного газа отрегулированы обычно на пропускание определенного числа литров в час и не поддаются перерегулировке. Очень пригоден, вследствие возможности регулировки, регулятор Moitessier.²

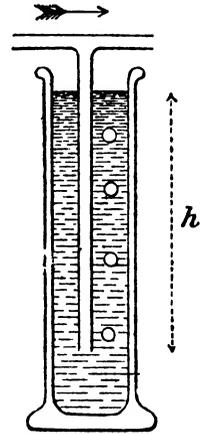


Рис. 144. Регулятор давления.

На том же принципе основаны подобные же «сухие» регуляторы, в которых поплавков заменен эластичной мембраной, давление на которую осуществляется переменным грузом или пружиной. Такого рода приборы также применяются для регулирования расхода светильного газа. Хорошо действует газовый регулятор Elster'a, применяемый в Лейпцигской лаборатории.

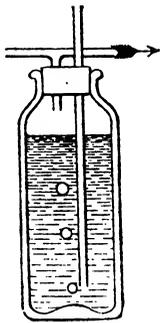


Рис. 145. Слянка Мариотта.

Различные газы, как углекислота, сернистый газ, кислород, водород, азот, закись азота, аммиак, хлор, имеются в продаже в сжатом или сжиженном состоянии в стальных баллонах. При употреблении необходимо понизить давление газа; для этой цели существуют специальные краны и редукционные вентили. См. также гл. 11.

Регулирование газов, находящихся под небольшим давлением, производится при помощи любого вида кранов: удобнее всего обычные, имеющиеся в продаже винтовые зажимы Hoffmann'a. Нелегко производить таким краном тонкую регулировку, так как как раз в решительный момент при подходе к нужной скорости очень малые движения крана вызывают значительные колебания сопротивления. Гораздо легче произвести регулировку, если включить в систему последовательно два крана: первым устанавливают приблизительно нужный расход, а вторым — уже добиваются окончательной тонкой регулировки режима. Для продолжительных опытов применение капилляров есть лучшее средство для поддержания постоянства струи газа. Очень тонкую установку можно получить

¹ Описание такого рода регулятора, изготовляемого простыми средствами, см. у Pringsheim'a, Wied. Ann. 45, 437 (1892).

² См. также Stansfield, Dtsch. Mech.-Ztg. (1911), стр. 193; Collins, Z. Instr. 32, 305 (1912).

при помощи изображенного на рис. 146 приспособления. В газопроводной трубке движется несколько более узкая, запаянная с одного конца трубка, снабженная напльвами из сургуча или стекла. Газ проходит по кольцевому пространству между трубками, длина которого может быть изменена вдвиганием и выдвиганием внутренней трубки. Еще более удобны и точны дроссельные краны, состоящие из винта и гайки (рис. 147), витки которой несколько сточены, так что между винтом и гайкой образуется винтообразный канал. Очень точную установку можно производить конусным вентилям Le Rössignol'я. ¹

Для измерения скорости газового потока, служащей для вычисления потребного количества газа, пользуются описанными на стр. 168 расходными манометрами, для больших количеств — газowymi часами со счетным механизмом, затем капомессерами (см. выше) или ротамессерами. Последний состоит из вертикальной стеклянной трубки со шкалой, в которую газ входит снизу, а выходит сверху. По пути газ поднимает легкий конусообразный поплавок на высоту, соответствующую скорости газа. Деления на трубке нанесены в соответствии с протекающими объемами, в зависимости от удельного веса газа.

Воздушные насосы. Для откачивания сосудов, а также для собирания и транспортирования газов часто пользуются ртутным насосом Töpler'a, ² изображенным на рис. 148. Он приводится в действие подниманием и опусканием сосуда со ртутью *a*. При поднимании газ, содержащийся в *b*, вытесняется

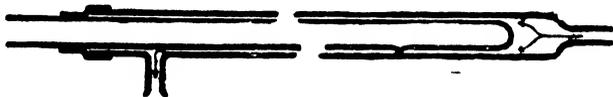


Рис. 146. Приспособление для регулирования скорости газового тока.

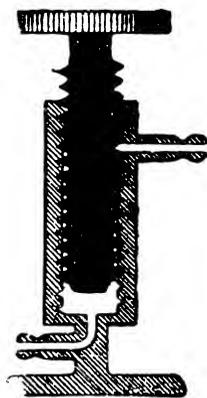


Рис. 147. Дроссельный кран.

через *c*; при опускании в *b* создается вакуум и одновременно сосуд *b* сообщается с откачиваемым пространством. Объем *b* не должен быть меньше 100 мл. Вместо применявшейся прежде U-образной трубки длиной 80 см можно пользоваться вентилям *d*, что значительно уменьшает высоту всего насоса. Но с этим вентилям нужно особенно осторожно обращаться при первых подъемах, так как при внезапном подъеме ртути он может быть разбит. Когда из откачиваемого сосуда удалена уже часть газа, ртуть уже вообще не поднимается до вентиля, если этот последний расположен на 15 — 20 см выше *e*. Вентиль должен быть пришлифован не на конус, а шарообразно, как указано на рис. 149. Изгиб при *e* очень важен (Reimerdes), так как благодаря его присутствию уменьшается опасность разрушения насоса подброшенной кверху ртутью. Небольшое расширение *f* служит сборником последних остатков газа, который удаляется отсюда только тогда, когда он соберется в достаточном количестве.

¹ Ch. Ztg. 32, 870 (1908).

² О масляных насосах более старых конструкций — см. Frick-Lehmann, Physik. Techn. Bd. 1, 3; Gaede, Physikal. Z. 14, 1238 (1913) и Ann. Physik. Beibl. 38, 1031 (1914).

Опасность перетекания ртути в *c* исключена при своевременном опускании сосуда *a*, так как при опускании ртуть отходит из *c*. При поднимании нужно *a* держать несколько наклонно, чтобы избежать образования вихрей, которые могут увлечь воздух в *b*. В конце откачивания необходимо после опускания *a* оставлять откачиваемый сосуд в соединении с *b* все дольше и дольше, так как при малых давлениях разность давлений в обоих сосудах уничтожается очень медленно. Мерой остаточного давления в каждой стадии откачивания может служить объем газовых пузырьков в *c* при поднимании *a*.

Pauli¹ рекомендует помещать запорный вентиль *d* (рис. 148) значительно ниже, у отверстия от резервуара *b*, так как, во-первых, возникающее в старой конструкции сжатие ртути в пространстве между *d* и нижележащим разветвлением при поднимании сосуда с ртутью *a* и, во-вторых, опасность разбития вследствие толчков от движения массы ртути — отпадают вследствие того, что переход воздуха из приемника в *b* в последнем случае происходит в несколько приемов.²

Для предохранения насоса от проникновения в рабочее пространство водяного пара необходимо газ пропускать не над, а сквозь пятиокись фосфора. Эту последнюю помещают между комками стеклянной ваты в трубку *g*, соединенную одним концом с насосом, а другим — лучше при помощи шлифа — с двухходовым краном *h*. Полезно предварительно сублимировать пятиокись фосфора в струе кислорода.

Гораздо более производительны, чем ручные, — насосы приводные, основанные на различных принципах.

Так, автоматические насосы Töpler'a разработали Steele,³ Pamfil,⁴ Stock;⁵ одно время очень распространен был вра-

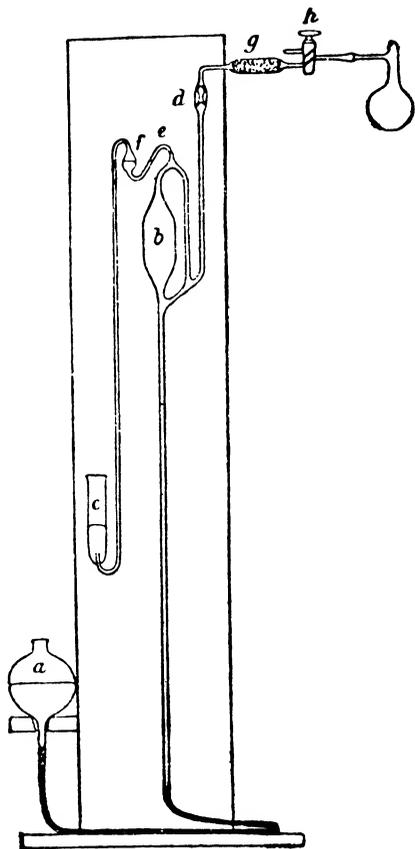


Рис. 148. Ртутный насос Теплера.



Рис. 149. Вентиль.

¹ Z. Instr. 26, 251 (1906); ср. также Ralph de Lury, Physic. Rev. 25, 495 (1907).

² Об изменении в конструкции насоса Töpler'a см. А. Антропов, Ch. Ztg. № 111 (1910).

³ Phil. Mag. (6), 19, 863 (1910).

⁴ J. Chim. physique 11, 801 (1913).

⁵ Z. Elektrochem. 23, 35 (1917).

щающийся ртутный насос Gaede,¹ основным недостатком которого по сравнению с новейшими насосами является большой объем ртути, потребной для приведения его в действие. Очень производителен предложенный Gaede² и усовершенствованный Langmuir'ом,³ Crawford'ом,⁴ Volmer'ом⁵ и другими диффузионный ртутный насос. Более или менее широкая струя ртутных паров входит в соприкосновение с откачиваемым газом. Диффундируя и увлекаемая струей паров ртути, при чем значительную роль играет также внешнее трение газа, этот последний отводится в сосуд с меньшим вакуумом, откуда он и удаляется помощью насоса предварительного разрежения, в то время как ртутные пары конденсируются и возвращаются в нагреваемое пространство. Предварительный вакуум может быть создан масляным насосом (Töpler, Sprengel и др.); новейшие типы диффузионных насосов, изготовляемые также из кварца и стали, состоят также из агрегатов, самостоятельно создающих и поддерживающих необходимый форвакуум (предварительное разрежение). Этими насосами можно достигнуть вакуума до 10^{-6} мм Hg⁶

Характеристичными для отдельных типов этих насосов являются не только высота вакуума и скорость откачивания, но и необходимая степень предварительного разрежения. Ртуть должна быть безукоризненно чиста.

Преимущество этих приборов по сравнению с насосом Töpler'a заключается, во-первых, в незначительности количества ртути для их наполнения и, во-вторых, в том, что они откачивают любые пары. При отсутствии необходимости в откачивании больших количеств и в высоком вакууме очень пригоден автоматический ртутный капельный насос Boltwood'a,⁷ который можно изготовить в лаборатории.⁸

Приемник (рис. 150) расположен справа, водоструйный насос для форвакуума — слева вверху. Сначала закрывают приемник краном и насасывают ртуть в верхний резервуар слева, при чем краны у капельных трубок и кран, впускающий наружный воздух (слева внизу), остаются закрытыми. После этого открывают кран приемника и откачивают до предельного форвакуума; затем осторожно приоткрывают капельные краны настолько, чтобы падала примерно одна капля в секунду, после чего регулируют открытие нижнего крана так, чтобы воздух поступал в подъемную трубку медленно.

¹ Physikal. Z. 6, 758 (1905). Другие конструкции: Kaufmann, Z. Instr. 25, 129 (1905); v. Reden. Z. chem. Apparatenkunde 2, 64 (1907).

² Ann. Physik (4), 46, 357 (1915) и Z. techn. Physik 4, 365 (1923).

³ Physic. Rev. 8, 48 (1916).

⁴ Physic. Rev. 10, 557 (1917).

⁵ Подробное описание у Gehrts, Z. techn. Phys. 1, 68 (1920) (Naturw.); Volmer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 804 (1919) и Z. angew. Ch. 34, 149 (1921); A. Goetz, Physik u Technik des Hochvakuum, Braunschweig, F. Vieweg (1926). Д. Дюнуайе, Техника высокого вакуума, ГИЗ 1932, А. Лапиров-Скобло. Высокий вакуум, Лен. Отд. ГХТИ 1932.

⁶ Сравнительные данные у Ebert'a, Z. Physik, 19, 206 (1923); также у Gehrts, см. выше; Stintzing, Z. techn. Phys. 3, 369 (1922); Z. physikal. Ch. 108, 71 (1923); Scheel и Heuse, Z. Instr. 29, 46 (1909). W. Moltan, Z. Physik 39, 1 (1926).

⁷ Am. chem. Journ. 19, 76 (1897); Krafft, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2583 (1895) и 29, 1322 (1896); Woodrow, Physikal. Z. 15, 868 (1914).

⁸ Другой тип предложен Beutell'em, Ch. Ztg. 34, 1342 (1910). Старейшим является общезвестный насос Sprengel'я.

Очень важна правильная форма той части, где отрываются капли. Падение должно происходить вертикально и непосредственно у верхнего края вертикальной трубки; капля не должна быть слишком короткой (около 4 мм длиной). Вертикальные трубки должны иметь внутренний диаметр 3 — 4 мм. Пары воды, жиров и вообще веществ, действующих на ртуть, не должны попадать в насос. Потребное количество ртути — около 20 мл, скорость откачивания зависит от числа вертикальных тру-

бок и равна приблизительно таковой же насоса Тёрлиг'а; достижимый вакуум — порядка 10^{-4} — 10^{-5} мм Hg.

Еще проще капельный насос, изображенный на рис. 151, устройство которого понятно

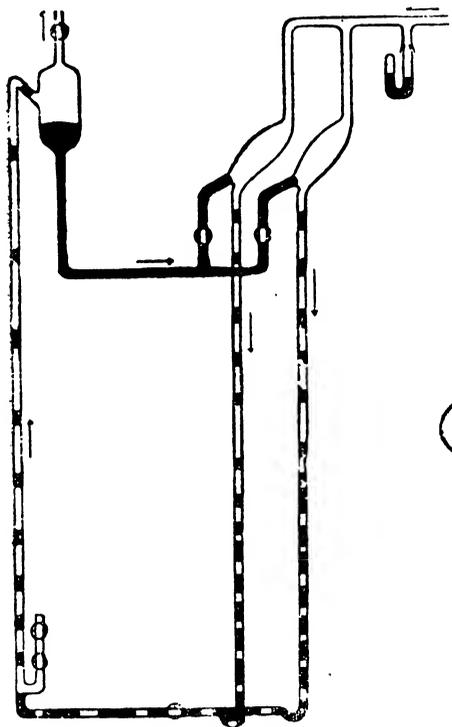


Рис. 150. Автоматический ртутный капельный насос.

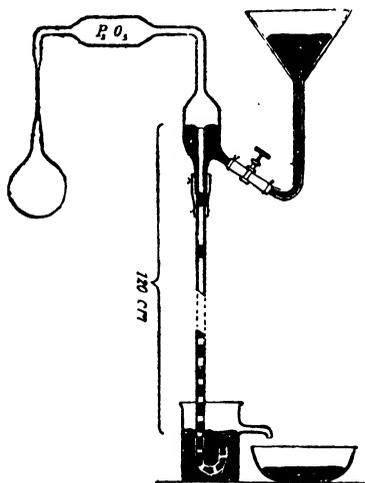


Рис. 151. Капельный насос.

без объяснений. Расход ртути для него относительно значительно больше, чем для предыдущего.

Все эти, а также и другие насосы можно превратить в автоматические, если соединить их с просто и оригинально сконструированным шланговым насосом Рютц'а. Так как этот прибор может быть с успехом использован как циркуляционный насос, то здесь мы даем краткое описание его.

Вокруг цилиндра обернуто несколько больше одного оборота резиновой трубки. Концы трубки введены внутрь цилиндра сквозь отверстия и любым способом соединены с откачиваемым и приемным резервуарами. Если теперь заставить катиться под некоторым давлением вокруг цилиндра ролик, то этот последний будет проталкивать по трубке объем, находящийся впереди. По мере приближения ролика к одному из концов трубки он захватывает начало витка и начинает проталкивать следующую пор-

цию жидкости, не допуская в то же время возврата предыдущей порции; таким образом может быть осуществлен непрерывный ток без помощи вентиля. Переменной направления вращения ролика можно, само собой разумеется, простейшим способом изменить направление потока на обратное. В каждом отдельном случае совершенно ясно, как следует присоединить прибор к остальным.¹

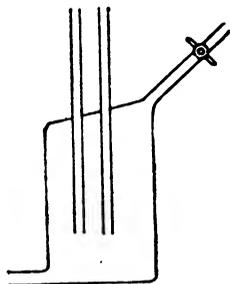


Рис. 152. Газособи-
ратель.

Часто приходится собирать откачанный газ. С помощью насоса Töpler'a (рис. 148) и капельного (рис. 151); это осуществляется очень просто: над выходным отверстием ниже уровня ртути ставится трубка, ведущая к сосуду для хранения газа² (см. дальше). Насос Boltwood'a (рис. 150) в этом случае несколько видоизменяют. Вертикальные капельные трубки (рис. 150) впаивают вместе в сосуд, подобный изображенному на рис. 152, так, чтобы концы их были под ртутью; этот сосуд не следует делать слишком широким; из нижнего тубулуса ртуть поступает в подъемную трубку, а газ собирается над ртутью и может быть взят при помощи верхнего крана. Остатки, попавшие сюда во время откачки, могут быть потом легко удалены противодавлением в наполненной ртутью капельной трубке.³ Приспособления подобного же рода могут быть приделаны к ртутным диффузионным насосам в верхнем конце конденсационного сосуда.

Удобное приспособление для собирания и перекачивания, могущее быть приделанным к насосу Töpler'a, изображено на рис. 153. При вышеописанной конструкции насоса Boltwood'a широкая трубка не нужна.

Воронка *a* надевается на подводящую трубку (рис. 148) и целиком наполняется ртутью, для чего служит резиновая трубка, снабженная зажимом. Газ, выдавленный из *b*, собирается в воронке и может быть переведен помощью опускания сосуда *a* и соответствующего поворота крана в трубку *c*, откуда его можно перевести в другой сосуд, поднимая *a* и ставя кран в соответствующее положение. На рис. 153, показано соединение, помощью которого газ переводится в колбочку *d* для определения плотности.

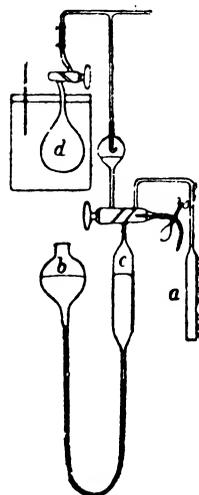


Рис. 153. Газо-
наполнитель для
остатков.

Откачивание охлаждением — представляет собою очень действительное средство. При легко конденсирующихся веществах достаточно погружить вспомогательную трубку *B* (рис. 154), находящуюся еще в соединении с приемником *A*, в охлаждательную смесь (эфир — углекислота, еще лучше — жидкий воздух). Для удаления воздуха наполняют сосуд *B* (по Dewar'у) маленькими кусочками угля (из скорлупы кокосовых орехов, крозяным углем) и охлаждают его как можно лучше. Затем

¹ Прибор описан P r y t z'ем в Z. Instr. 25, 195 (1905).

² Ср. также вышецитиров. книгу S t o c k'a.

³ Другая форма описана у K e u e s, рефер. Chem. Zt.,bl. 1910, 1, 860.

В отпаивают. Уголь можно снова употреблять после удаления газа нагреванием.¹

Стеклянные краны и шлифы. В стеклянных кранах косое отверстие лучше обеспечивает непроницаемость, чем прямое. В качестве хорошей смазки для кранов может применяться сплав каучука, вазелина и парафина (7 : 3 : 1 до 16 : 8 : 1) или 2 ч. овечьего жира (ланолина) с 1 ч. белого воска;² смазанные шлифы после прижатия их должны быть совершенно прозрачными, в противном случае или взято слишком много смазки, или шлифовка не достаточно доброкачественна.³

Плотность кранов с течением времени уменьшается. Выходное отверстие в пробке протирает канавку в смазке или в стекле, что вызывает появление сообщения между частями, отделенными краном; косое отверстие затрудняет это явление, но совсем от него не избавляет (см. рис. 155 *a* и *b*).

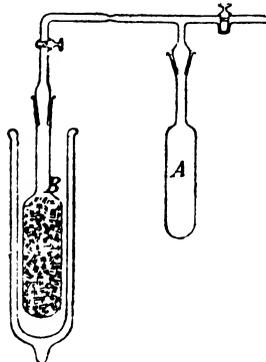


Рис. 154. Откачивание охлаждением.

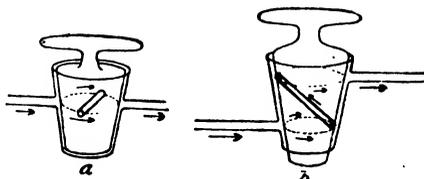


Рис. 155. Стеклянные притертые краны с отверстием в виде желобка.

Кран, держащий вакуум и без смазки, предложен Thiele и Eckardt'ом.⁴ Как видно на рис. 156, всякому нежелательному сообщению препятствуют ртутные затворы. Этим краном можно пользоваться только в горизонтальном положении.

¹ Различные устройства см. у Wohl и Losanitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 4149 (1905); E. Erdmann, там же 39, 192 (1906); J. Dewar, рефер. Z. Instr. 24, 364 (1901). По Soddy, в некоторых случаях можно поглощать газы нагретым (до 700—800°) кальцием. Proc. Roy. Soc. A. 78, 429 (1906); рефер. Z. Instr. 27, 2СЗ (1907).

² Смазка для кранов очень малой летучести готовится, по E. Zintl'ю и Goubeau [Z. anorg. Ch. 163, 105 (1927)], нагреванием очищенного говяжьего сала в течение 1/2 часа при 150°, прибавлением равного количества пара-каучука и нагреванием в течение 3-х часов при 200° после того, как масса делается гомогенной. См. также M. Sheperd и P. G. Ledig, Ind. eng. Chem. 19, 1058 (1927). В качестве не содержащей жира смазки годится раствор расплавленного сахара в глицерине [Tugger, J. Chem. Soc. London 99 1633]. Жир, который может подвергнуться действию хлора и брома, перед употреблением обрабатывается этими веществами при умеренном нагревании. Для более высоких температур применим довольно трудно доступный перхлорнафталин. Другую смазку хорошего качества получают, по Wourtzell'ю [J. chim. physique 11, 31 (1913)], многочасовой обработкой смеси стеарин-парафин 3:2 с хлором, затем NOCl при 150° и последующим нагреванием в вакууме.

³ О ртутных затворах, т. наз. вентилях, см. Wied. Ann. 12, 430 и 14, 453; Thiele и Eckardt, Ann. Physik (4), 6, 429 (1901).

⁴ Ann. Physik (4), 6, 429 (1901); также Chattock, Phil. Mag. (6), 11, 379 (1906); Wodenstein, Z. Elektrochem. 24, 187 (1918) и Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51, 1640 (1918), поместил на концах пробки камеры, сквозь которые протекает газ, изолировав таким образом проход крана от наружного воздуха.

Для подвижного скрепления пробки с краном служат небольшие спиральные пружины и резиновые кольца.¹

Эти скрепления прикрепляются обычно к загнутым кверху концам рукоятки пробки, что вызывает при вращении появление боковых усилий, стремящихся вернуть пробку в прежнее положение. Предпочитаются поэтому скрепления, вызывающие центральную нагрузку крана, вращающегося, таким образом, под колпачком.

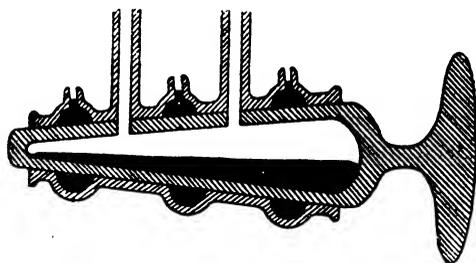


Рис. 156. Кран с ртутным затвором.

сохшие краны легко открываются после подогревания их муфты.² Краны делаются также целиком из кварца.³

Краны, изображенные на рис. 157, рекомендуются в тех случаях,⁴ когда внутри системы давление выше атмосферного. Воздушная камера под пробкой может быть до начала опыта наполнена газом под повышенным давлением, так что потом пробка всегда прижимается к муфте и не пропускает газа наружу. Но эта конструкция пригодна только в том случае, если исключена возможность появления изображенных на рис. 155 кольцевых канавок.

Для трубопроводов, идущих под водою, — в термостатах, — применяются погружные краны. Устройство их ясно без объяснений из рис. 178 на стр. 217.

Иногда желательно осуществлять соединения 1, 2, 3 трехходовых кранов в любой комбинации (1, 2; 2,3; 1,3), не переходя через третью отверстие. При обычных трехходовых кранах это невозможно; достигается это помощью устройства, изображенного на рис. 242, стр. 213.

Заменой кранов⁵ во многих случаях может служить предложенный Prytz'ем⁶ трубчатый затвор помощью пористых пластинок.

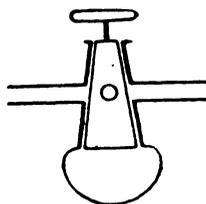


Рис. 157. Краны для повышенного давления.

¹ Они необходимы только при повышенном давлении внутри.

² По Bergius'у [Z. physikal. Ch. 72, 303 (1910)] краны, изготовленные из двух разных сортов стекла различной твердости, держат без смазки и не заедают.

³ Askensy, Z. Elektrochem. 21, 165 (1915).

⁴ Randall и v. Bichovsky, J. Am. Chem. Soc. 37, 137 (1915); реф. Z. Mech. u. Optik 1917, 52. Обычным способом шлифованные краны также пригодны, в данном случае: вместо давления в камере создают вакуум.

⁵ Если отверстие нужно один раз во время опыта, то, по Bodenstein'у [Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1640 (1918)], можно один конец трубки оттянуть в капилляр, запаять, впаять в трубопровод и обломать в нужный момент боковым ударом при помощи электромагнитного приспособления. О вентилях с платиновым, медным или стальным конусом см. Bodenstein и Dux, Z. physikal. Ch. 85, 305 (1913); Bodenstein и Plaut, там же, 110, 401 (1924); Bodenstein, там же, В. 7, 387 (1930); B. Josephy, Z. Instr. 47, 436 (1927).

⁶ См. Stock, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4956 (1907); 58, 2058 (1925); Z. Elektrochemie 23, 33 (1917).

Для той же цели пригоден двойной ртутный вентиль (см. также рис. 154) по рис. 158, в котором два пришлифованные сверху стеклянные поплавка на ртути могут быть по желанию подняты или опущены посредством вакуума или давления в другом колене. ¹ Вентиль работает без смазки.

Для разъемных непроницаемых соединений часто применяются «шлифы», с которыми обращаются точно так же, как с кранами. Удобный шлиф с ртутным затвором предложен Kahlbaum'ом (рис. 159); этот шлиф можно изготовить из обыкновенного, насадив на него пробку и отрезок более широкой трубки.

В продаже имеются нормальные «шлифы» совершенно стандартной формы, взаимозаменяемые и позволяющие осуществлять различные соединения. Их можно легко, как указано выше, снабдить ртутным затвором.

Очень удобны также шлифы, предложенные Babo (рис. 160) и Ramsay'ем (рис. 161). При шлифе Ramsay'я обе трубки должны быть точно одного наружного диаметра; поверхности соприкосновения должны быть отшлифованы совершенно плоско; при *a* стык между резиновой и стеклянной трубками слегка смазывается каучуковой смазкой.



Рис. 160. Шлиф Бабо.

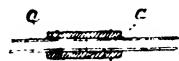


Рис. 161. Шлиф Рамзая.

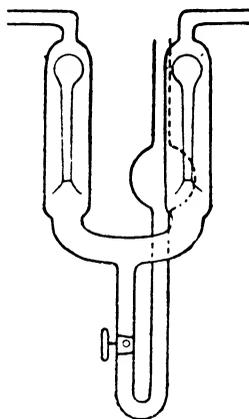


Рис. 158. Двойной ртутный вентиль.

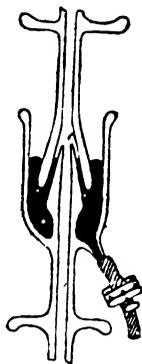


Рис. 159. Шлиф с ртутным затвором.

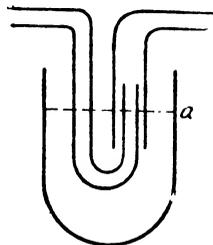


Рис. 162. Трубчатое соединение на замазке.

Эти формы обладают лучшей плотностью по отношению к внешнему давлению, чем по отношению к внутреннему.

Для запирагия, например, взрывчатых газов, по указаниям Baker'а и Morley'я, ² можно применять металлические замазки.

Кварц соединяется со стеклом также при помощи шлифов или, если этого нужно избежать, при помощи комбинированных, спаянных из многих промежуточных сортов стекла, специальных соединительных муфт.

Подробности о кранах и о работе с газами можно найти в книге Travers'а, ³ трактующей об этом предмете.

¹ См. Stock, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 3112 (1914) и Z. Elektrochem. 23, 33 (1917).

² Об этом см. Bradshaw, Z. physikal. Ch. 61, 376 (1908).

³ Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig, Vieweg (1905).

Вместо шлифов можно иногда применять соединение по рис. 162. Трубки перекрываются, как указано на рисунке, заливаются до уровня *a* хорошо прилипающей замазкой и дают последней хорошо высохнуть.¹

Для гибких, но в то же время непроницаемых соединений можно применять даже толстостенные резиновые трубки только в том случае, если они очень доброкачественны. Обычные сорта резины для этой цели непригодны.

По наблюдениям W. E. Pauli,² вакуумные резиновые трубки хорошо держат после погружения их в горячую смесь пицеина (см. стр. 138) и ланолина: затем дают стечь излишку, прогревают на легком огне для впитывания массы в тело трубки, обтирают и обертывают хлопчатобумажной лентой после охлаждения.

Косвенное взвешивание газов. Часто возможно бывает перевести газ в удобное для взвешивания твердое или жидкое соединение (напр., CO_2 в CaCO_3) или, наоборот, выделить газ из твердого или жидкого соединения (O_2 из KMnO_4 , H_2 из Pd, N_2 из азидов). Взвешивание газов сводится в этом случае к определению разности весов реагирующих веществ до и после опыта. Для определения плотности достаточно тогда только определить объем газа.³

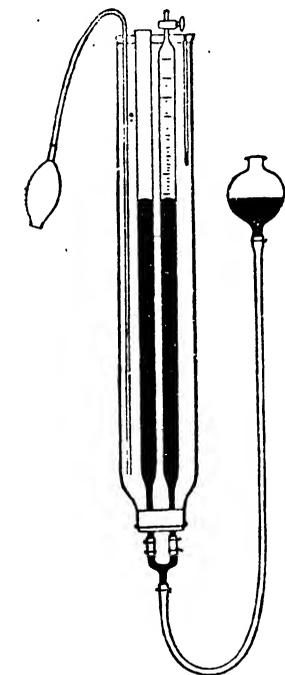


Рис. 163. Газовая бюретка с водяной рубашкой.

Измерение объема газа. Для измерений неизвестных объемов газа служат калиброванные бюретки, подобные применяемым при измерении жидкостей. Ввиду необходимости приведения к нормальному состоянию, должны быть известны температура и давление газа. При измерениях средней точности температуру газа принимают равной комнатной. При более точных измерениях газовая бюретка должна быть окружена водяной рубашкой, в которой определяют температуру воды. Для измерения регулировки давления соединяют бюретку с помощью резиновой трубки с уравнильным сосудом. Еще удобнее для отсчета неподвижный уравнильный сосуд, который целесообразно (в особенности, если газ находится над ртутью) располагать непосредственно рядом с газовой бюреткой в водяной рубашке. Для того, чтобы избежать капиллярных явлений, подбирают трубки бюретки и уравнильного сосуда одинакового диаметра. В результате получается изображенная на рис. 163 конструкция.

Через рубашку пропускают струю воды постоянной температуры (температура водопроводной воды сильно колеблется), или наливают в нее воду комнатной температуры, сквозь которую периодически продувают воздух для перемешивания ее.

¹ См. Landesen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 97, 183 (1924).

² Z. Instr. 30, 137 (1910).

³ B. Jaquero d и Pintza. Mém. soc. physique Genève, 35, 589 (1907).

Если применять для закрытия снизу водяной рубашки корковую пробку (что иногда представляет известное неудобство), то довольно трудно добиться непроницаемости. Легко получить непроницаемый затвор в случае не очень широкой рубашки, если налить на дно поверх пробки слой расплавленной канифольно-восковой замазки. Пробку нужно обязательно предохранить от выскакивания, привязав ее мягкой проволокой к рубашке.

Газовые бюретки калибруются способом, указанным на стр. 176, при чем для калибрования пользуются той же жидкостью, которой впоследствии будет наполнена бюретка.

В качестве запорных жидкостей применяют ртуть, воду, глицерин и масло. Дорогая ртуть обладает преимуществом несоизмеримо малой плотности паров и малой растворимости в ней газов. Теми же преимуществами, но в меньшей степени, обладает глицерин, способность которого растворять газы, насколько известно, исключительно мала; неприятна лишь его большая вязкость. Если применяется вода, то упругость паров ее должна быть вычтена из общего давления влажного газа. Приведенный объем:

$$V_0 = V \frac{p - p_w}{760(1 + 0,003662 t)}$$

где V — отсчитанный объем, t — температура в °Ц, p — давление влажного газа, p_w — упругость паров воды при температуре t ; p и p_w следует выражать в миллиметрах ртутного столба.¹

На стр. 203 приведена таблица значений упругости паров воды от -10° до $+200^\circ$.

Вместо определения объема при постоянном давлении иногда удобнее измерять давление при постоянном объеме (Bodenstein).

Тепловое расширение жидкостей. Для измерения влияния температуры на объем жидкостей служат сосуды, подобные термометрам, называемые Корр'ом д и л а т о м е т р а м и. Простейший вид прибора, предложенный Корр'ом, изображен на рис. 164а; он представляет собою довольно широкий капилляр, на конце которого выдут шар, а другой конец которого изогнут в виде сифона. Прибор наполняется посредством попеременного нагревания и охлаждения, а затем и кипячения насосной жидкости, при чем загнутый конец погружен в сосуд с исследуемой жидкостью. Нагревая верхнюю часть капилляра до того места, где должен стоять мениск, можно отрегулировать наполнение для производства удобного отсчета.

Улучшенная форма представлена на рис. 164б. Она отличается от предыдущей припаянным снизу и загнутым кверху капилляром, облег-

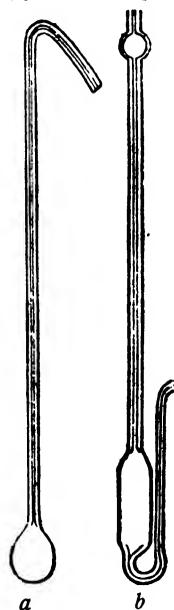


Рис. 164. Дилатометр.

¹ Приспособление для механического приведения объема газа к нормальному состоянию — см. Lunge-Berl, Handbuch; см. также Brönsted и Pedersen, рис. 139 на стр. 193. Об измерении объемов и газовом анализе — см. монографии Vunse'n'a, Winkle'r'a, Hемpe'l'я, Traver's'a. Приспособление для увеличения предела измерения газовой бюретки — см. Bleier, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 2759 (1897); Geffcke'n, Z. physikal. Ch. 49, 260 (1904). См. также Деннис и Никольс, Газовый анализ (русск. пер. Лен. Отд. ГХТИ, в печати); А. Д. Петров, Газовый анализ (там же, 1953).

чающим наполнение прибора. Для этой цели погружают опрокинутый дилатометр в жидкость, освобожденную от газов, и насыщают последнюю через второй капилляр. Перевернув прибор, дают жидкости стекать до тех пор, пока она не достигнет желаемого положения в капилляре, и закрывают отверстие.

Упругость паров воды от -10° до $+200^{\circ}$ в мм ртутного столба¹

t°	p	t	p	t	p	t	p
-15	1,429	18	15,477	46	75,65	90	525,76
-12	1,826	19	16,477	47	79,60	92	566,99
-10	2,143	20	17,535	48	83,71	94	610,90
-8	2,509	21	18,650	49	88,02	95	633,90
-6	2,923	22	19,827	50	92,51	96	657,62
-5	3,158	23	21,068	52	102,09	98	707,27
-4	3,404	24	22,377	54	117,51	100	760,00
-3	3,669	25	23,756	55	11,04	105	$0,9061 \cdot 10^3$
-2	3,952	26	25,209	56	123,80	110	$1,0746 \cdot 10^3$
-1	4,256	27	26,739	58	133,08	115	$1,2681 \cdot 10^3$
0	4,579	28	28,349	60	149,38	120	$1,4892 \cdot 10^3$
+1	4,926	29	30,043	62	163,77	125	$1,7410 \cdot 10^3$
2	5,294	30	31,824	64	179,31	130	$2,0263 \cdot 10^3$
3	5,685	31	33,685	65	187,54	135	$2,3474 \cdot 10^3$
4	6,101	32	35,663	66	196,09	140	$2,7107 \cdot 10^3$
5	6,543	33	37,729	68	214,17	145	$3,1169 \cdot 10^3$
6	7,013	34	39,898	70	233,7	150	$3,5707 \cdot 10^3$
7	7,513	35	42,175	72	254,6	160	$4,636 \cdot 10^3$
8	8,045	36	44,563	74	277,2	170	$5,942 \cdot 10^3$
9	8,609	37	47,067	75	289,1	180	$7,521 \cdot 10^3$
10	9,209	38	49,692	76	301,4	190	$9,414 \cdot 10^3$
11	9,844	39	52,442	78	327,3	200	$11,661 \cdot 10^3$
12	10,518	40	55,374	80	355,1	220	$17,39 \cdot 10^3$
13	11,231	41	58,34	82	384,9	250	$29,823 \cdot 10^3$
14	11,987	42	61,50	84	416,8	280	$41,115 \cdot 10^3$
15	12,788	43	64,80	85	433,6	300	$64,45 \cdot 10^3$
16	13,634	44	68,26	86	450,9	350	$124,04 \cdot 10^3$
17	14,530	45	71,88	88	487,1	370	$157,75 \cdot 10^3$

При работе с водными растворами можно закрыть отверстие каплей сургуча. При работе с органическими жидкостями этот способ неприменим. В последнем случае можно припаять маленький кран, или закрыть расплющенное и плоско шлифованное отверстие стеклянной пластинкой, прижимаемой к трубке винтовой скобкой. В качестве уплотнителя применяют прокладку из очень тонкой резины. Скоба укрепляется на дилатометре при помощи проволоки, охватывающей цилиндрические лапки скобы. Это приспособление гораздо совершеннее крана, которым трудно поддерживать прочность сочленения при переменной температуре; да и вредное пространство при наличии крана несколько больше.

Дилатометр, изображенный на рис. 166, снабжен краном с ртутным затвором. Сначала наполняют весь дилатометр ртутью, затем вводят в воронку освобожденную от газов жидкость и всасывают ее в резервуар, опуская напорный сосуд со ртутью. Над краном оставляют короткий столбик ртути, благодаря чему, с одной стороны, осуществляется весьма совершенный затвор, с другой — содержимое дилатометра не приходит в соприкосновение со смазкой крана.

¹ Landolt-Börnstein, Ph.-ch. Tab., 5 изд., 1936. Ср. также Ф. В. Кюстер, Таблицы логарифмов для химиков и т. д. Изд. 4-е, исправл. (Лен. Отд. ГХТИ ОНТИ, 1934).

Третья форма дилатометра изображена на рис. 167. Основное преимущество этой формы заключается в том, что здесь исключена неопределенная поправка на выступающий длинный столбик жидкости, так как трубка сильно укорочена и может быть целиком погружена в термостат. Для этого трубка снабжена 4-мя или 6-ю расширениями, между которыми нанесены деления. Этим дилатометром пользуются так: изменяя температуру жидкости, заставляют последнюю устанавливаться на отдельных метках и отсчитывают соответствующую температуру. Применяя термостат небольших размеров, можно достаточно долго поддерживать постоянство температуры, что дает уверенность в равенстве температур термометра и дилатометра. Еще удобнее вместо меток нанести между расширениями небольшие шкалы (не свыше 10 штрихов), так как в этом случае можно устанавливать температуру лишь приблизительно.¹

Для изготовления одного из этих дилатометров прежде всего выбирают из запаса подходящих трубок наиболее цилиндричную, передвигая внутри канала столбик ртути высотой примерно в 6 см и измеряя его длину в различных местах помощью циркуля. Найдя пригодный кусок, наносят на него деления, например, в миллиметрах. После этого трубку калибруют (стр. 208) и припаивают расширенную часть и нижний капилляр, который должен быть довольно узким.² Наполняют дилатометр ртутью, определяют положение мениска ее при точках замерзания и кипения воды (поправка на барометрическое давление), вес взятого объема ртути и, наконец, вес достаточно длинного столбика ртути, длину которого определяют в различных местах трубки. Мерою точности поправки служит степень совпадения исправленных на нецилиндричность сечения трубки длин. Во время последней операции должна быть учтена комнатная температура.

Для определения постоянной дилатометра прежде всего приводят длину l взвешенного столбика ртути путем поправки на кажущееся расширение ртути в стекле $0,00015$ к 0° , и, деля вес на вычисленную таким образом длину, получают вес ртути, соответствующий одному делению шкалы, который назовем z . Из веса ртути, заключенной в дилатометре при 0° до черты d_0 ,



Рис. 165. Затвор дилатометра.

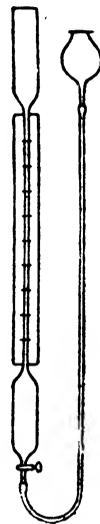


Рис. 166. Дилатометр с краном.



Рис. 167. Укороченный дилатометр.

¹ При всех дилатометрах желательно применение внутренней мешалки. Мешалка состоит из запаянной стеклянной трубки с кусочком железной проволоки внутри; эту трубочку можно приводить в движение извне помощью магнита. См. F o r s c h, Wied. Ann. 55, 100 (1895); К у е п е н, см. дальше, гл. 9.

² Очень удобный метод калибрования не очень узких капилляров (не меньше 0,5 мм диаметром) по принципу калибрования бюреток предложен Н u l e t t'ом, Z. physikal. Ch. 33, 238 (1900); см. также T r a v e r s, Exper. Untersuch. von Gasen. стр. 76; S z y s z k o w s k i, Z. physikal. Ch. 64, 203 (1908) выработал способ, основанный на измерении поверхностного натяжения. Оптический способ для термометрических капилляров — см. W i c k s e l l - G u l e n b e r g, Z. Instr. 33, 188 (1913); Г о л ь ц м а н и Л и б и н с о н, Точная индустрия № 5—6 (1932); М и х а й л о в, там же № 10 (1932).

вычитаем величину zd_0 , найдя таким образом вес G ртути, наполняющей при 0° резервуар до первой черты. Этот вес G , деленный на z , дает объем J_0 дилатометра до первой черты, выраженный в объемах одного деления шкалы. Величина J_0 служит мерой чувствительности дилатометра.

Расчет результатов наблюдений производится таким образом, что к J_0 прибавляется наблюдаемый и исправленный отсчет по шкале, откуда получается соответствующий объем, выраженный в вышеупомянутых единицах. К этому результату необходимо еще прибавить увеличение объема, вызванное тепловым расширением дилатометра. Для определения коэффициента расширения дилатометра служат наблюдения положения мениска ртути при 0° и 100° . Если вышеописанным способом вычислить оба эти объема и разделить объем при 0° на разность объемов при 0° и при 100° , то получим число, лежащее около 0,015 или 0,016 и определяющее разность между тепловым расширением ртути и стекла. Если это число вычесть из 0,01817 — числа, представляющего коэффициент расширения ртути между 0° и 100° (объем при 0° принят за единицу), — то получим расширение стекла между 0° и 100° , а сотая часть этой величины даст коэффициент расширения стекла. Коэффициент расширения¹ обыкновенного стекла лежит между 0,000028 и 0,000031; иенского термометрического стекла — 0,000024, кварца — 0,0000015.

Для удобства вычисления температурной поправки дилатометра выражают ее также в делениях шкалы. Для этой цели умножают величину $J_0 + d_0$ на 1,01817 и после вычитания J_0 находят точку, на которой находился бы мениск ртути при 100° , если бы стекло не расширялось. Если вычесть из величины 1,01817 ($J_0 + d_0$) — J_0 истинное положение мениска ртути d_{100} , то разность дает число делений, на которое увеличился объем дилатометра между 0° и 100° ; сотая часть этой величины, обозначаемая, например, b , есть поправка на каждый градус, и к каждому определению объема при t° должна быть прибавлена величина bt .

Наконец, нужно ввести еще поправку на выступающий из термостата столбик. Кажущееся расширение жидкости в стекле определяется из неисправленного на расширение стекла отсчета в зависимости от средней температуры столбика, отсчитываемой по термометру (лучше всего — по термометру без резервуара, наполненному той же жидкостью, что и дилатометр; см. стр. 106), прикрепленному к дилатометру; за расчетный интервал берется разность температуры дилатометра и средней температуры столбика, при чем объем при средней температуре принимается за единицу. Полученное таким образом кажущееся расширение умножается на высоту выступающего столба, — результат дает поправку опять-таки в делениях шкалы. Внесение этой поправки наиболее кропотливо, так как определение средней температуры столбиков является не точным, что вызывает значительную погрешность результата. Поэтому точное измерение расширения жидкостей необходимо производить так, чтобы вся трубка имела одинаковую температуру.

Предыдущее описание относится к дилатометрам, изображенным на рис. 164 и 166. Если желательно применить прибор, изображенный на рис. 167, то необходимо при помощи ртути определить объем самого дилатометра и отрезков между отдельными метками, что удобнее всего произвести постепенным подливанием и взвешиванием. Коэффициент расширения определяют лучше всего, наполняя весь дилатометр при 0°

¹ Подробные данные см. в справочнике Landolt-Börnstein'a.

ртутью и определяя ее вес, а также вес выступающего при 100° столбика. В качестве ориентировочной меры объема может служить непосредственно вес ртути, и все величины, — как ранее в делениях шкалы, — здесь выражаются в весе ртути, измеренном при 0°.

Таким образом можно составить таблицу зависимости между температурой и объемом, при чем последний будет выражен в произвольных единицах. Деля эти объемы на значение, наблюдаемое при нормальной температуре, получают окончательно все объемы отнесенными к объему при этой температуре, принятому за единицу.

Для получения из этих отдельных связанных между собою значений v и t зависимости для промежуточных температур, наносят найденные точки на координатную бумагу и соединяют их плавной кривой, или же составляют выражение вида $v_t = v_0 (1 + at + bt^2)$. Для измерений не очень высокой точности достаточно первых двух членов выражения, член с t^3 вообще редко требуется. Часто достаточно также содержащая одну постоянную формула Менделеева $v_0 = v (1 - Kt)$.

Точность определения коэффициента расширения определяется точностью определения объема (в особенности при повышенных температурах), которая достигает $\pm 0,00002$. Если требуется еще большая точность, то необходимо принять во внимание следующие обстоятельства.

1) Изменение объема дилатометра² вследствие гидростатического давления столба наполняющей жидкости (в особенности при калибровании ртутью); величину этого изменения определяют экспериментально, производя отсчет на дилатометре один раз в вертикальном его положении, другой — в горизонтальном. 2) Зависимость коэффициента расширения стекла от температуры. Наблюдают положение ртути при различных температурах и графически или арифметически определяют отклонение кривой «объем — температура стекла» от простой линейной зависимости. Зависимость между объемом и температурой по водородной шкале для ртути точно известна; она выражается формулой: $V_t = V_0(1 + 0,0001818 t + 0,00000008 t^2)$. 3) Объемное последствие стекла (см. стр. 79). От этой погрешности можно освободиться, если после определения объема при заданной температуре каждый раз производить отсчет и при 0°. Приводим несколько цифр, могущих дать представление о порядке величины объемного последствия. Сосуд из иенского стекла № 16 (термометрическое) после многомесячного лежания при 0°, объемом точно в 1000 мл, при 100° содержит 1002, 424, сразу после этого по охлаждению при 0°—1000,015. Для термометрического иенского стекла № 59 соответствующие цифры: 1000,000; 1001,779, 1000,006; для обычного стекла — 1000,000; 1003,000, 1000,050.

¹ Эта формула может быть развернута, как и предыдущая, введением членов высших степеней. При одинаковой точности она, как правило, содержит одним членом меньше, чем вышеприведенная. Ср. Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, 1887 СПб. (2-е издание Лен. отд. ГХТИ 1934).

² О мерах предосторожности при работе с дилатометром, см. Scheel, Wied. Ann. 47, 440 (1892); Charpuis, там же, 63, 202 (1897); de Lannoü, Z. physikal. Ch. 18, 443 (1895). Об абсолютном определении коэффициентов расширения жидкостей по способу сообщающихся сосудов см. Thiesen, Scheel и Diesselhorst, Wied. Ann. 60, 340 (1897); Abh. d. physik.-techn. Reichsanst. III, 1 и Z. Instr. 20, 345 (1900). О работе при высоких давлениях, см. Amagat, Ann. Chim. et Physique (6), 29, 127 и 570 (1893); Landesen, Schriften d. Naturf. Ges. Dorpat (1904); Lussana, N. Cim. (4) 2, 233 (1895), Steinmetz, Z. physikal. Ch. 5, 449 (1905).

Тепловое расширение твердых тел. Для тел неправильной формы, которые нельзя измерить геометрически, применяется специальная форма жидкостного dilatометра, предложенная van't Hoff'ом, Goldschmidt'ом и Jorissen'ом. ¹ Так как в нем содержится кроме твердого тела и жидкость, то необходимо определять количества обоих веществ, так как коэффициенты расширения их различны. ²

Определение молярного объема жидкостей при их температуре кипения. Для введенного Корр'ом сравнения молярных объемов определяется объем, занимаемый жидкостями при температуре кипения при нормальном давлении. Его можно определить прежде всего dilatометрическим путем, так как в большинстве случаев не представляет затруднений нагреть жидкость на несколько градусов выше температуры кипения, не вызывая самого кипения. Но ближе к цели ведут способы, которые дают возможность определить интересующую нас величину непосредственно.

Принцип этого метода, предложенного Ramsay'ем, заключается в том, что соответствующий пикнометр наполняется исследуемой жидкостью и нагревается в парах, которые эта жидкость выделяет при кипении под данным давлением. Из существующих типов пикнометров, предложенных Ramsay'ем, Schiff'ом, Lothar Meyer'ом, последние два наиболее удобны. Schiff пользуется пикнометром, отличающимся от пикнометра-флакона лишь более длинным узким горлом и делениями на нем вместо метки. Нагревают в парах, постукиванием или платиновой проволокой удаляют оставшиеся пузырьки воздуха или газа, отбирают капилляром столько жидкости, сколько требуется для того, чтобы мениск расположился на делениях. После отсчета точного положения мениска пикнометр вынимается, закрывается и по охлаждению взвешивается. Если предварительно определена тара, объем как пикнометра, так и деленной части горлышка и коэффициент расширения, то имеются все данные для расчета. Если p — тара пустого пикнометра, g_0 — вес ртути при 0° до начала делений, g_s — до конца делений, число которых — s , то объем I_0 пикнометра при 0° равен $0,07356 g_0$; объем i_0 каждого деления $0,07356 \frac{g_s - g_0}{s}$; если отсчет произведен на делении n , то объем равен $I_0 + ni_0$ при 0° ; при температуре t он равен $(I_0 + ni_0)(1 + \beta t)$, где β — коэффициент расширения стекла, который определяется уже известным способом. Не нужно забывать сделать также поправку на мениск, так как при определении объема ртутью мениск выпуклый, при других жидкостях — вогнутый. При узком горле (около 1 мм) можно в первом приближении принять оба мениска за полусферы и соответственно уменьшить или увеличить отсчет по шкале. ³

Еще удобнее пользоваться формой пикнометра, предложенной L. Meyer'ом и описанной Neubeck'ом ⁴ (рис. 168): узкое горло направлено вниз, а затем снова загибается вверх. Прибор вносится в колбу с кипящей жидкостью и наполняется попеременным увеличением и уменьшением

¹ Z. physikal. Ch. 17, 50 (1895).

² О саморегистрирующих dilatографax для кусков правильной формы (металлических стержней) см. Tamman и Sahmen, Drud. Ann. 10, 879 (1903); Le Chatelier, С. г. 108, 1046, 1096 (1889); 111, 123 (1890). Эти приборы часто применяются при исследовании металлов.

³ Подробности о поправках на мениск — см. стр. 299.

⁴ Z. physikal. Ch. 1, 652 (1887).

давления при погруженном в жидкость кончике капилляра. Если удалось наполнить пикнометр без единого пузырька воздуха, то поднимают прибор, подвешивают его (на проволоке) в парах и оставляют до выравнивания температуры; охлаждают, чистят и взвешивают. Объем и коэффициент расширения определяют обычным путем.

Плотности сосуществующих жидкости и пара (ортобарические плотности). Young ¹ предложил очень простой и очень точный метод определения плотности жидкости при любой температуре и при давлении ее насыщенных паров — ортобарической плотности. Две возможно одинаковые трубки (рис. 169), шириной 1—2 мм, длиной 10—20 см, толщиной стенок около 2 мм, снабжаются делениями и калибруются в пределах этих делений. Нижняя часть трубок раздувается (b), при чем размер шариков делается неодинаковым: объем одного примерно равен половине объема трубки, другого — одной трети. После этого определяют объемы обоих сосудов, и они наполняются исследуемой жидкостью до начала делений. После этого насосом выкачивается воздух (если нужно, то при охлаждении) и сосуд запаивают при с. Введенное количество можно определить взвешиванием до и после запайки, объем жидкости может быть отсчитан прямо по шкале, а объем при с ² определяется отсчетом объема жидкости в опрокинутой трубке. При нагревании всей трубки жидкость расширяется, и можно определить объем обеих фаз непосредственно по шкале и внести поправку на расширение стекла сосуда. Если весовые количества в обоих сосудах — P_1 и P_2 , объемы жидкой и парообразной фаз соответственно V_1 (V_2) и v_1 (v_2), а D и d — искомые плотности, то

$$P_1 = V_1 D + v_1 d \quad P_2 = V_2 D + v_2 d$$

$$D = \frac{P_1 v_2 - P_2 v_1}{V_1 v_2 - V_2 v_1} \quad d = \frac{P_1 V_2 - P_2 V_1}{V_2 v_1 - V_1 v_2}$$

Сжимаемость газов. Измерение сжимаемости газов и паров при низких давлениях можно производить помощью прибора Hoffmann-Gay Lussac'a для определения плотности паров, присоединив к газособиранелю (стр. 297) дополнительный манометр. ³ Источником ошибок, требующим особого внимания, является адсорбция на стенках; см. стр. 69, прим. 1 и книгу Freundlich'a, Kapillarchemie.

При применении более высоких давлений приходится увеличивать толщину стенок всех частей аппарата. Измерительный сосуд помещают

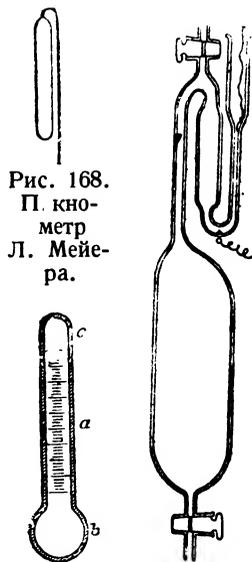


Рис. 168. Пикнометр Л. Мейера.

Рис. 169. Пикнометр-тубка Юнга. Рис. 170. Пьезометр для жидкостей.

¹ J. Chem. Soc. London, 59, 37 и 911 (1891). Настоящее описание дано по Ter Gazarian, J. Chim. physique 4, 140 (1906); см. также v. Hirsch, Wied. Ann. 69, 456 (1899).

² Об определении объема с по вытеснению воды, см. Centnerszwer, Z. physikal. Ch. 49, 199 (1904).

³ О более точных измерениях см. Rayleigh, Z. physikal. Ch. 37, 713 (1901); 41, 71 (1902). Остальная литература в Berichte der Deutschen Atomgewichtskommission.

в рубашку, выдерживающую высокое давление, наподобие жидкостного пьезометра (см. дальше). Подробности методики описаны у Amagat и в Abhandlungen des Physik. Laboratoriums zu Leiden ¹ (о насосах — см. дальше).

Сжимаемость твердых и жидких тел. Влияние давления при обычной температуре выражается в 0,0002 — 0,02 % первоначального объема на одну атмосферу. Можно пользоваться для работы или очень точным измерением объема в улучшенном Röntgen'ом и Schneider'ом ² Oersted'овском пьезометре или же очень большими давлениями. Для последнего способа наиболее подходящим нужно считать способ Richards'a и Stull'я, ³ при котором отпадает утомительное калибрование капилляра и почти исключается влияние теплоты сжатия. Сосуд (рис. 170), емкостью около 20 мл, наполняют ртутью, не оставляя и следов воздуха, до наступления соприкосновения мениска ее с верхним заостренным платиновым контактом и определяют вес ее. Затем с помощью держателя укрепляют прибор в толстой бомбе из стали или железа (см. дальше); нижний контакт погружен в ртуть, занимающую внутренность бомбы до половины высоты, верхний выводится наружу через крышку сквозь изолирующую втулку. После этого бомба доверху заполняется глицериновой водой, закрывается, соединяется помощью медного или стального капилляра с нагнетательным насосом, контакты включаются в цепь аккумулятора и гальваноскопа или электрического звонка. При повышении давления уровень ртути понижается, ток прерывается, и указатель тока перестает отклоняться. Давление понижают до восстановления контакта, записывают его и снижают до атмосферного. Через отверстие в крышке бомбы, закрываемое винтовой пробкой и расположенное точно над воронкой прибора, вносят в последнюю при помощи капиллярной пипетки отвешенное количество ртути, от 0,02 до 0,05 г, в зависимости от задаваемого давления, снова завинчивают отверстие, повышают давление на 50 — 100 атмосфер против первого раза и записывают его значение в момент замыкания тока. Так продолжают до конца шкалы манометра. Из полученных данных вычисляется кажущаяся сжимаемость ртути.

Первоначальный вес ртути пусть будет g г, начальное давление — p_1 , после введения x г ртути — p_2 , тогда g г $\left(= \frac{g}{13,55} \text{ мл при } 18^\circ \right)$ потеряли вследствие сжатия $\frac{x}{13,55}$ мл объема при условии, что объем стеклянного сосуда не изменился. В этом случае сжатие ртути на каждую атмосферу ⁴ $\beta^1 = \frac{x}{g \cdot (p_2 - p_1)}$. Но так как стекло также сжимаемо, величина x слишком мала. Поправку на сжимаемость стекла проще всего внести, прибавляя величину, определенную Amagat'ом. При комнатной температуре

¹ Kamerlingh Onnes с сотр.; см. также Cohen и Schut, Piezochemie, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft.

² Wied. Ann. 29, 165 (1886).

³ Z. physikal. Ch. 49, 1 (1904) и 61, 77 (1908). Литература: Cohen и Schut (см. выше, прим. 1). В качестве нагнетательного насоса пригоден насос Cailletet. О сжимаемости стекла см. E. P. Perman и W. D. Urry, Pr. physic. Soc. London 40, 186 (1928).

⁴ Нужно удостовериться, проградуирован ли манометр на атмосферы или кг/см². В СССР проверка их производится ВИМС'ом.

она равна $2,3 \cdot 10^{-6}$. Для β^1 получается величина $3,8 - 3,9 \cdot 10^{-6}$, почти независимая от давления.

Если нужно определить коэффициент β любой жидкости, например, раствора соли, то наполняют ею сосуд до половины расширенной боковой трубки, оставляя остальную часть прибора наполненной ртутью. Количество вещества попрежнему определяется весовым путем. При каждом опыте добавляют $0,2 - 0,5$ г ртути. Если взято m г раствора (уд. веса d), n г ртути, затем в интервале давлений $p_2 - p_1$ добавлено y г ртути, то β определится из выражения:

$$\beta = \frac{d(y - w)(1 - \beta \cdot p_1)}{(p_2 - p_1)m \cdot 13,55} + \beta',$$

где w — вес ртути, который был бы израсходован вместо x , если бы раствор был заменен равным объемом ртути.

Для твердых тел можно воспользоваться тем же принципом, но сосуды должны иметь несколько иную форму. На рис. 171 изображен прибор, применяемый Richards'ом и Stull'ем¹ для твердых тел, не растворяющихся в ртути и не пористых. Пробка сделана пустотелой и открытой сверху, чтобы ее можно было загружать ртутью.

Бомбы (для высоких давлений). Материалом служит чаще всего сталь с большим сопротивлением на разрыв и большой вязкостью (напр., весьма пригодной оказалась хромо-ванадиевая сталь). Крышку и дно² можно утолщать по желанию, но отношение внутреннего диаметра к толщине стенки должно быть заранее тщательно рассчитано. Если обозначить через s толщину стенки, d — внутренний диаметр (в сантиметрах), k — допустимое «напряжение на разрыв» (прочность), p — рабочее давление внутри (в кг/см²), то для т р у б

$$\frac{s}{d} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{k + 0,4p}{k - 1,3p}} - 1 \right),$$

или, если

$$\frac{2s}{d} + 1 = \xi, \quad \text{то } p = k \cdot \frac{\xi^2 - 1}{0,4 + 1,3\xi^2}.$$

Для шаров, где d — внутренний диаметр, —

$$\frac{s}{d} = \frac{1}{2} \left(\sqrt[3]{\frac{k + 0,4p}{k - 0,65p}} - 1 \right) \quad \text{или, соответственно, } p = k \frac{\xi^3 - 1}{0,4 + 0,65\xi^3}.$$

При комнатной температуре значения k : для литой стали — 13 000, мягкой стали — 7 000, чугуна — 2 300, меди — 3 500, стекла —

¹ Z. physikal. Ch. 49, 1 (1904) и 61, 77 (1908); см. также Cohen и de Voer, Z. physikal. Ch. 84, 71 (1913). Там же конструкции приборов для тел, реагирующих со ртутью. Между ртутью и реагирующим с нею веществом обычно остается воздух. Этой погрешности можно избежать, закругляя углы и грани или, наконец, начиная опыт не от атмосферного давления, а на несколько атмосфер выше.

² Днище для большей прочности должно быть не плоским, а шарообразным.

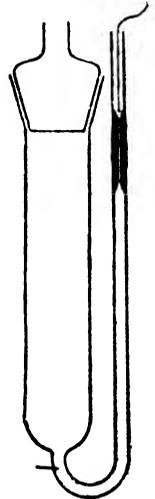


Рис. 171. Пьезометр для твердых тел.

300 — 900. Во всяком случае отношение $\frac{s}{d}$ на практике нужно брать больше рассчитанного в три и более раза, в особенности для стекла. ¹

В вышеприведенном расчете не учтено изменение формы вследствие растяжения.

Сопротивление сплющиванию под влиянием внешнего давления длинной трубы с толщиной стенки s и радиусом r см приблизительно равно: ²

$$p = \frac{E}{4} \left(\frac{s}{r} \right)^3,$$

где E — модуль упругости. Последний равен для меди и никкеля $1,2 \cdot 10^6$, для железа и стали $1,7—2,1 \cdot 10^6$, для латуни $—0,7 \cdot 10^6$, для серебра $—0,8 \cdot 10^6$, для бронзы $—1,7 \cdot 10^6$, для свинца $—0,2 \cdot 10^6$ кг/см², при чем с повышением температуры он значительно уменьшается. Длинная латунная трубка, диаметром 2 см и толщиной стенки 0,1 мм, из которой выкачан воздух, сплющивается уже при атмосферном давлении.



Рис. 172. Клинообразная выточка.

Короткие концы трубок (длина < диаметра) держивают большее давление, чем длинные.

Плотность в местах соединения крышки с корпусом и других частях достигается различными способами. Самым слабым местом является стык между крышкой и трубой бомбы, так как здесь поверхность соприкосновения наибольшая. При малых давлениях, до 300 кг/см², можно ограничиться прокладкой кольца из вулканизированной фибры, ³ к которой прижимаются остроконечные выточки в крышке; при таких давлениях крышка может навинчиваться непосредственно без помощи накладной гайки, как при калориметрических бомбах ⁴ (ср. гл. 13, стр. 371). До 1000 кг/см² достаточно снабдить крышку и бомбу клинообразными выточками (рис. 172 и 173), в которые вкладывается серебряная или медная проволока, диаметром несколько больше, чем ширина канавки; ⁵ в данном случае рекомендуется применение накладной гайки. Для более высоких давлений эти конструкции уже непригодны; предложено большое количество различных затворов. Часто крышка снабжается коническим выступом, внутренность бомбы растачивается также на конус и между ними вкладывается манжета из подходящего мягкого материала. Гораздо целесообразнее снабжать бомбы затворами, разра-

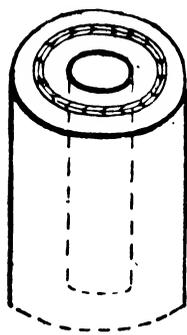


Рис. 173. Бомба с круговой прокладкой.

боте различных затворов. Часто крышка снабжается коническим выступом, внутренность бомбы растачивается также на конус и между ними вкладывается манжета из подходящего мягкого материала. Гораздо целесообразнее снабжать бомбы затворами, разра-

¹ Об отношении материалов к большим нагрузкам, см. Bridgman, Phil. Mag. (6) 24, 63 (1912) и Pr. Am. Acad. 62, 187, 207 (1927).

² Hütte, т. 1; см. также: Cook, Phil. Mag. (6) 50, 844 (1925); Melhard, Die Wandstärkeberechnung druckbeanspruchter Gefäße. Leipzig, O. Spamer (1929). О свойствах стекла, также при высоких температурах, см. Laubengeyer, Ind. eng. Chem. 21, 174 (1929).

³ Drucker, Z. physikal. Ch. 52, 653 (1905).

⁴ Drucker, там же.

⁵ Ritzel, Z. physikal. Ch. 60, 319 (1907); Noyes и Coolidge, Z. physikal. Ch. 46, 323 (1903).

ботанными Haber'ом и le Rossignol'ем, ¹ Bergius'ом, ² Stuckert'ом и Enderli, ³ в которых уклон обоих конусов различен; такое выполнение (рис. 174) вполне непроницаемо и легче разбирается, чем все другие. Крышка может быть изготовлена также из иного материала, чем корпус, нужно лишь соблюдать условие, чтобы термические коэффициенты обоих материалов были близкими, в особенности при работе с высокими температурами.

Затвор можно поместить также в цилиндрической части бомбы. Очень просто и совершенно осуществил такой затвор Des Coudres ⁴ при помощи размягченного кольца *d* из вулканизированной фибры, посаженного на крышку (*D*), снабженную штыковым затвором (рис. 175). (К крышке, также присоединены и другие части прибора). Аналогичным же образом осуществлены затворы Johnston'a и Adams'a, ⁵ Cohen'a, ⁶ Staehler'a ⁷ и других.

Bridgman ⁸ использовал это соединение, отказавшись совершенно от крышки и соединив это уплотнение с цилиндрическим штампом. Штамп (рис. 176) состоит из верхней части *P* и нижней части *A*. *P*, давит на кольцо *R* из твердой стали, которое в свою очередь давит на кольцо *C* из мягкой стали. В нижней части *C* выточена кольцевая канавка, заполненная оловянным припоем. Под этим кольцом расположено непосредственно на *A* уплотняющее резиновое кольцо *B*. Легко заметить, что *B* сжимается тем сильнее, и, значит, тем больше плотность соединения, чем больше давление, действующее на *P*.

Трубки, входящие в корпус или крышку, снабжают коническими ниппелями, туго ввинчиваемыми на кожаных, фибровых, свинцовых

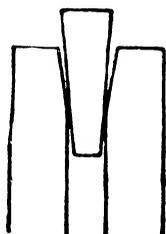


Рис. 174. Бомба с затвором в виде конуса.

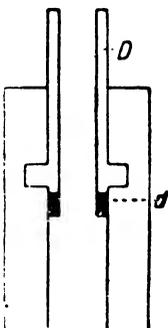


Рис. 175. Бомба с штыковым затвором.

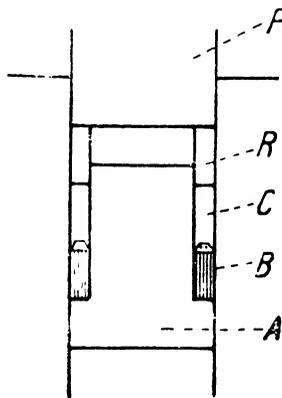


Рис. 176. Затвор по Бриджмену.

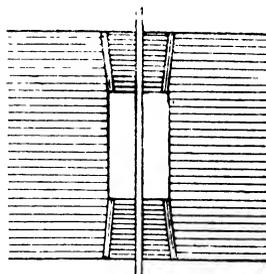


Рис. 177. Подвод тока.

¹ Z. Elektrochem. 14, 186 (1908); 19, 57 (1913).

² Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. Halle, W. Knapp (1913).

³ Z. Elektrochem. 19, 570 (1913).

⁴ Ber. Sächs. Ges., Mathem. Naturw. Kl. 62, 296 (1910).

⁵ Am. J. Sci. 31, 501; рефер. Z. Instr. 31, 293 (1911).

⁶ Подробные сведения и цитаты см. E. Cohen и W. Schut, Piezochemie, Leipzig (1919).

⁷ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 2070 (1913).

⁸ Pr. Am. Acad. 49, 627 (1914); рефер. D. Mech.-Ztg. (1915), стр. 67.

или из слоновой кости прокладках, так как их в большинстве случаев не приходится разбирать. Вводы, которые должны быть изолированы (подвод тока), укрепляют подобным же образом, например так, как изображено на рис. 177. Жидкости, передающие давление (глицериновая вода) ¹ подводят с помощью толстостенных эластичных капилляров. До 1000 кг/см² можно пользоваться медными трубками с просветом в 1,5 мм и толщиной стенки 1 мм; до 4000 — такими же стальными. Для более высоких давлений Bridgman (см. выше) высверливал стальную проволоку и закаливал ее. См. также стр. 213.

Для создания давления пользуются чаще всего гидравлическими поршневыми насосами: раньше были употребительны конструкции Cailletest'a, теперь же новые формы — мощные конструкции Schäffer'a и Budenberg'a в Магдебурге и Гос. Института Высоких Давлений (ГИВД) в Ленинграде. Описания их приводить не будем, так как изготовить их самим нельзя, к продаваемым же насосам обычно прилагается подробная инструкция.

Бомба с мешалкой описана у Stuckert'a и Enderli (см. выше); другая конструкция, допускающая взятие проб для анализа без открывания бомбы — у Sill'я; ² автоматическое приспособление для поддержания давления при продолжительных опытах — у Cohen и de Voer; ³ конструкция со стеклянными глазками для осмотра внутренности бомбы — у W. Wahl'я. ⁴

Измерение давления. Для этой цели служат описанные на стр. 158 и сл. манометры высокого давления. Поршневые и пружинные манометры присоединяют к автоклаву, как описано выше, при помощи капилляров, а другие, как электрические манометры сопротивления, вставляют внутрь, а наружу выводят только провода.

Для измерения температуры в бомбах пригодны термостолбики и электрические термометры сопротивления (ср. гл. 19). ⁵

Глава 9

Температура кипения, давление паров, температура плавления и критические величины

Давление паров, температура кипения. Давление насыщенных паров жидкости ⁶ определяется или статическим методом по величине давления в замкнутом пространстве или динамическим —

¹ Ртуть при очень высоких давлениях разрушает металлы; Bridgman, Pr. Am. Acad. 46, 326 (1911).

² J. Am. Chem. Soc. 38, 2632 (1907).

³ Z. physikal. Ch. 84, 32 (1913); см. также Cohen и Schut цит. выше; Cohen, Z. physikal. Ch. 104, 323 (1932), где описаны также специальные приспособления для различных целей. О бомбах для высоких температур — см. Moore, J. Am. Chem. Soc. 39, 1173 (1917).

⁴ Z. physikal. Ch. 83, 758 (1913).

⁵ Специальная форма — у Cohen и de Voer, Z. physikal. Ch. 84, 56 (1913).

⁶ Здесь подразумевается давление паров над плоской поверхностью. Об измерении давления над изогнутыми поверхностями (в капиллярных трубках) см. И. Л. Шерешевский, J. Am. Chem. Soc. 50, 2966, 2980 (1928).

по температуре кипения под заданным давлением. При первом способе между жидкостью и парами существует (практически) постоянное равновесие, а при динамическом — постоянное температурное равновесие, зависящее от одновременного подвода и отвода тепла. Поэтому статический метод дает действительные давления паров находящейся в приборе жидкости, тогда как динамический — дает лишь количественное представление о ранее существовавшем процессе. При применении совершенно однородных жидкостей оба способа дают одинаковые результаты,¹ но подобные чистые жидкости трудно доступны. Следы растворенных летучих веществ.² (воздух, бензин) мало влияют на температуру кипения, так как они сравнительно быстро испаряются, но часто значительно повышают давление паров жидкости, измеряемое статическим путем. Поэтому, если дело идет об измерении давления паров таких «загрязненных» жидкостей, т. е. на самом деле растворов, то скорее применим статический способ, тогда как динамический более подходит в тех случаях, когда, несмотря на присутствие незначительных количеств летучих загрязнений, желательно знать также и давление паров жидкости.

Статическое измерение давления паров. При чистых веществах кроме температуры измерять приходится только давление. Манометр выбирают в зависимости от величины давления из типов, описанных в главе 7; при этом нужно не упускать из виду, что жидкость манометра не должна вступать в реакцию с исследуемой жидкостью и не должна растворять ее паров. Если температура опыта ниже комнатной, и поэтому можно не опасаться конденсации паров в манометре, то можно в термостат поместить только сосуд с исследуемой жидкостью (так как при передаче давления совершенно безразлично, какова температура в соединительных трубках). Если же температура сосуда выше комнатной, и нельзя или нежелательно подогревать манометр, помещая его в термостат, то применяют промежуточный манометр. Этот последний служит большей частью нулевым прибором и может быть сделан очень небольшим. Его помещают в соединении с прибором в термостат, а с другой стороны — соединяют с главным манометром. Для этой цели можно воспользоваться стеклянным или кварцевым манометром по рис. 107 на стр. 160, делая его такой чувствительности, которая соответствует допустимой погрешности измерения. При не очень высоких температурах, когда давлением паров ртути можно пренебречь, пригоден манометр с «погруженным краном»,³ изображенный на рис. 178, оба колена кото-

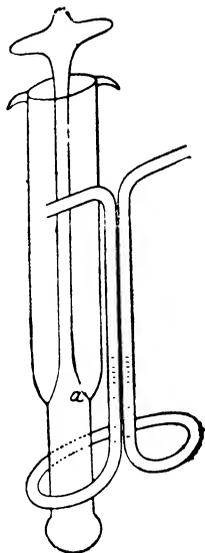


Рис. 178. Ртутный промежуточный манометр.

¹ Ramsay и Young, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 2109 (1886); Ka h l b a u m, Z. physikal. Ch. 13, 14 (1894).

² T a m m a n n, Wied. Ann. 32, 683 (1887).

³ Пробка крана — пустотелая, внизу открытая и снабженная в верхней части малым отверстием (а) для того, чтобы ее всегда можно было заполнить ртутью и таким образом совершенно изолировать поперечное отверстие.

рого снабжены короткой шкалой ¹ (лишь слегка намеченной на рисунке). Если давление паров ртути становится значительным и заметным, то внесенная поправка на таковое не является точной. Объясняется это тем, что поправку можно вычитать из отсчета только в том случае, когда ртутные пары равномерно заполняют все пространство от внутреннего мениска ртути до поверхности жидкости, если же ртутные пары располагаются тяжелым, несмешивающимся слоем над мениском ртути, то поправка теряет всякий смысл. Действительное же распределение паров ртути установить невозможно.

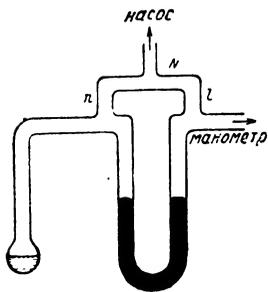


Рис. 179. Устройство дополнительного трубопровода для регулирования давления.

Как выше указано, до начала опыта нужно удалить посторонние газы. Для этого сильно охлаждают вещество в приемнике, лучше всего — до затвердевания, и затем быстро и сильно откачивают газы насосом.

После этого отключают от насоса, нагревают, если возможно, до слабого кипения, снова сильно охлаждают, как и раньше, и вновь соединяют с насосом. Эту операцию повторяют несколько раз. Рекомендуется еще раз произвести откачивание после измерения для того, чтобы установить, остается ли давление постоянным. Если при исследовании смесей существует опасение,

что после такой подготовительной манипуляции изменится их состав, то после опыта нужно произвести их анализ.

Во время откачивания может быть приключен манометр или промежуточный манометр. В этом случае устраивают дополнительный трубопровод *N* (рис. 179), который в *n* может быть запаян, или должен быть снабжен краном. Частью *l* пользуются после запайки при измерении, для регулировки количества воздуха, необходимого для передачи давления.

Можно избавиться от вредного влияния летучих загрязнений, делая парциальное давление паров загрязнителя практически одинаковым с обеих сторон манометра. Этого можно достигнуть, применяя, например, для воды и водных растворов дифференциальный тензиметр ² (рис. 180). В один шарик вносят концентрированную серную кислоту, пятиокись фосфора или другой поглотитель водяных паров с малым собственным парциальным давлением, в другой шарик — измеряемый водный раствор, в манометр (диаметром в 2 — 3 мм) — индикаторную жидкость с малым давлением паров, не смешивающуюся с водой (как ртуть, оливковое масло, парафиновое масло, бромнафталин, тетралин); после этого запаивают все отверстия кроме одного, через которое производят откачивание насосом, который к нему и присоединяют. Тензиметр в горизонтальном положении откачивается

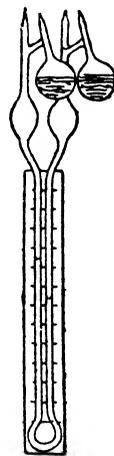


Рис. 180. Дифференциальный тензиметр.

¹ Вместо нее можно подвесить шкалу позади обоих колен манометра.

² Cp. Frowein, Z. physikal. Ch. 1, 1 (1887); 17, 52 (1895).

до возможного предела, запаивается и оставляется в покое на полчаса. При откачивании и во время покоя резервуар с жидкостью рекомендуется погрузить в охлаждающую смесь. При горизонтальном положении аппарата манометрическая жидкость перетекает в расширения на трубках, так что давление остатков воздуха в обеих половинах прибора выравнивается. Затем тензигметр ставится вертикально, вносится в термостат, где через некоторое время на манометре устанавливается разность уровней, соответствующая давлению паров водного раствора. Чувствительность манометра можно увеличить по желанию, наклоняя его (стр. 161). Можно также соединить сушильные камеры и резервуары с жидкостью краном (хорошо притертым), открываемым во время откачивания и закрываемым по окончании его; в этом случае можно откачивать в вертикальном положении, так что расширения на манометре делаются излишними. Вместо крана можно пользоваться простой соединительной трубкой, запаиваемой после откачивания, или ртутным затвором, описанным на стр. 202.

Если манометрическая жидкость не должна приходить в соприкосновение с водяными парами, то между ними включают ртуть.¹

Если неизвестен подходящий поглотитель для паров данной жидкости, то можно обойтись очень энергичным охлаждением одного из шариков (эфир и твердая углекислота), см. стр. 201, рис. 154. Величину поправки на воздух определяют, охлаждая оба сосуда эфиром и твердой углекислотой и замечая показания манометра.

Дифференциальный тензигметр служит также для измерения давления газообразных веществ, находящихся в равновесии с твердыми телами, например, давления водяных паров солей, содержащих кристаллизационную воду. Твердые тела должны быть как можно лучше измельчены; далее нужно озаботиться наличием достаточного количества «фаз»² (ср. «Растворимость твердых тел в газах»).

Малые давления паров. В том случае, если по каким-либо причинам нельзя пользоваться манометрами, в особенности при очень малых давлениях или тяжелых парах, можно применять способ подхватавания, который состоит в продувании индифферентного газа. Этот последний должен быть подогрет до температуры опыта. Измеряют давление и продутый объем, конденсируют увлеченное количество исследуемого вещества и взвешивают его. Определенное таким образом по газовому закону количество молей так относится к количеству молей вспомогательного газа, как неизвестное давление паров к давлению газа. (Подробности об этом — см. в гл. 12). Для твердых тел этот способ не дает точных результатов, так как поверхность охлаждается вследствие потери теплоты на испарение.³

О статических измерениях в случае твердых растворов — см. F. W. Küster.⁴

¹ Johnston, Z. physikal. Ch. 62, 330 (1908); Schottky, там же 64, 433 (1908).

² О динамических измерениях — см. Linebarger, Z. physikal. Ch. 13, 500 (1894).

³ Сильное просасывание воздуха без достаточного подогрева может значительно исказить температуру [Kahlbaum, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 3152 (1885)].

⁴ Z. physikal. Ch. 51, 225 (1905); Сперанский, там же 46, 70 (1903).

Малые давления паров можно определять также методом истечения, описанным в гл. 12, стр. 293 и применяемым для более высоких давлений, при определении плотности газов. При очень малых давлениях (ниже 1 мм Hg) применима формула Knudsen'a: ¹

$$p_1 - p_2 = \frac{G}{t} \cdot \frac{w_1 + w_2}{\sqrt{d}},$$

где p_1 — (большее) измеряемое давление с одной стороны отверстия, p_2 — значительно меньшее давление с другой стороны, G — вес протекшего количества, t — время, w_1 — сопротивление трения в отверстии, w_2 — во внешнем пространстве, d — плотность газа (p_1 и p_2 в дин/см²; G — в г, t — в секундах, при температуре опыта ниже d дин/см²). При соответствующих условиях опыта можно пренебречь величиной w_2 , при чем

$w_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{A}}$, где A — площадь отверстия в см². Если сделать p_2 очень малым по сравнению с p_1 , то, при условии, что $pv = RT$ и при известном молярном весе M

$$p_1 = \frac{G}{A \cdot t} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}.$$

где R выражено в эргах.

Этот способ применялся неоднократно. Мы опишем его в том виде, как он применялся Th. H. Swan'ом и Н. Маск'ом. ²

Тонкий слой вещества вносят в маленький сосуд G (рис. 181), изготовленный из (иногда позолоченной) латуни с плотно навинчиваемой крышкой. Эта последняя в средней части снабжена возможно тонкой диафрагмой с очень небольшим отверстием с гладкими краями. Величина отверстия точно измеряется или непосредственно окулярным микрометром, или по снятым с определенного расстояния фотограммам. G плотно вдвигается в стеклянную трубку R , диаметром 4—5 см, другое колено которой соединено с охлаждаемой твердой углекислотой ловушкой для ртутных паров Q . К последней присоединены манометр и насос высокого вакуума. R и G помещаются в термостат.

Рис. 181. Кинетический способ измерения давления паров.

Измерение можно производить с точностью до 10^{-4} мм Hg. При твердых веществах приходится работать с очень узким отверстием, следовательно, с небольшой скоростью, чтобы температура не снизилась вследствие малой теплопроводности. До опыта необходимо, конечно, удалить все газы. Для определения потери в весе G каждый раз необходимо открывать прибор; этого можно избежать, если включить в схему при-

¹ Ann. Physik. (4) 28, 999; 29, 179 (1909); 32, 809 (1910).

² J. Am. Chem. Soc. 47, 2112 (1925); Woodrow, Physik. Rev. 4, 119 (1918); Shradler и Sherwood, там же, 12, 70 (1918); Langmuir, там же 3, 239 (1913); 4, 377 (1914); Pilling, там же 18, 362 (1926); Egerton, Phil. Mag. 33, 33 (1917); M. Volmer, Z. angew. Ch. 34, 150 (1921); Z. physikal. Ch. 115, 232 (1925); H. Weide и F. R. Bichowsky, J. Am. Chem. Soc. 48, 2529 (1926); Th. de Vries и W. A. Rodebush, там же 47, 2488 (1925); 49, 656 (1927).

способность, изображенное на рис. 182. В этом последнем, включаемом между R и Q , можно конденсировать пары, как описано в гл. 11, стр. 284, сильно охлаждая пробирку. После опыта отпаивают пробирку и взвешивают ее; для повторения опыта служит вторая пробирка. Прибор приходится открывать только при необходимости исследовать другое вещество.

При дегазировании лучше всего дают веществу попеременно затвердевать и плавиться.

Давление водяных паров водных растворов определяется или гигрометрически (точка росы, волосяной гигрометр), или по увеличению веса капли концентрированной серной кислоты, пробывшей продолжительное время в вакууме вблизи исследуемой жидкости. ¹ См. об этом гл. 12, стр. 322 и сл.

Динамический метод. Температура кипения.

Равенство температуры термометра, жидкости и пара, а также отсутствие летучих примесей в слое паров, соприкасающемся с жидкостью и термометром, является основным условием исключения значительной постоянной погрешности при определении температуры кипения.

Термометр непрерывно обменивается тепловой с окружающей средой как путем лучеиспускания, так и путем конвекции; он принимает следовательно температуру среды только в том случае, если подведение или отвод теплоты велики, т. е. если жидкость испаряется быстро, если шарик термометра соприкасается непосредственно с испарившейся жидкостью, и если теплообмен между термометром и внешней средой сведен к минимуму.

Так как жидкости, не содержащие газов, легко перегреваются и вследствие этого кипят толчками, при чем сильно ухудшается теплообмен между паром и жидкостью, то термометр, погруженный в жидкость, часто показывает слишком высокую температуру. Лучший способ избежать перегрева, это—нагревать жидкость до кипения при помощи введения или пропускания пара той же жидкости.

Проще всего достигают этого, вводя термометр в пары кипящей жидкости. Сконденсировавшаяся вначале на термометре жидкость в дальнейшем нагревается лишь выделяющимся паром, и термометр указывает таким образом температуру кипения жидкости, конденсирующейся на шарике термометра.

Паровое пространство в простейшем случае состоит из вертикальной трубки, обернутой, для температур около 50° , войлоком (рис. 183а), или окруженной паровой рубашкой (рис. 183б и 183в), (Kahlbaum). ² Для защиты термометра от прямого излучения тепла горелкой могут служить колена в подводящей трубке, асбестовые щитки, наконец, обертывание шарика термометра асбестом или ватой. Температурные ошибки, вызванные перебрасыванием кипящей жидкости, невелики, в особенности

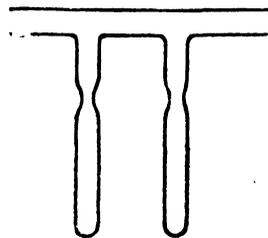


Рис. 182. Прибор для конденсации паров.

¹ См. также Müller-Erzbach, Z. physikal. Ch. 19, 138 (1892); Cumming, J. Chem. Soc. London, 95 1772 (1910).

² На рис. штриховкой показана изоляция из непроводящих материала ов (войлок, вата, асбест, воздух, пар и т. п.).

если имеют дело с однородными жидкостями; этот источник погрешностей может быть легко устранен соответствующей конструкцией паробразователя.

Так как отгонки не требуется, то пар необходимо конденсировать помощью соответствующего холодильника. Старая малопроизводительная форма холодильника Liebig'a уступила теперь место более новым конструкциям различной эффективности.

Так как при заданной температуре и скорости циркуляции охлаждающей жидкости наибольшее значение имеет отношение охлаждающей поверхности к размерам парового пространства, то стараются всегда по возможности увеличивать это отношение. Целесообразным оказалось подвешивать холодильник в парах (рис. 184), увеличивая таким образом поверхность. Fiedrichs¹ считает, что особенно действительна винтообразная рубашка, которую мож-

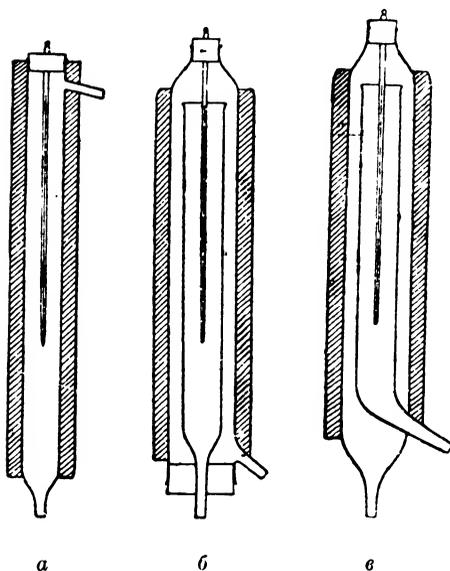


Рис. 183. Паровая рубашка.

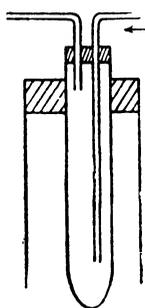


Рис. 184. Внутренний холодильник.

можно заменить гладкой трубкой, окруженной запаянной с обоих концов стеклянной спиралью. При конденсации с обратным холодильником капли конденсата не должны соприкасаться с шариком термометра. Достичь этого можно любым способом.

Более загрязненные жидкости необходимо предварительно фракционировать при помощи дефлегматора.² Весьма производителен и в то же время легко выполним дефлегматор Непре'я³ (рис. 185 а). Наполняют его стеклянными бусами диаметром 4 мм.⁴ Он непригоден для перегонки небольших количеств, так как значительное количество жидкости под конец задерживается на бусах. Для фракционирования небольших количеств бусы вносят непосредственно в цилиндрический кипятильник (рис. 185 б), или применяют грушевидный дефлегматор Young'a (рис. 185 в).⁵

¹ Z. angew. Ch. 33, 29 (1920).

² Разделить жидкости, дающие смесь с постоянной точкой кипения, удается лишь после повторного фракционирования при двух различных давлениях.

³ Z. anal. Chem. 20, 502 (1881); см. также Young, J. Chem. Soc. London (1899), 694 об относительной производительности различных дефлегматоров; также монографию Young, Fractional Distillation, London (1903). Paul и Schantz, см. стр. 223, прим. 1 и v. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation (1923) (Schimmel & Co, Miltitz bei Leipzig).

⁴ Для воды нельзя применять стеклянные бусы.

⁵ При высококипящих жидкостях дефлегматор должен быть хорошо защищен и, в случае нужды, даже подогрегт снаружи до нужной температуры. Другие формы — см. S. Young, выше цит.

И при точных определениях температуры кипения почти чистых жидкостей для уверенности полезно включить до парового пространства дефлегматор. Изображенный на рис. 186 прибор, простой в изготовлении, можно, например, применять для проверки 100-градусной точки термометров.

Несколько видоизмененная форма дефлегматора ¹ (рис. 187) имеет то преимущество, что благодаря особому приспособлению в виде поворотного холодильника можно попеременно и фракционировать и определять температуру кипения.

При работе с жидкостями, которые при заданном давлении кипят при температуре ниже комнатной, понятно недопустимо погружение

термометра в паровое пространство, так как на нем, конечно, не будет происходить никакой конденсации паров. ² В этом случае термометр необходимо погружать в жидкость (см. дальше) или пользоваться указанным Ramsay'ем и Young'ом ³ способом, пригодным для динамического определения давления паров вообще (рис. 188).

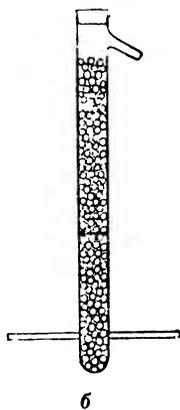
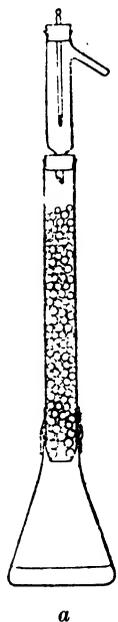


Рис. 185. Дефлегматоры.

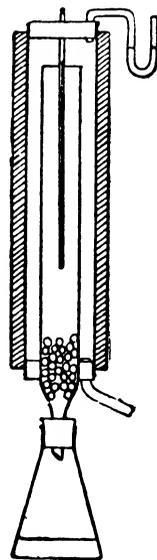


Рис. 186. Двойная паровая рубашка.

По этому способу шарик термометра обматывается подходящим пористым материалом, ватой или асбестом, и плотно вставляется при помощи пробки в кипятельную трубку *S* с отводной трубкой *r*. Через ту же пробку проходит капельная воронка, оттянутый конец которой соприкасается с шариком термометра. Боковую трубку *r* соединяют с холодильником и большим сосудом, служащим для выравнивания колебаний давления; кипятыльник *S* помещают в баню, температура которой выше температуры кипения жидкости при заданном давлении. Опыт производят, открывая кран, вливая жидкость в кипятельную воронку *H*, чтобы смочить всю поверхность обмотки термометра, и затем ставят кран в такое положение, чтобы поступление жидкости пополняло лишь убыль от дистилляции через *r* (еще лучше урегулировать кран так,

¹ Paul i Schantz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 2285 (1914); Arch. d. Pharm. 257, 124 (1919). Там же подробные сравнительные данные.

² Ramsay, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 2112.

³ Z. physikal. Ch. 1, 237 (1887).

чтобы небольшой избыток жидкости по каплям медленно стекал с шарика термометра).

Исследуемая жидкость должна быть чиста, так как в противном случае менее легучая часть скапливается в пористой оболочке.

Подходящий и удобный для очень малых количеств жидкости способ предложили Smith и Menzies.¹ Вещество (около 0,1 г или меньше) вносится в маленький шарик (рис. 189), укрепленный на термометре, который помещен в стакане, наполненном жидкостью с подходящей температурой кипения. Температурой кипения считается та, при кото-

рой продолжительное время выделяются пузырьки пара. Если пар растворим в жидкости стакана, то пузырьков не появляется, почему в этом случае наблюдают не пузырьки, а проникновение жидкости до

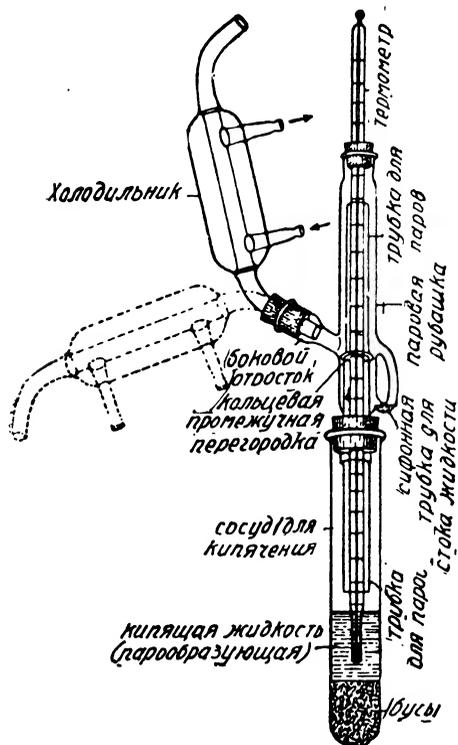


Рис. 187. Прибор для кипячения с перегонной насадкой.

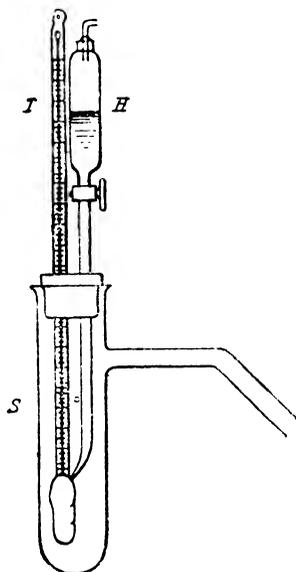


Рис. 188. Прибор для кипячения по Рамзаю и Томасу.

отмеченной черты на отводной трубке шарика. Поправкой на давление служит пересчитанная на ртуть высота жидкости от поверхности бани до уровня в трубке. Плотности соответствующих веществ (вода — см. стр. 171, серная кислота 92,8%, парафин, $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ 54,5 : 45,5 по весу) при различных температурах наносят на диаграмму, при помощи которой можно быстро производить необходимые пересчеты.

Температуры кипения жидкостей или смесей. При исследовании жидкостей и смесей нельзя вносить термометр в паровое пространство, так как состав конденсирующейся на термометре жидкости отличается от взятой.

¹ Z. physikal. Ch. 75, 494 (1911); J. Am. Chem. Soc. 32, 907 (1910). Об источниках ошибок (поверхностное натяжение и т. п.) см. оригинал.

Наиболее подходящим является прибор, изображенный на рис. 190, так как в нем легко устраняются как перегрев пара, так и разгонка на составные части. (При длительных опытах прибор соединяется с обратным холодильником). Хорошего соприкосновения пара с жидкостью достигают равномерным, сильным, почти бурным кипячением и достаточно высоким столбом жидкости (непосредственно не нагреваемой), сквозь которую проникает выделяющийся пар, достаточно высоким¹ слоем «наполнителя» (бус, гранатов, платиновых тетраэдров) (см. дальше), которым распределяются пузырьки пара. При небольшом пламени достаточно собственно не кипения, а легкого перегрева и выравнивания температуры отдельных частей жидкости. Правильность кипения узнают по тому, что ни изменение пламени горелки, ни прибавление «наполнителя» не изменяют температуру больше, чем на несколько тысячных градуса.²

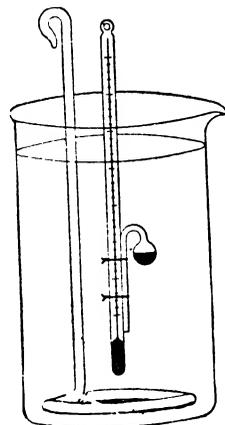


Рис. 189. Прибор для кипячения очень малых количеств.

Термометр должен быть погружен в жидкость настолько, чтобы шарик его к началу кипения весь находился в жидкости.

Успокоители кипения. Для борьбы с толчками, случающимися при кипении жидкостей, не содержащих газа, очень действительными оказываются введенные извне пузырьки воздуха: пропускают через тончайший капилляр, оканчивающийся под «наполнителем», медленную струю газа, или вносят в жидкость пористые, содержащие воздух тела: запаянные с одного конца капилляры, пемзу или тальк кусками, шарики из неглазурованного фарфора, (платиновую) сетку или, лучше всего, платиновые тетраэдры³ по Вексмана (рис. 191). Паровой колокол для облегчения кипения предложил А. Крöнер.⁴ Все эти средства становятся неактивными, если кипение было прекращено (прервано) один или несколько раз.

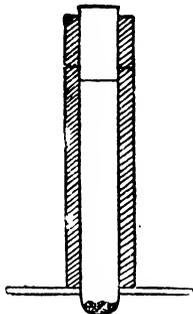


Рис. 190. Трубка для кипячения смесей.



Рис. 191. Металлические тетраэдры.

Очень энергично действует сильное местное перегревание, производимое при помощи впаянной в дно кипятивника толстого платинового стержня (Вексман) или платиновой проволоки, диаметром 0,04 мм и длиной 3 см, с электрическим обогревом (v. Zawidzki). Способ изоляции

¹ Слишком высокий слой препятствует перемешиванию жидкости.

² В е к с м а н н, Z. physikal. Ch. 21, 248 (1896). Часто можно употреблять серебро вместо платины.

³ Для их изготовления платиновую жечь (100 см² = 2 г) свертывают в цилиндр диаметром 4 мм и разрезают на косые кусочки, при чем после каждого разреза трубка поворачивается вокруг оси на 180°. Эти платиновые «тетраэдры», благодаря их большой поверхности и хорошей теплопроводности, могут одновременно служить и хорошим наполнителем: слой их, высотой в 1 см, заменяет слой в 5 см стеклянных бус.

⁴ Z. physikal. Ch. 66, 637 (1909).

друг от друга обоих подводящих ток проводов при помощи стекла изображен на рис. 192. При хорошо проводящих водных растворах электрическими успокоителями кипения могут служить тонкостенные сильно вытянутые капилляры, наполненные ртутью.



Рис. 192. Проволока для нагрева посредством электричества.

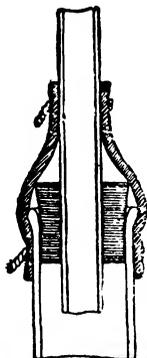
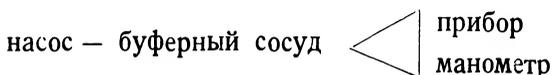


Рис. 193. Пробка с предохранителем.

Измерение давления. Если температура кипения определяется при давлении, отличном от атмосферного, то герметически закрытый прибор соединяется с насосом и манометром. Наиболее подходящим для данной цели является вакуум-манометр (рис. 101). Для очень малых давлений или разностей давлений применяют в качестве манометрической жидкости масло, или увеличивают чувствительность манометра, располагая его трубку наклонно (см. стр. 102).

Манометр нельзя включать между прибором и насосом, так как в этом случае его показания могут оказаться ниже действительных.¹ В каждом случае необходимо включать буферный сосуд, емкостью не менее 2-х литров по следующей схеме:



Не всегда легко осуществить герметичность соединений в приборе. Поэтому, насколько возможно, прибор следует изготовлять цельным, спаянным из отдельных частей. Доброкачественные каучуковые пробки, в особенности снабженные каучуковым же колпачком (рис. 193), запирают прекрасно, но подвержены разрушительному действию некоторых паров. Для того, чтобы замедлить разъедание, часть пробки, обращенную к парам, прикрывают листком платины, золота, слюды или слоем асбеста. Листок золота должен быть такого размера, чтобы изолировать пробку и от стенки² (рис. 194). Так же, как слой асбеста, работает изображенный на рис. 195 затвор, предохраняющий от конвекции. Коррозии можно избежать также, переноса границу конденсации паров на 2 см ниже пробки, или вводя в сосуд через длинный и очень узкий капилляр медленный ток воздуха. Наилучшим затвором в этих случаях является прибор (при необходимости — с ртутным затвором) с достаточно хорошими шлифами.



Рис. 194. Пробка, защищенная металлом.

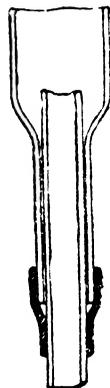


Рис. 195. Затвор, предохраняющий от конвекции.

¹ Иногда давление, даже при довольно широких трубках, выравнивается очень медленно. См. об этом Knudsen, Ann. Physik (4) 28, 75 (1909); v. Rechenberg, J. pr. Ch. (2) 79, 475 (1909).

² См. также Erdmann, Z. angew. Ch. 17, 620 (1904).

Корковые пробки держат герметично только в том случае, если они уплотнены обливкой из смоляной замазки.

Приведение к нормальному давлению. В узких пределах температура кипения связана с давлением сравнительно простым соотношением, выражающимся формулой:

$$\Delta t = a \cdot \vartheta,$$

где Δt — есть разность по отношению к нормальной температуре кипения ϑ при 760 мм на каждый мм, при чем ϑ выражена в градусах абсолютной шкалы (следовательно, для воды $\vartheta = 373$). Величина a сравнительно мало изменяется для различных веществ и практически с достаточной точностью ее можно принять равной $1 \cdot 10^{-4}$.

Для точного установления давления в 760 мм пользуются маностатами.

Маностаты. Автоматическое поддержание определенного давления в замкнутом приборе, например, при кипячении под заданным давлением, — простейшим способом осуществляется при помощи электрических контактов к ртути манометра² (рис. 196).

Манометрическая трубка AA_1 , расположенная перед шкалой, снабжена тремя платиновыми контактами a , b , c , оканчивающимися остриями, лежащими на оси трубки. К ней примыкает буферный сосуд K , назначение которого — смягчать колебания регулировки давления, и который в свою очередь снабжен двумя широкими отрезками. Эти последние соединены с главным прибором (H) и с регулятором R . R состоит из небольшого электромагнита, верхняя сторона сердечника которого обтянута мягкой резиной, прижимающейся к косо срезанному, или утолщенному или заостренному краю стеклянной трубки.

Обмотка электромагнита вместе с подходящим источником тока и контактами a и c (для пониженного давления) составляет замкнутую цепь.³ Сначала закрывают кран B_2 и из A_1 вытесняют воздух, поднимая

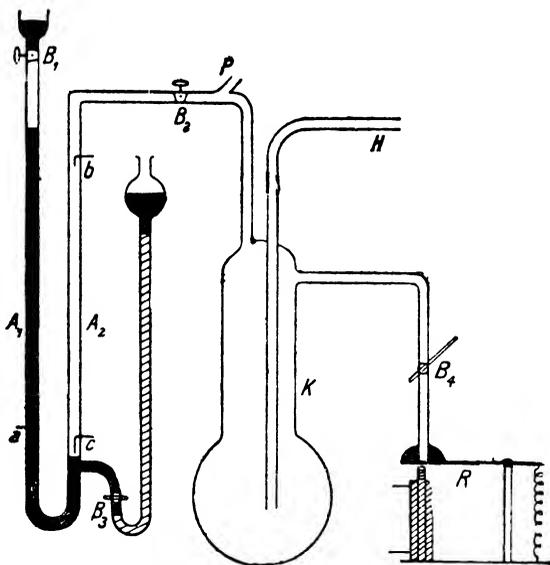


Рис. 196. Маностат.

¹ Это правило, установленное Craft's'om, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 709 (1887), базируется на теоретической формуле Clapeyron-Clausius'a и правиле Trouton'a.

² См. Drucker, Z. physikal. Ch. 74, 612 (1910). Соединения трубок здесь предусмотрены жесткими.

³ Рекомендуется включать промежуточное релэ, которое и включает в цепь сильный ток R .

грушу с ртутью; затем закрывают B_1 , при чем выше B_1 должно остаться небольшое количество ртути, и опускают грушу. Если после открытия B_2 и иногда закрытия B_3 непрерывно откачивать при P , то уровень в A_2 поднимается, и желаемую разность давлений A_1A_2 устанавливают, впуская такое количество ртути, чтобы a было постоянно погружено, а c лишь едва прикоснулось бы к мениску (как изображено на рисунке). Если теперь включить ток, то регулятор будет работать непрерывно, поддерживая установленное давление; воздух выпускается в момент, когда слишком большое разрежение вызывает замыкание контакта. Скорость прохождения дополнительного воздуха регулируют помощью дроссельного крана B_4 . Можно также оставить открытым B_1 ; тогда нужно пользоваться контактами a и b . При повышенном давлении (из P) B_1 также оставляется открытым: пользуются контактами a и c , но в этом случае c должен быть погружен постоянно, а замыкание тока происходит при a .¹ В этом случае отверстие для воздуха, служащее теперь для выпуска излишка, переносят на другую сторону рычага пружины регулятора, которая должна притягиваться магнитом с силой, достаточной для преодоления давления.

Если работают с релэ (гл. 14), имеющим как рабочее, так и нерабочее включение, то требуются лишь два контакта.

Эта установка позволяет работать с точностью до 0,2 мм ртути. Такая погрешность заметно отражается на результате лишь при малых давлениях (ниже 50 мм) ртути, и притом тогда, когда вследствие малого объема буферного сосуда термометр не устанавливается, а колеблется.

Большую точность дает во всех отношениях более сложный прибор Beckmann'a.²

Точность определения температуры кипения ограничена в общем случае погрешностью определения температуры (прежде всего — выступающим столбиком ртути)³ и может достигать при благоприятных условиях, для однородных жидкостей 0,01°, независимо от того, находится ли шарик термометра в парах или в самой жидкости. В растворах и смесях ошибка (вызываемая фракционированием) тем больше, чем меньше в смеси легких составных частей и чем больше отличаются друг от друга температуры кипения компонентов. Разность температур кипения часто определяется значительно точнее; и для этой цели пригодны электрические термометры (см. выше).

Для определения парциального давления составных частей смеси должен быть известен, кроме суммарного давления пара, молярный состав пара. См. главу о растворимости.

Перегонка в вакууме. Основное требование, предъявляемое к приборам для перегонки под уменьшенным давлением, это возможность менять давление, не прерывая течения процесса.⁴ Если при опыте долж-

¹ Для больших избыточных давлений можно устроить еще четвертый контакт в верхней части A_1 .

² Z. physikal. Ch. 79, 565 (1912). См. также Wade, J. Chem. Soc. London 99, 984 (1911); Rose Innes, там же 81, 682 (1902); Burt, там же 85, 1339 (1904); Speyers, J. physic. Chem. 1, 766 (1898).

³ Эта ошибка исключается при применении электрических термометров (термоэлементов, сопротивления) см. гл. 19.

⁴ Для этой цели предложено большое количество схем. См. Fischer и Harries, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2158 (1902); Krafft, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 262 (1905); также книги по препаративной органической химии:

но быть точно известно давление, то применяют схему, описанную на стр. 226.

Температура плавления и замерзания.¹ У веществ, состав которых совпадает в жидкой и твердой фазе, — например, у однородных веществ, — температуры плавления и замерзания совпадают, температура самопроизвольного затвердевания не строго определенная и лежит иногда значительно ниже температуры замерзания. Нижеследующие соображения относятся прежде всего к однородным веществам.

Общеизвестный способ определения температуры плавления малых количеств органических веществ дает верные цифры (от 0,2° до 0,5°) лишь при достаточных предосторожностях (продолжительное перемешивание) и при многократном повторении. Воздушных бань, если возможно, следует избегать. В качестве термостатных жидкостей могут служить вода, парафиновое масло, парафин, серная кислота или смесь азотно-кислых калия и натрия (см. стр. 106). Баня должна, по приближении к ранее ориентировочно определенной температуре плавления, нагреваться медленно и при постоянном помешивании. Трубочки должны быть возможно тонкостенными и иметь внутренний диаметр, равный примерно 1 — 2 мм. Нужно брать как можно меньше вещества, лучше всего лишь столько, чтобы к стенке пристало несколько крупинок.²

Вместо трубок можно пользоваться двумя тонкими зажатыми в клеммах стеклянными пластинками, между которыми зажато несколько крупинок вещества.³

Гораздо большую точность, зависящую при более высоких температурах лишь от погрешности термометра, дает другой способ, при котором шарик термометра погружен в частично затвердевший плав. Вещество (10 г и больше) вносится в пробирку, к пробке которой приделаны термометр и мешалка. Сначала определяют температуру плавления приблизительно, расплавляя вещество не до конца, перенося пробирку в воздушную рубашку или сосуд Dewar'a и отсчитывая температуру при постоянном перемешивании. В большинстве случаев температура плавления определяется так с достаточной точностью. При определении собственно температуры плавления поступают так же, но пробирку с воздушной рубашкой погружают в баню, температура которой близка к температуре плавления вещества. Очень хорош для этой цели прибор Beckmann'a (см. гл. 12) для определения понижения точки замерзания. При очень медленно застывающих веществах, или при очень точных измерениях необходимо принимать в расчет влияние перемешивания и температуры бани. Подробности приведены в главе об определении молекулярного веса.

При очень вязких веществах теплопроводность может быть очень низкой. Отсчитанная температура может оказаться неверной вследствие невозможности производить перемешивание. В таких случаях необходимо работать очень медленно.⁴

Gattermann, Henle, также монографию Anschütz-Reitter, Distillation unter vermindertem Druck, и цит. на стр. 222 книги Young'a и v. Rechenberg'a.

¹ См. Landolt, Z. physikal. Ch. 4, 357 (1890) — о точности различных способов.

² О бане без мешалки — см. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 997 (1907). В этом случае могут получиться неверные температуры — ср. E. Berl и A. Kullmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 811 (1926).

³ Kuhara и Chikashigé, Chem. Ztribl. 1900, 1, 241.

⁴ См. об этом W. P. White, Am. J. Sci. 28, 453, 474 (1909).

Плавление¹ при высоких температурах изучают при помощи термоэлементов. Для металлов очень удобен «проволочный способ» Holbörn'a и Wien'a.¹

Если нельзя непосредственно наблюдать плавление, то в вещество вплавляют тонкую палочку, которая при расплавлении освобождается, сдвигается и тем включает электрический контакт (звонок).²

Температура плавления и затвердевания нечистых веществ и растворов. Термический анализ. Температура затвердевания нечистых веществ вообще непостоянна, так как по мере затвердевания постепенно изменяется их состав.

В. Соболевой³ описан очень точный способ определения истинной температуры чистого вещества, исследуемого в сильно загрязненном виде, основанный на dilatометрическом определении изменения объема при плавлении.

При некоторых условиях можно выяснить температуру плавления чистого вещества из наблюдения положения начала и конца точки затвердевания (температуры плавления). Для определения этих величин лучше всего пользоваться прибором с регулируемым по желанию режимом охлаждения. Если охлаждение происходит настолько медленно, что термометр, помещенный в испытуемое вещество, может точно следовать за всеми изменениями во время процесса затвердевания, то изменение показаний термометра во времени (медленное или быстрое падение, остановка) характеризует процесс затвердевания. При затвердевании загрязненного вещества (раствора) получается кривая вида, изображенного на рис. 197, где *a* означает начало, *b* — конец затвердевания.

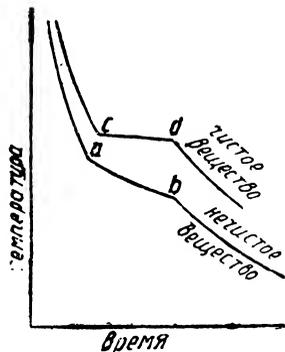


Рис. 197. Кривые затвердевания.

Чистое вещество дает почти горизонтальный участок (*cd*). Наклон и изгиб кривых определяются теплотой затвердевания, удельной теплотой и скоростью затвердевания вещества и режимом охлаждения печи, которые могут быть изучены эмпирическим путем.

Дальнейшее развитие этого способа, впервые предложенного Frankenheim'ом, привело к методу «термического анализа» многокомпонентных систем.⁴

Об определении теплот плавления и затвердевания по кривым охлаждения — см. гл. 13, стр. 357.

¹ Wied. Ann. 47, 132 (1892); Holbörn и Day, Drud. Ann. 2, 524 (1900); Loebe, Z. Elektrochem. 13, 592 (1907). — Об оптическом определении — см. Siedentopf, Z. Elektrochem. 12, 593 (1906); W. Biltz Z. anorg. Ch. 59 273 (1908).

² См. A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 156 (1916); G. Wask и E. Barchfeld, Chem. Fabrik 1928, 281.

³ Z. physikal. Ch. 42, 75 (1903).

⁴ Экспериментальные данные об аппаратуре у Н. С. Курнакова, Z. anorg. Ch. 42, 184 (1904); Тамманн, там же 37, 303 (1903); Drud. Ann. 10, 879 (1903); Plato, Z. physikal. Ch. 55, 721 (1906); 58, 530 (1907); Stern, Диссерт. Leipzig (1908) и Z. physikal. Ch. 65, 667 (1909). Подробное описание способа — см. у Тамманн'a Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig; J. A. Barth и у Cohen и Schut, Piezochemie, Leipzig, 1919.

Конечные температуры затвердевания бинарных смесей, в особенности эвтектические точки, можно определять на основании работ E. W. Washburn'a и E. A. Smith'a по изменению электропроводности жидкой фазы с температурой.¹

Влияние давления на температуру плавления. Осуществимый простыми средствами способ, пригодный для давлений до 50 кг/см^2 , указан Bunsen'ом.² Толстостенная узкая трубка *A*, (длиной около 30 см и шириной 0,2 мм), снабженная делениями, калибруется, после чего *A* к *у р а т н о* припаивается к толстостенной же трубке *B* (длиной около 20 см),³ которая загнута в нижней части, переходящей также в толстостенную трубку *C* несколько меньшего диаметра (рис. 198). *C* наполовину наполняется испытуемым веществом, затем наливается ртуть (без доступа воздуха) до начала делений в *A*. Погружают *C* и нижнюю часть *B* в баню известной температуры, в которой вещество плавится, затем погружают *B* глубже, вследствие чего давление в приборе увеличивается, и повышается температура плавления вещества. Теперь погружают *B* лишь настолько, чтобы наступило плавление, и отсчитывают давление в *A*, окруженном по возможности водяной рубашкой с постоянной температурой. Давление пропорционально длине (принимая в расчет погрешность в калибровке). К отсчитанному давлению необходимо прибавить высоту ртутного столба, с поправкой на среднюю температуру. Эта последняя всегда равна высоте, на которой стояла бы ртуть в наполненном приборе при 0° .

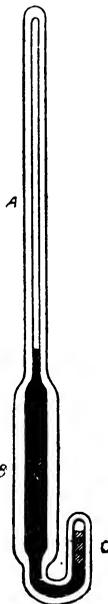


Рис. 198. Прибор для определения t° плавления в зависимости от давления.

Сначала наполняют *B* и *C* полностью чистой ртутью при нагревании, чтобы удалить воздух со стенок, затем запаивают *A* и открывают *C*, оканчивающееся тонким коротким острием, погружают его в расплавленное вещество, насыщают нужное количество подогреванием и охлаждением *B* и тотчас осторожно запаивают *C*. После этого открывают еще раз *A*, подогревают *B* до поднятия ртути до верха и дают войти в *A* сухому воздуху во время охлаждения. По достижении примерно нормальной температуры плавления, аккуратно запаивают *A*. Таким образом прибор приготовлен к опыту.

Необходимая толщина стенок определяется по данным на стр. 213. При ширине *B* в 5 мм толщина стенок должна быть не меньше 2 мм, *A* и *C* — соответственно меньше, для того чтобы выдержать давление в 100 атмосфер.

Порядок величины повышения температуры плавления при повышении давления составляет несколько сотых градуса на атмосферу; соотношение объемов отдельных частей прибора приходится приурочивать к температуре плавления.

Существенное улучшение в прибор внес de Visser,⁴ который отказался

¹ Bur. of Standards, J. of Research 3, 787 (1929).

² Pogg. Ann. 81, 561 (1850).

³ Еще лучше отрезки *A* и *C* вытянуть из *B* (Bunsen), следя лишь за тем, чтобы *A* было возможно цилиндрической формы.

⁴ Реферат в Z. physikal. Ch. 8, 767 (1892).

от ртути и наполнил прибор — манокриометр (рис. 199) — только испытуемой жидкостью. В градуированном капилляре *A* заключен воздух, с обеих сторон ограниченный капельками ртути; остальная часть прибора *B* целиком заполнена веществом. Погружают *B* в баню с точно известной температурой и, по длине воздушного столбика в *A*, определяют в *A* давление, при котором в *B* наступает равновесие между жидкой и твердой фазой. (При постоянной температуре давление превращается в тот момент, когда достигнуто давление, соответствующее данной температуре). В данном случае, следовательно, необходимое расширение заменяется значительным изменением объема при плавлении, превышающим во много раз термическое расширение ртути. Но в виду значительных размеров *B* не удается добиться таких больших давлений, как в приборе Vunsen'a.

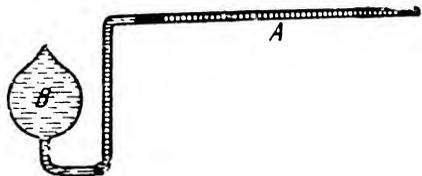


Рис. 199. Манокриометр.

При более высоких давлениях применяют компрессионные бомбы. Установки такого рода описаны у Tamman'a¹ и подробно разобраны у Cohen и Schut'a.²

Изменение удельного объема при плавлении.

Кривые плотностей твердых и жидких веществ можно строить отдельно, как функции от температуры (ср. термическое расширение, стр. 205). В точке плавления оканчивается кривая для твердого тела, а кривая для жидкого переходит немного в область переохлаждения. Получают таким образом две кривые

$$v = v_0 \frac{1}{1 - k(t - t_0)} \quad \text{и} \quad v' = v'_0 \frac{1}{1 - k'(t - t_0)},$$

где t_0 — означает любую начальную температуру.

Отсюда можно вычислить изменение объема при плавлении, если v — объем в точке плавления:

$$v - v' = \Delta v = \frac{v_0}{1 - k(t - t_0)} - \frac{v'_0}{1 - k'(t - t_0)}.$$

Величину Δv можно непосредственно наблюдать dilatометрическим путем (см. стр. 205 и сл.). Вещество вносят в жидком состоянии в сосуд, подобный манокриометру, но открытый при *A*, и медленно охлаждают, наблюдая положение мениска ртути. При наступлении плавления скорость движения столбика ртути внезапно увеличивается; после окончания затвердевания снова наступает замедление.³ Если нанести на диаграмму деления шкалы и время, то получится кривая, подобная изображенной на рис. 200. Перегибы получаются острыми и падение — вертикальным только в том случае, если теплота застывания отводится очень быстро. Поэтому лучше делать сосуд не круглым, а плоским с тонким слоем вещества и хорошо перемешивать термостат. Наблюдают ход

¹ Kristallisieren und Schmelzen, см. выше.

² Piezochemie, Leipzig (1919), см. выше ср. также Пушкин и Гребенши и Ков, Z. physikal. Ch. 113, 57 (1914).

³ Нужно внимательно следить за тем, чтобы затвердевание начиналось в верхней части сосуда и только после этого распространялось на градуированную трубку, иначе может получиться большая погрешность.

кривой до тех пор, пока она не станет вновь линейной, и экстраполируют ее прямолинейно до момента появления первых кристаллов (кривая 2 на рис. 200). Подробнее о математической обработке таких случаев см. в гл. 13 — Калориметрия. Деления шкалы измерительной трубки калибруют относительно объема сосуда.

По формуле Clausius'a и Clapeyron'a можно вычислить Δv непосредственно из давления при плавлении и теплоты плавления w , а $\Delta v : w$ определить опытным путем.¹ Подробности способа изложены при описании ледяного калориметра.

О способе с регистрацией, основанном на вытеснении, см. Hess.²

Температура превращения. Это название применяется для обозначения той температуры, при которой одна твердая фаза переходит в другую твердую же. Так как при этом все свойства сильно изменяются, то каждое поддающееся измерению свойство, механическое или термическое, электрическое или оптическое, может служить для определения температуры превращения.

Из механических пригодны для этого давление паров и удельный объем; экспериментальная установка сводится к манометрическим и дилатометрическим приспособлениям

Термические измерения аналогичны определению температуры плавления. Выгодно пользоваться установкой, применяемой при определении депрессии при замерзании (гл. 12), добавляя к измельченному твердому телу нерастворяющую его жидкость, облегчающую лишь теплообмен с термометром.³

При температуре превращения растворимости идентичны. Поэтому можно определить температурные кривые обоих веществ отдельно и определить их точку пересечения, или же определить ту температуру, при которой обе фазы находятся под раствором, при чем одна из них не увеличивается, а другая не уменьшается (см. главу «Растворимость»).

Из электрических свойств можно, в зависимости от обстоятельств, использовать электродвижущую силу (гл. 15) или электропроводность⁴ (гл. 16); оптические изменения измеряются помощью микроскопа,⁵ рефрактометра и т. п.⁶

Влияние давления измеряется так же, как при температуре плавления (ср. Cohen и Schut, цит.), но процесс должен вестись медленнее.

Критическая температура. Из трех критических величин критическая температура, благодаря характерным внешним проявлениям,

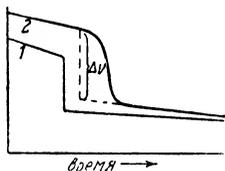


Рис. 200. Кривая изменения удельного объема при давлении.

¹ См. de Visser, цит. выше.

² Verh. Dtsch. physikal. Ges. 7, 403 (1905).

³ См. Rothmund, Z. physikal. Ch. 24, 705 (1897); Bellati и Lussana, там же 9, 378 (1892); Richards и Wells, Z. physikal. Ch. 43, 465 (1903); 56, 348 (1906).

⁴ См. W. W. Lucasse и J. Mc. A. Harris jr., J. physical Chem. 30, 930 (1926); Mason и Matthews, там же 29, 1507 (1925).

⁵ Подробности о температурах превращения у van't Hoff - Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig (1896), стр. 184; van't Hoff, Ozeanische Salzablagerungen. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, 1, 112 (1901).

⁶ Siedentopf, Z. Elektrochem. 12, 593 (1906). Другие оптические наблюдения у Wahl, Z. physikal. Ch. 84, 187 (1913).

определяется наиболее легко. Точное измерение ее сопряжено с трудностью поддержания продолжительное время лежащей обычно высоко температуры, которая должна быть постоянной настолько, чтобы быть уверенным в равенстве температуры жидкости и термометра.

Жидкость помещается в трубку, диаметром 2—3 мм, и длиной 3—4 см, которой предварительно придана форма, изображенная на рис. 201; наполнение производится избегая попадания воздуха, попеременным нагреванием и охлаждением, на две трети объема трубки, после чего последняя запаивается у *a*. Для этой цели сначала наполняют трубку жидкостью целиком, доводят ее до кипения на небольшом огне или на бане и выпаривают желаемое количество жидкости, предварительно погрузив кончик трубки в ту же жидкость или в ртуть. Удаляют подогрев и дожидаются, пока давление в трубке не опустится ниже атмосферного, что узнается по поднятию жидкости или ртути в капилляре. В этот момент запаивают капилляр при *a* или даже ближе к трубке при помощи небольшого пламени.¹ Небольшой остаток воздуха не оказывает заметного влияния на результат измерения.

Если стенки капилляра сделаны достаточно толстыми, то прибор выдерживает значительное давление; сама трубка тоже не должна быть особенно толстой, достаточно толщины в 0,7 мм.

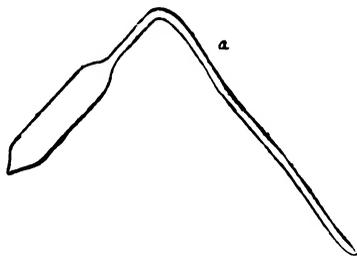


Рис. 201. Трубочка для определения критической температуры.

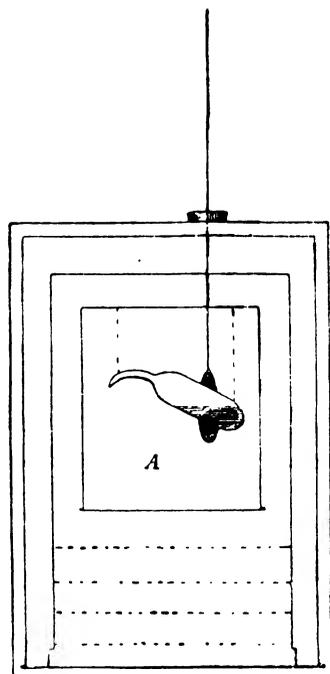


Рис. 202. Воздушная баня.

Для опыта наполняют несколько трубок, оставляя в них различные количества жидкостей, примерно от половины до трех четвертей общего объема.

Нагревание трубок производится в воздушной бане (рис. 202), состоящей из трех вставленных один в другой железных или жестяных ящиков, снабженных с противоположных сторон слюдяными окошечками для наблюдения за внутренностью бани. Средний ящик длиннее внутреннего и снабжен несколькими проволочными сетками, способствующими лучшему распределению нагревающих газов и получению равномерной температуры. Эти ящики окружены третьим, оклеенным снаружи ас-

¹ Другие способы наполнения — см. у Teichner, *Drud. Ann.* 13, 595 (1904); Центнершвер, *Z. physikal. Ch.* 46, 444 (1903); 54, 689 (1906); Hein, *Z. physikal. Ch.* 86, 400 (1914).

бестовым картоном. Для обмена воздуха на верхнем днище сделано несколько отверстий, прикрываемых заслонками; кроме того в крышках сделаны на одной вертикальной оси отверстия для пропуска термометра. Трубка с веществом подвешена во внутреннем ящике помощью двух стеклянных крючков. ¹ Пробки, выдерживающие наивысшую температуру, изготавливаются прессованием из асбеста, предварительно хорошо смешанного с водой или раствором жидкого стекла.

При очень точных измерениях воздушная баня заменяется жидкостной или водяной. Трубка прикрепляется к горизонтальной оси и приводится в медленное вращение. Предварительным опытом, нагреванием трубки в пробирке до температуры выше критической, убеждаются в том, что трубочка выдержит нужное давление. От неприятных последствий взрыва в жидкостной бане защищаются экраном из толстого стекла.

Для температур до 250° Центнершвер (см. выше) описал электрические термостаты с точной регулировкой. (Для высших температур в качестве жидкости для бани служит касторовое масло, изменение температуры которого составляет 0,1° в минуту и даже меньше).

В одной и той же трубке повторяют наблюдение несколько раз, то при повышении, то при понижении температуры, пользуясь в качестве указателя исчезновением мениска, или соответственно — внезапным появлением облачков, тумана, и берут среднее из всех наблюдений; точно так же исследуют ряд трубок с различным объемом заполнения.

Теоретические наблюдаемые температуры отличаются несколько от критических, так как только случайно или в виде исключения количество жидкости в трубке таково, что объем ее соответствует критическому; в большинстве случаев объем несколько больше. Но так как при критической температуре изотерма в координатах давления p и объема v имеет вид, изображенный на рис. 203, где касательная в критической точке расположена горизонтально, т. е. параллельно оси объемов, то ясно, что относительно значительное изменение объема вызывает лишь очень незначительное изменение давления, так как в критической точке $\frac{dp}{dv} = 0$, т. е. здесь изменение объема не сказывается на давлении. Поэтому достаточно создать критический объем лишь приблизительно, чтобы свести к минимуму ошибку определения критической температуры (советуется читателю построить на основании имеющихся данных критическую изотерму, например, углекислоты, и определить по ней значение погрешности).

При исследовании растворов, у которых присутствие примесей сильно влияет на критическую температуру, а также с целью определить сте-

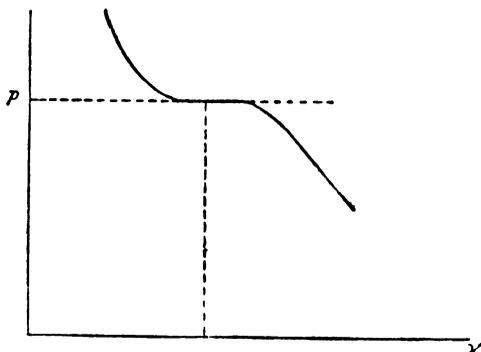


Рис. 203. Критическая температура и объем (высота наполнения).

¹ Проволока вызывает появление вихрей вследствие отвода тепла (Teicher).

пень их чистоты и иногда молекулярный вес растворенного вещества, ¹ эта методика непригодна, так как в этих случаях имеет большое значение степень наполнения трубки. В этом случае приходится или систематически изучать влияние степени наполнения, или пробными опытами определять, при каком наполнении мениск устанавливается в средней части трубки (см. Центнершвер, цит. выше). Кроме того нужно позаботиться хорошим перемешиванием внутри трубки. Последнее осуществляется или помешиванием трубки в баню на вращающемся вокруг горизонтальной оси

зажиме (Центнершвер), или при помощи электромагнитной или магнитной мешалки (Кюпен), состоящей из заключенного в тонкостенную стеклянную трубку железного стерженька. ²

При отсчете по термометру нужно руководствоваться указаниями, данными на стр. 82—84. Лучше всего пользоваться укороченными термометрами по 50°, большей частью погруженными в баню.

Критическое давление. Определение этой величины раньше считалось очень затруднительным; описываемый ниже способ, разработанный Altschul'ем в Лейпцигской лаборатории, ³ более удобен, чем способ определения критической температуры.

К небольшому насосу *P*, целиком заполненному парафиновым маслом и состоящему из железного цилиндра, в который входит железный же винт, снабженный сальником с уплотняющей набивкой, присоединены два медных капилляра, ⁴ из которых один идет к пружинному манометру *M*, также наполненному маслом, а другой соединен с толстостенной трубкой из стекла № 59^{III}, длиной в 30 см, с наружным диаметром 4 мм и внутренним — 0,5 — 1,0 мм. Капилляр наполнен до половины исследуемой жидкостью, без доступа

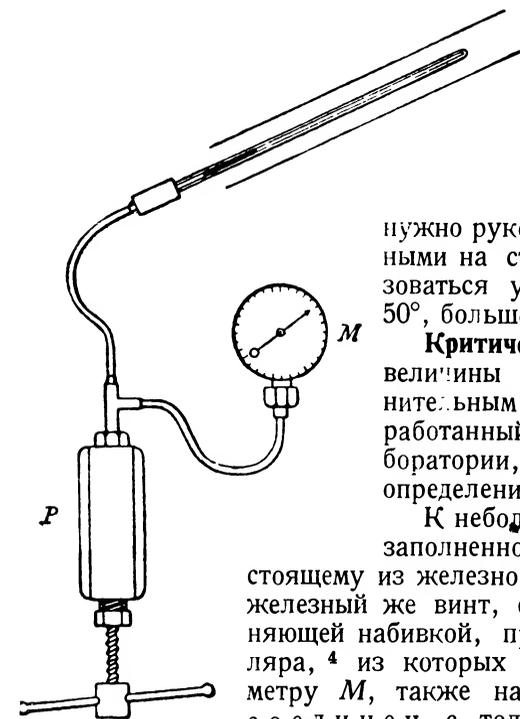


Рис. 204. Критическое давление.

воздуха; сверху впускают столбик ртути, длиной в 10 см. Он вклеивается во вняанный в медный капилляр мундштук, окружается тонкостенной трубкой, диаметром 1,5 — 2 см, и укрепляется в наклонном положении.

Подвинчивая винт, создают в системе давление несколько ниже предполагаемого критического и подогревают горелкой верхнюю часть трубки, длиной 5 — 7 см. Через некоторое время появляется пар. Нагревают еще некоторое время и медленно повышают давление, наблюдая все

¹ van't Hoff. Chem. Weekbl. 1, 93 (1903); Центнершвер, Z. physikal. Ch. 46, 500 (1904); 55, 303 (1906); 60, 441 (1907); 71, 356 (1907).

² Центнершвер и Ракалнеет, Z. physikal. Ch. 55, 303 (1905). Teichner, Drud. Ann. 13, 595 (1904).

³ Z. physikal. Ch. 11, 577 (1893).

⁴ Относительно точности см. стр. 275.

время мениск. В тот момент, когда достигнуто критическое давление, исчезает мениск, и если уменьшить давление, то он снова появляется по достижении давлением критического значения. Этот опыт можно повторить в короткое время много раз и взять среднее значение из всех отсчетов. Можно не обращать внимания на постоянство температуры; если кончик трубки находится при температуре выше критической, то всегда имеется участок с температурой точно равной критической, так как нижний конец трубки — холодный, и в этом именно месте наблюдаются описанные выше явления. Если температура изменится, то этот участок перемещается в другое место трубки, а в остальном все явления остаются неизменными.

При работе с растворами имеет значение и объем, как и при определении температуры (см. Центнершвер и Rakalneet, выше цит.).

Наполнение и вклеивание трубки лучше всего производить следующим образом. Один конец трубки вытягивается в тонкий капилляр длиной 10 см, загибаемый над малым пламенем; обрез другого конца оплавляется.

Этот конец покрывают слоем цемента (сургуч, компаунд, шеллак с кассиевым маслом) таким образом, чтобы на конце оставалось свободное от замазки кольцо шириною около 0,5 см. Затем при помощи приспособления изображенного на рис. 205, наполняют трубку целиком ртутью, после

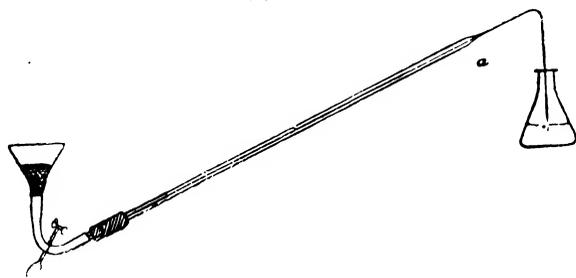


Рис. 205. Наполнение трубки ртутью (крит. давл.).

чего, опуская воронку, медленно насасывают (свежеперегнанную) исследуемую жидкость. По наполнении нужным количеством жидкости запаивают трубку при *a*, что удается легко, так как давление в трубке меньше атмосферного. После конденсации паров снимают резиновую трубку и из капилляра удаляют около 1 см столба ртути при помощи платиновой проволоки или стеклянной нити. (Этот столбик воздуха предохраняет от разрушения слой между медным капилляром и мундштуком). Подготовленную таким образом трубку вдвигают в мундштук и осторожным нагреванием доводят замазку до плавления (начиная от *a* на рис. 206 *A*).

Внутренность мундштука необходимо предварительно очистить фильтровальной бумагой от парафинового масла.

Еще более надежно в отношении выдавливания и выскакивания стеклянной трубки из мундштука скрепление по способу, предложенному Hulett'ом, ¹ изображенное на рис. 206 *B*. Замазкой обмазан только капиллярный конец, заранее оттянутый от трубки; выше этого места трубка обмотана ниткой так, чтобы она плотно входила в мундштук, который делается лишь на 1 мм шире, чем трубка. Подготовленные таким образом трубки, описанные на стр. 235, выдерживают до 500 атмосфер внутреннего давления. ²

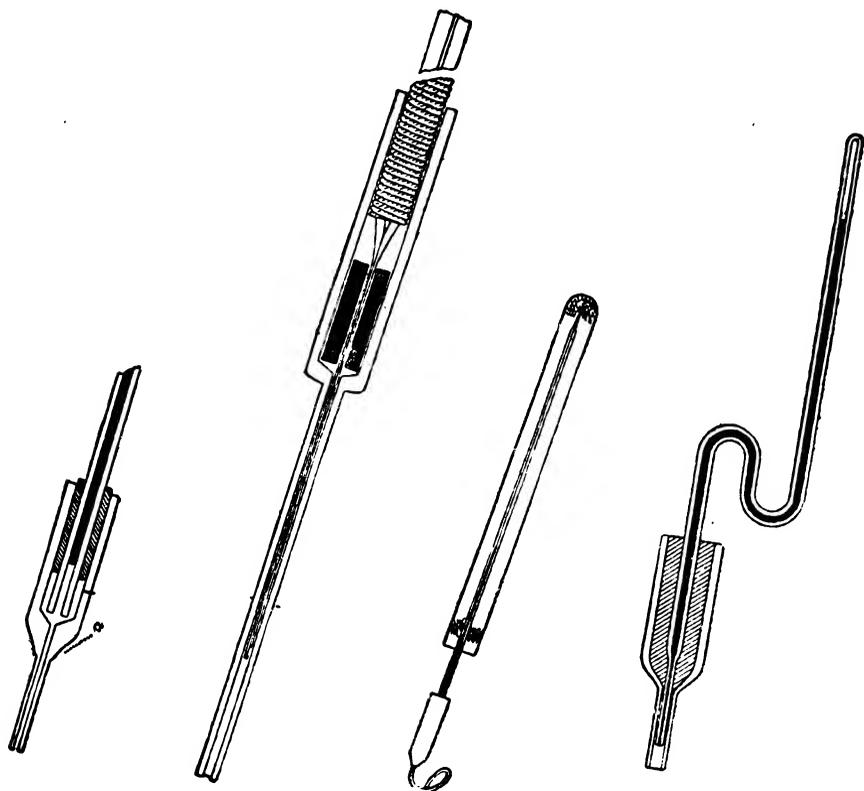
Верхний конец нагревательной трубки (рис. 207) запаян. Капилляр

¹ Hulett, Z. physikal. Ch. 28, 629 (1899).

² О сопротивлении трубок внутреннему давлению см. стр. 213.

защищен сверху и снизу от соприкосновения с нагревательной трубкой асбестом. Если желательно вполне обезопасить от проникновения парафинового масла, то снабжают ее двойным перегибом ¹ (рис. 208).

Критический объем. Можно пользоваться прямым и очень простым способом Центнершвера, ² в основу которого положен способ определения ортобарических плотностей по Young'у (см. стр. 211) и определять



А
Рис. 206. Вклеивание трубки
(крит. давл.).

Б
Рис. 207.
Трубка с
воздушной
рубашкой.

Рис. 208.
Трубка с
перегибом
(крит. давл.).

для нескольких температур вблизи критической плотность обеих фаз. Прямолинейная экстраполяция средней линии до пересечения с ординатой критической температуры дает непосредственно искомое значение, так как из опыта ³ известно, что средние значения соответствующих друг другу плотностей лежат на одной прямой.

¹ Центнершвер и Ракалнеет, выше цит.

² Z. physikal. Ch. 49, 199 (1904).

³ E. Mathias, C. r. 115, 35 (1892).

Очень простая установка, работающая без компрессора, для очень малых количеств жидкости описана Benedicks'ом.¹ Она основана на применении очень узкого капилляра, так что для создания нужного давления достаточно мускульной силы руки.

Г л а в а 10

Вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение и диффузия

Вязкость. Объем v жидкости, вытекающий из длинной капиллярной трубки, определяется из уравнения

$$v = \frac{\pi r^4 t}{8\eta l},$$

здесь $\pi = 3,1416$, p — давление, r — радиус, l — длина трубки, t — время η — коэффициент, зависящий от природы жидкости и температуры, называемый коэффициентом внутреннего трения или вязкостью жидкости. Из того же равенства η определяется, как

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l} \quad (\text{закон Hagen-Poiseuille}^2);$$

вязкость η в абсолютных единицах получается, если выразить давление в дин. \times см⁻² = эрг \times см⁻³, а радиус и длину — в см, объем — в см³ и время в секундах. Размерность его соответствует размерности давления, умноженной на время или $[\eta] = (\text{энергия}) (\text{длина})^{-3} (\text{время})$.

Если жидкость вытекает только под влиянием собственного веса, то p заменяется через гидростатическое давление gDh ; в этом выражении g обозначает ускорение силы тяжести = 981; D — плотность и h — среднюю разность высот менисков.

Так как, строго говоря, жидкость покидает трубку со скоростью, не равной нулю (как это было принято при выводе предыдущей формулы), то для кинетической энергии нужно ввести поправочный член. Полная формула изобразится следующим образом:²

$$\eta' = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l} - \frac{1,10 v D}{8 \pi t l} = \eta - \frac{1,10 v D}{8 \pi t l}.$$

Практически при производстве определения стараются сделать поправочный член возможно малым. Для этого выбирают малые давления, длинные и узкие капилляры. Но, с другой стороны, слишком узкие капилляры брать не следует, так как в этом случае скажется влияние могущих присутствовать в жидкости взвешенных твердых частиц. По этой же причине предпочтительнее всего прямые вертикальные капилляры.

¹ Physikal. Z. 11, 547 (1910).

² Wilberforce, Phil. Mag. (5), 31, 407 (1891). ср. также Bingham, Z. physik. Ch. 80, 670 (1912).

Для того, чтобы получить представление о порядке величины поправочного члена, укажем, что поправка для воды, текущей сквозь капилляр длиной 10 см и диаметром 0,5 мм, при разности уровней в 10 см равна примерно 0,6%, для эфира же — 7%¹ (об измерении времени, а также об измерении диаметра капилляра—см. далее).

Относительная вязкость. При физико-химических исследованиях чаще определяется «относительная вязкость», при чем вязкость воды при 0° (или при температуре измерения) принимается за единицу.

Удобный для таких измерений прибор изображен на рис. 209. Капилляром служит часть *bd*, а жидкость протекает под влиянием собственного веса. Через *f* вводят точно измеренный объем и насасывают при *a* до тех пор, пока жидкость не поднимется выше метки *c*, и дают стекать до тех пор, пока мениск не пройдет метки *d*. Если *t*₀—время протекания от *c* до *d* для нормальной жидкости, имеющей удельный вес *d*₀ и коэффициент трения *η*₀, то связь соответствующих значений *t*, *s* и *η* для другой жидкости выражается отношением

$$\eta : \eta_0 = \frac{st}{s_0 t_0},$$

или

$$\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0},$$

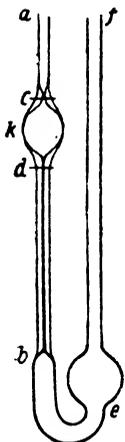


Рис. 209.
Вискозиметр
Оствальда.

где под *η*₀ подразумевается или определенное другим способом абсолютное значение, или же *η*₀ = 1.

Вышеупомянутая поправка на кинетическую энергию входит в последнем случае лишь как разность для обеих жидкостей. Стандартную жидкость выбирают так, чтобы *η* : *η*₀ лежало между 0,5 и 2 или 0,3 и 3.

Для определения времени очень удобны секундомеры, т. е. часы с длинной секундной стрелкой. Они снабжены приспособлением, освобождающим секундную стрелку при первом нажатии или передвижении кнопки и тормозящем ее—при втором. Третье нажатие или передвижение кнопки возвращает стрелку к нулю. Циферблат разделен на

¹ Если поправочный член должен оставаться для воды в пределах 0,1%, то при прочих равных условиях диаметр капилляра не должен превышать 0,2 мм. При этом надо тщательно избегать наличия частиц пыли, взвешенных в жидкости.

В очень широких трубках, т. е. при большой скорости истечения, возникает турбулентность (вихревое движение), что делает основные формулы неприменимыми. Для размеров трубок, встречающихся у продажных вискозиметров, с этим не приходится считаться. Турбулентность возникает по Reynolds'у когда скорость истечения становится по величине равной или большей $R \cdot \frac{\eta}{2rd}$ см³/сек., где *R* — постоянная, лежащая между 1400 и 2000.

Величина $\frac{\eta}{d}$ называется «кинематической вязкостью» [(размерность ее $\left[\frac{\eta}{d} \right] = (\text{длина})^{-2} (\text{время})^{-1}$). (Ред.)]

Подробнее см. L. Schiller, Phys. Z. 22, 523 (1921); 23, 14 (1922); Forsch. Arb. a. d. Geb. d. Inge-Wesens, вып. 248 (1922); S. Erk, там же вып. 288 (1927); W. Riemann, J. Am. Chem. Soc. 50, 46 (1928).

пятые доли секунды, целые минуты отсчитываются по малому циферблату.¹

Капилляр делают 10—12 см длиной, шарик — такого объема, чтобы время истечения было не меньше 100 секунд. Если вязкость не очень мала, то объем в 2—3 см³ оказывается наиболее подходящим. Для вышеприведенного примера — для воды (стр. 240) диаметр трубки берется 0,5 мм.

Переход d не должен иметь сужения; при s сверху не должно оставаться ни капли жидкости. Прибор устанавливается вертикально по отвесу в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях. В большинстве случаев такая грубая установка вполне достаточна. Небольшой наклон не вредит, если он постоянен при всех опытах.

Большую уверенность в вертикальности положения прибора дает подвесная рамка, покоящаяся на горизонтальной кронштейне при помощи острия (по рис. 210). Вискозиметр закрепляется в ней при помощи зажимов. Подвешиваемый снизу груз не должен быть менее 0,5 кг.²

Пыль и взвешенные частицы, доставлявшие много забот прежним исследователям, работавшим с узкими горизонтальными трубками при высоких давлениях, только в редких случаях оказывают влияние при пользовании вышеописанными приборами.

В некоторых случаях приходится отказаться от непосредственного наблюдения, например, в тех случаях, когда исследуют внутреннее трение сжатой жидкости (см. дальше). Часто можно при этом автоматически регистрировать время, пользуясь при этом давлением, передающимся ртутью замыкающей при движении электрические контакты. Эти последние включают и выключают какое-либо приспособление для измерения времени, напр.; автоматические часы Lux'a.³ Ртуть в качестве вещества, передающего давления, при определении внутреннего трения в газах в капиллярах употреблялась неоднократно.⁴

В технических исследованиях, когда часто приходится иметь дело с очень вязкими телами (растворы вискозы, смазочные масла и др.), пользуются другими приборами. В большинстве случаев они также основаны на истечении из трубок. Чаще всего употребляется прибор Engler'a, в котором жидкость вытекает при определенной температуре сквозь короткую трубку точно стандартизован-

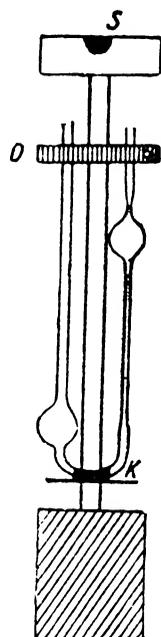


Рис. 210. Подвесная рамка (для установки вискозиметра в вертикальном положении)

¹ Новые модели снабжены двумя стрелками, при чем при первом арретировании останавливается одна из них, а вторая продолжает вращение. Второй нажим останавливает вторую стрелку, третий присоединяет первую ко второй, четвертый возвращает обе к нулю.

² Другое устройство у de Jong, Rec. Trav. Chim. 42, 1 (1923). Там же рассмотрение достижимой точности. Об этой последней и о точных измерениях ср. далее: Grüneisen, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 4, 151 (1905); Bingham, Z. physik. Chem. 80, 570 (1912); Washburna. Williams, J. Am. chem. Soc. 35, 739 (1913); S. Erk, ср. примечание 1, стр. 240.

³ Lux, Mech. Zeitung 57 (1911); другие приспособления см. Beck, Z. physik. Ch. 58, 421 (1907); Faust, там же 86, 479 (1914).

⁴ Подробности об этом ср. напр., у Verschaffelt, Versl. Ak. Wet. Amsterdam 24, 770 и сл. (1916).

ных размеров. Измеряют время истечения для определенного объема.¹ По точности результатов прибор уступает капиллярному вискозиметру, но зато пользование им проще и удобнее. Очень часто применяют также для особенно вязких веществ способ падающего шарика² и обратный ему способ в с п л ы в а ю щ е г о воздушного пузырька.³ Обоими способами чаще всего пользуются для сравнительных определений; при прочих равных условиях скорость движения обратно пропорциональна внутреннему трению.

С. Stich⁴ предложил очень удобное, в особенности для вязких тел, видоизменение этого способа. К одному плечу коромысла маленьких (ручных) весов вешают достаточно тяжелое тело, погружаемое в жидкость, уравнивают его и наблюдают время передвижения тела между двумя метками при известной перегрузке или недогрузке другого плеча коромысла.

Очень вязкие тела, как например, смолы и некоторые набухающие коллоиды, обнаруживают явление релаксации, выражающееся в виде зависимости внутреннего трения от времени и величины действующего усилия, что необходимо учитывать.⁵

Наличие такого осложнения (аномалия вязкости) выясняется из определения зависимости коэффициента η от давления, вызывающего истечение.⁶

Если существует опасность испарения, как, например, при исследовании растворов, то весьма полезным может оказаться замкнутый прибор, изображенный на рис. 211.⁷

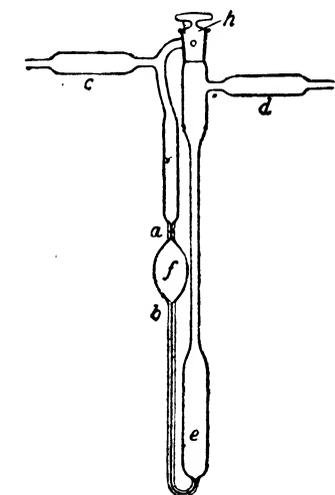


Рис. 211. Замкнутый вискозиметр.

Открыв краны *d* и *h*, прогоняют жидкость из *a* в шарик, закрывают оба крана и дают жидкости возможность перейти в другое колено, повер-

¹ Подробности о приборе Engler'a и других см., например, S. Erk, цит. выше, и указанную там литературу.

² См. R. Ladenburg, Ann. Physik (4), 22, 287; 23, 447; 27, 157; Gibson и Jacobs, реф. в Physikal. Ber. 1, 1468 (1920); H. E. Phipps, Abr. Scient. Publ. Kodak Research Lab. 11, 216 (1927); J. K. Speicher и G. H. Pfeiffer, Chem. Ztrblt. II, 272 (1928); O. Krummel, Chem. Ztrblt. I, 549; (1928); Erk, выше цит.

³ См. Ladenburg, выше цит.; F. M. Exner, Physikal. Z. 28, 825 (1925); G. Barr, Phil. Mag. (7), 1, 395 (1926). [Весьма точные измерения вязкости высоко-вязких жидкостей и расплавленных стекол производились по методу падения шарика (по закону Stokes'a) Б. В. Дерягиным и Я. Ханановым (Ж. прикл. физ. 5, 3 (4), 193 (1928); ими была разработана установка для возможно более точных измерений по этому методу. (Ред.)].

⁴ Pharm. Zentralh. 66, № 48 (1924).

⁵ См. Reiger, Physikal. Z. 2, 213 (1901); Ann. Physik (4), 19, 985 (1906).

⁶ Ср. Freundlich u. Schalek, Z. physik. Ch. 108, 153 (1924); Wo. Ostwald, там же 111, 62 (1924); Wo. Ostwald u. Auerbach, Koll. Z. 41, 56 (1926).

⁷ Ср. McIntosh, Steele u. Archibald, Z. physik. Ch. 55, 129 (1907); Drucker u. Kassel, там же 76, 367 (1911); затем Faust, Z. f. Elektrochem. 21, 324 (1915).

нув кран h в положение, указанное на рисунке. Верхняя часть прибора, изображенного на рис. 211, будучи изготовлена отдельно в уменьшенном виде (рис. 212), может служить насадкой к обычным вискозиметрам. Соединение производят в этом случае при помощи коротких отрезков резиновой трубки. Замена среднего соединительного крана трехходовым делает ненужным левый кран.

Прибор для тех же целей со сменными капиллярами, в котором, однако, затруднена вертикальная установка прибора, описан Kurzmann'ом.¹

Если располагают для исследования лишь небольшим количеством вещества, — например, в биологических опытах, — то вполне приемлемые данные можно получить помощью микровискозиметра, в котором столбик жидкости передвигается на определенное расстояние под влиянием известного давления. Прибор² (см. рис. 213) состоит из калиброванного по длине капилляра, снабженного шкалой, вставленного на пробках в водяную рубашку, в которой находится также и термометр. На

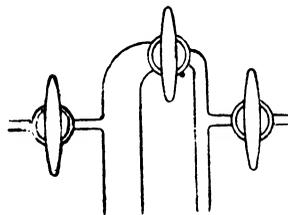


Рис. 212. Насадка для закрывания вискозиметра.

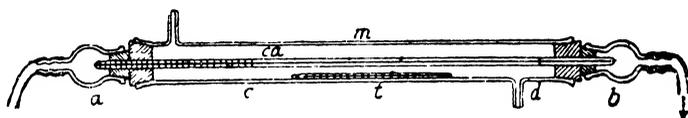


Рис. 213. Микровискозиметр.

конце капилляра насажены два маленьких сосуда, из коих один a заключает в себе запас исследуемой жидкости и соединяется с достаточно емким воздушным резервуаром для создания давления и водяным манометром. Из сосуда a вбирают в капилляр столбик жидкости известной длины, фиксируют его в определенном положении и создают небольшое добавочное давление, пуская в то же время секундомер. Отмечают время, как только столбик дойдет до определенной метки d .

Вязкость обычно сильно падает с температурой, в среднем на 1—2% на каждый градус. Примерно ту же величину имеет температурный коэффициент электропроводности. Поэтому при измерениях нужно строго следить за постоянством температуры.³ Об измерении вязкости жидкостей, подвергнутых всестороннему сжатию. см. у Warburg'a и Sachs'a.⁴

¹ Ch. Ztg. 23 (1913); далее J. Friedländer, Z. physik. Ch. 38, 399 (1901); Heydweiller, Ann. Phys. (3) 55, 561 (1895).

² W. Dieter, Arch. Augenheilkunde, 96, 1 (1925).

³ Константа капилляра не зависит от t , так как r^4 имеет ту же размерность, что и $v \cdot l$.

⁴ Wied. Ann. 22, 518 (1884); Faust, Z. phys. Ch. 86, 479 (1914); Hauser, Ann. Phys. (4), 5, 597 (1901); P. W. Bridgman, Pr. Am. Acad. 62, 187 (1927).

[Измерение вязкости высоко-вязких жидкостей — патоки, растворов сахара в воде и глицерине, расплавленного стекла и др., — удобно производить методом вращающегося цилиндра Margules'a (Wien. Ber. 83 (2), 588 (1881); см. Souette, J. phys. (2), 9, 560 (1890); см. также E. Hatschek — «Вязкость жидкостей» М.-Л. (1932), перев. М. П. Воларовича и Д. М. Толстого. — М. П. Во-

Приборы для определения вязкости веществ с высокой температурой плавления описаны у R. Lorenz'a и Höchberg'a.¹

Внутреннее трение газов и паров определяется по существу так же, как и вязкость жидкостей. Однако, при протекании газа сквозь капилляры пользуются, понятно, не собственным весом газа, а дополнительным давлением. При не очень высоких температурах давление создают с помощью ртутного столба и измеряют пропущенный объем также по сдвигу ртутного уровня. Капилляры берут значительно уже и длинее, чем для жидкостей; чаще всего их многократно перегибают. Кроме среднего избыточного давления необходимо измерять и общее давление. Опасность возникновения вихрей на обоих концах капилляра здесь больше, чем у жидкостей, поэтому дополнительное

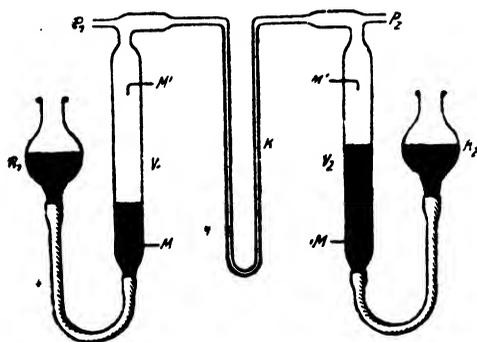


Рис. 214. Схема вискозиметра для газов.

давление не должно быть чрезмерно большим, и переход от капилляра к широкой части не должен быть резким. Поэтому же длину капилляра делают возможно большей по отношению к его диаметру. Схема прибора, разработанного Dorn'ом с сотрудниками,² изображен на рис. 214.

Капиллярная трубка *K* очень малого диаметра—меньше 0,1 мм—для увеличения длины перегнута один раз или более, притом без изменения сечения,

чтобы избежать образования вихрей. С обеих сторон она спаяна с более широкими трубками, соединенными измерительными трубками V_1 и V_2 и имеющими боковые отростки, через которые впускается газ и к которым могут присоединяться манометры, по которым отсчитывают давления P_1 и P_2 . Сосуды V_1 и V_2 соединены с напорными сосудами для ртути R_1 и R_2 при помощи толстостенной резиновой трубки³ и снабжены впаян-

ларовичем сконструирован весьма удобный прибор и произведен ряд точных измерений по этому методу (см. Волаврович, Ж. Прикл. Физ. 5, 3/4, 185, 1, 53 (1928); 6, 53, 131 (1929).

Аналогичный прибор был применен Волавровичем и Толстым для изучения пластичности и аномалий вязкости высококонцентрированных суспензий (напр. глин): см. Ж. Прикл. Физ. 7, 5, 25 (1933)]. *Ред.*

¹ Z. anorg. Ch. 99, 314 (1916); Fawcitt, Pr. Roy. Soc. (A) 80, 290 и J. chem. Soc. London, 93, 1299, (1908); Goodwin и Mailey, Physic. Rev. 25, 469 (1907); 26, 28 (1908); А. Ротиняц, Z. physikal. Ch. 62, 609 (1908); Doelter, Wien. Ak. Ber. 114, 529 (1905).—О скорости истечения твердых тел см. Tamman, Ann. Physik (4), 7, 198 (1902), а также книгу Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, J. A. Barth.—Об измерениях с расплавленными металлами—см. Sauerwald, Metallkunde, Berlin (1929), J. Springer (есть русск. пер.).

² Breitenbach, H. Schultze, Ann. Physik (4) 5, 140 и 166 (1901). О трении при низких температурах см. Kamerlingh-Onnes и S. Weber, Comm. Leiden 134 (1913). См. также M. Trautz и Weizel, Ann. Physik (4) 78, 305 (1925); Trautz и Nagath, там же (4) 79, 637 (1926).

³ Этого соединения и поднимания и опускания сосудов R_1 и R_2 можно избежать, если ртуть подвергать дополнительному давлению или, соответственно, вакууму, как описано на стр. 167 (манометр M с Leod'a).

ными в стенку платиновыми острями, которые при помощи особых приспособлений — звонков или регистрирующих автоматов — дают возможность установить время, в течение которого определенный объем газа под влиянием средней разности давлений $P_1 - P_2$ проходит через капилляр. Объем от M до M^1 известен; абсолютное количество газа определяется из этого объема, температуры и давления. Можно работать так, чтобы P_1 и P_2 мало изменялись во время опыта, если же они непостоянны, то приходится брать среднее их значение.

Трубка K должна быть погружена в термостат; если остальные части прибора не могут быть помещены в термостат, то газ между V_1 , V_2 и K необходимо пропускать через подогреватель. Температурные ошибки сильно сказываются на результатах измерений.¹

Размеры K подбирают так, чтобы длина его была минимум в 3 000 раз больше диаметра, который определяется очень точно путем измерения длины столбика жидкости.

При расчетах нужно вводить поправку на кинетическую энергию (по Hagenbach'у, стр. 239) и на скольжение, т. е. на несовершенное прилипание к стенкам адсорбированного слоя газа. Поправка эта ζ определяется, как отношение внутреннего трения η газа к его «внешнему» трению ε о стенку.² Математическое выражение величины трения ε о стенку:

$$\eta = \eta' \left(1 + \frac{4\zeta}{R} \right),$$

где η' — неисправленная величина, а R — радиус капилляра; ζ зависит от общего давления p и температуры. Для воздуха при 18° и 760 мм Hg $= 0,00001$ см, при давлении p величина $\zeta = \frac{0,0001760}{p}$. При радиусе в $0,01$ см и при атмосферном давлении ошибка не превышает 1%.

Rankine³ применял очень простую и точную установку, изображенную на рис. 215. Капиллярная трубка K составляет с более широкой трубкой V замкнутое кольцо, к изгибам которого припаяны стеклянные краны. Через эти краны производится наполнение, и к ним же перед опытом присоединяются манометры. Движущее давление осуществляется при помощи капли ртути Q , длиной в несколько сантиметров и известного веса; наблюдают время падения последней между двумя метками a и u . Для опыта трубка точно устанавливается в вертикальном положении. Наблюдение производят дважды, при нормальном и перевернутом положении прибора, и берут среднее из обоих значений. Целесообразно поверять прибор точно исследованным веществом (воздух). При температурах ниже 100° упругостью паров ртути можно пренебречь.

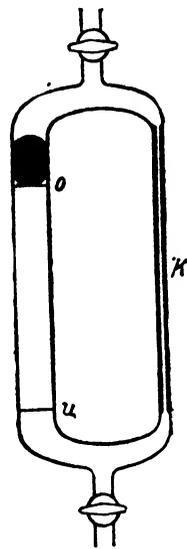


Рис. 215. Вискозиметр Р анк и н а.

¹ См. Bestelmeyer, Ann. Physik. (4) 13, 944 (1904).

² ε имеет размерность давление \times скорость, так что размерность $\eta : \varepsilon$ есть длина.

³ Physikal. Z. 11, 497, 745 (1910); Proc. Roy. Soc. 83, 265, 516 (1910); Phil. Mag. (6) 21, 45 (1911). — См. также K l e m e n c и R e m i, Monatsh. Ch. 44, 307 (1924) и далее.

Вместо описывавшегося до сих пор способа просасывания можно применять также способ колебаний, который следует предпочесть при высоких температурах, так как приборы могут быть изготовлены не только из стекла. Наблюдают затухание колеблющегося в замкнутом пространстве вокруг вертикальной оси кругового диска, подвешенного между двумя близко расположенными неподвижными дисками (рис. 216). Затухание пропорционально коэффициенту трения. Коэффициент пропорциональности зависит от размеров прибора. Так как определение последних связано со значительными погрешностями, то и в этом случае лучше определять коэффициент эмпирически при помощи известного газа. Наблюдают затухание, т. е. логарифмическое изменение λ колебаний за известный промежуток времени. Если диск отклонится на r делений вправо от положения равновесия и на l делений

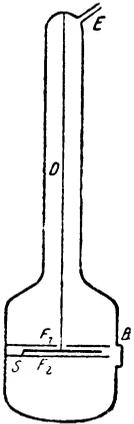


Рис. 216. Измерение внутреннего трения методом качания диска.

влево, то $\lambda = \ln \frac{r}{l}$. Наблюдают целый ряд таких колебаний, непосредственно следующих друг за другом, и получают таким образом более точное значение. Время остается постоянным, так как период колебаний не зависит от величины отклонения от положения равновесия. Поэтому необходимо отметить лишь общую продолжительность всех колебаний.¹

Наблюдать положение покоя не нужно; можно разделить также сумму $r+l$ на следующую за ней $r'+l'$. Результат будет $\lambda = 2 \ln \frac{r+l}{r'+l'}$; и тогда формула для коэффициента внутреннего трения изобразится так:

$$\eta = \frac{\lambda - \kappa}{Z \cdot C (1 + \kappa)},$$

где Z — время колебания, κ — небольшая, почти всегда несущественная поправка, C — постоянная прибора и κ — собственное затухание колеблющейся системы.

Эту последнюю величину κ определяют большей частью, наблюдая ее в совершенном вакууме; при подобранных соответствующим образом материалах и размерах — при комнатной температуре она очень мала, но заметно возрастает с температурой.

На краю диска это соотношение уже не имеет силы. Так как влияние краев не поддается определению, то его уменьшают, делая диск тонким и широким.

• Прибор в общем имеет вид, изображенный схематически на рис. 216.² Оба диска F_1 и F_2 укреплены в нижней части прибора; несколько меньший колеблющийся диск S подвешен центрично на длинной тонкой нити D между обоими неподвижными дисками. На подвижном диске укреплена легкая стрелка, наблюдаемая сквозь окно B . Откачивание и наполнение производится через E . Система приводится в колебание коротким осевым поворотом прибора, или еще лучше — магнитным воз-

¹ Для измерения общего времени колебаний и времени отдельных колебаний очень удобны двухстрелочные секундомеры (см. выше, стр. 241, прим. 1).

² См. Н. Vogel, Ann. Physik (4) 43, 1235 (1914) и диссертация, Berlin 1914 (приводится и более старая литература); P. Günther, Z. physikal. Ch. 110, 626 (1924); H. Braunе, R. V asch и W. W entz el, там же 137, 176 (1928).

действием на соответствующим образом укрепленные куски железной проволоки.¹

Для высоких температур весь прибор может быть изготовлен из кварца.²

Верхний конец нити D целесообразно делать перемещаемым.

Теплопроводность. В круговом (изотропном) цилиндре (рис. 217) вдоль оси от A по X существует разность температур $t - t_x$, а вдоль радиуса от A к y — разность $t - t_y$. В этом случае тепло течет из A в обоих направлениях. В стационарном же состоянии, когда t , t_x , t_y постоянны, распределение температур в цилиндре совершенно определено: к одному из оснований необходимо подводить столько же теплоты, сколько отводится от другого и от боковой поверхности. Если устранить отвод теплоты от боковой поверхности ($\frac{dt}{dy} = 0$) и поддерживать у основания постоянную t , то падение температуры от A к X оказывается линейным, и температура в каждом сечении постоянна. Если за время $z = 1$ сек. сквозь сечение $q = 1 \text{ см}^2$ под влиянием разности температур $t - t_x = 1^\circ$ на расстояние $l = 1 \text{ см}$ проходит количество тепла Q , то выражение для

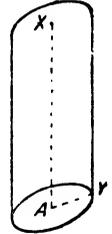


Рис. 217. Падение t по оси и по радиусу (в цилиндре).

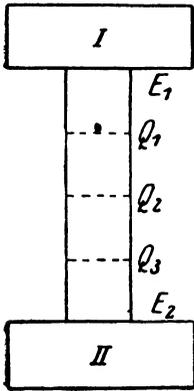


Рис. 218. Осевой тепловой поток.

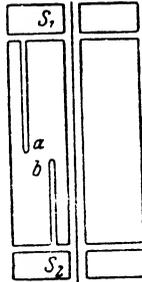


Рис. 219. Радиальный тепловой поток.

$$L_i = \frac{Q \cdot l}{z \cdot q \cdot (t - t_x)} \frac{\text{кал.}}{\text{см. сек. градус.}}$$

называется «внутренней» теплопроводностью.³

Если защитить оба основания так, чтобы теплота отдавалась только боковой поверхностью, а температура обоих оснований была одинакова, то получается радиальное падение температуры, при чем все точки оси имеют температуру t . L_i можно измерить обоими способами. В первом случае установка измерений соответ-

ствует рис. 218: изолируют боковую поверхность и измеряют температуру при основаниях E_1 и E_2 и в известных сечениях Q_1 , Q_2 и т. д. Измерение в твердых телах удобнее всего производить очень тонкими термоэлементами (гл. 19), вводимыми в радиальные отверстия; кроме того можно измерять количество теплоты, пере-

¹ См. G ü n t h e r, цит. выше. У него в верхней узкой трубке также устроено окно B ; на подвесе укреплено легкое зеркальце.

² В r a u n e, B a s c h и W e n t z e l, цит. выше.

³ «Внешней» теплопроводностью (коэффициентом теплопередачи) называется количество теплоты, отдаваемое во внешнюю среду в единицу времени через единицу площади сечения, при разности температур в один градус. Если величину L_i разделить на плотность D и удельную теплоту c_v , то величина $\frac{L_i}{D \cdot c_v}$ называется температурной проводимостью. Размерность ее: $\text{см}^2 \times \text{сек.}^{-1}$

шедшее из резервуара I в резервуар II — например, ¹ измеряя количество теплоты, которое нужно подвести в I, чтобы температура его оставалась постоянной, или наоборот, то охлаждение резервуара II, которое необходимо для достижения того же результата. Температурные «зонды» немного искажают равномерное распределение температур, но их влияние можно учесть.

Вторая установка показана в вертикальном разрезе на рис. 219. Теплота подводится лучше всего с помощью проволоки, нагреваемой электрическим током постоянной силы; эта проволока вставляется в осевое отверстие. Измеряют распределение температур в отверстиях, параллельных оси (a , b). Термометры, помещенные у боковой поверхности или у оснований, могут дать неверные показания, так как здесь падение температуры особенно велико вследствие влияния окружающей среды (внешняя теплопроводность).

Поэтому боковую поверхность нужно извне поддерживать при определенной температуре (водяная оболочка должна обладать большой емкостью)

Теплоизоляция боковой поверхности цилиндра в первом случае, и оснований — во втором не может быть осуществлена достаточно полно только при помощи дурных проводников; совершенная изоляция возможна во второй установке лишь при применении защитных тел (S_1 , S_2), температура которых автоматически поддерживается регуляторами такой, какой она была бы при стационарном состоянии. Тогда через основания не происходит, вообще, никакой теплоотдачи. В первой установке можно окружить боковую поверхность цилиндра оболочкой из того же самого материала сделав наружное падение температуры равным внутреннему.

Тепловые потери незащищенной боковой поверхности при прочих равных условиях обратно пропорциональны квадрату радиуса, поэтому они относительно велики для тонких стержней и проволок. Наилучшей защитой от теплоотдачи является заключение тела в сосуд, из которого воздух выкачан до высокого вакуума. ² Если же увеличивается сечение, то требуются большие количества теплоты. У коротких толстых цилиндров (круглых дисков) температуру можно измерить только на обоих основаниях. ³

С п о с о б Ф. К о h l r a u s c h'a. Если боковая поверхность стержня хорошо и равномерно изолирована, основания его поддерживаются при одинаковой и постоянной температуре, и он подогревается электрическим током постоянной силы, то температура падает симметрично, линейно от середины к концам. Если определить (рис. 220) температуры по обе стороны максимума, то места с одинаковой температурой (A_1 и A_2) будут находиться на расстоянии l друг от друга. Если ε разность темпе-

¹ При определении обоих количеств теплоты можно вывести заключение о возможных боковых потерях теплоты. Если таковые обнаружатся, то падение температуры от I к II не будет линейным.

² Потерю теплоты вследствие лучеиспускания можно вычислить (см. гл. 23). При низких температурах она мало заметна, при более высоких — сильно возрастает, так как увеличение лучеиспускания пропорционально четвертой степени температуры.

³ [Весьма удобным и точным прибором для измерения теплопроводности твердых тел (напр., строительных материалов) является прибор Д. Л. Тимрота, разработанный во Всесоюзном теплотехническом институте в Москве (см. Д. Л. Тимрот, «Определение теплопроводности», М. (1932); он же, Доклады СССР на II Междунар. энергет. конфер. в Берлине, (1930)]. *Ред.*

ратур от M до A_1 или соответственно до A_2 , а E —падение электрического напряжения на длине l в вольтах, то, на основании теоретических соображений мы получим отношение:

$$\frac{L}{K} = 0,02983 \frac{F^2}{\zeta},$$

где $\frac{1}{K}$ — электросопротивление в ом \times см, а L , как и выше, выражено в тепловых единицах. Таким образом этим выражением оказывается связанными тепло- и электропроводность.¹

Источником ошибок при работе с жидкими и газообразными телами является конвекция, благодаря которой переносятся отдельные частицы вещества. Ее нужно всемерно избегать. Особенно велики ошибки, если вследствие «внешней» теплопроводности возникает поперечное падение температуры. Поэтому при жидких веществах берут очень тонкие слои и не вводят температурных зондов. Во всяком случае, в особенности для жидкостей, очень трудно получить точные результаты.

При работе с газами этой погрешности можно избежать, если использовать принцип, на основании которого дана схема, изображенная на рис. 219.² Газ заключают в металлическую трубу, которую можно поддерживать при одинаковой температуре по всей длине вследствие ее хоро-

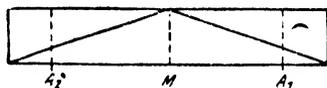


Рис. 220.

шей теплопроводности, нагревая ее электрическим током с помощью проволоки, расположенной по оси, по всей длине. Для того, чтобы исключить потери тепла на концах, которые вследствие присутствия проводов могут быть значительными, делают сравнительные определения с проволоками различной длины, но одного и того же диаметра.³ Тогда в результате разность обоих определений свободна от этой погрешности; если нельзя, как при стеклянных трубках, совершенно исключить радиальное падение температуры в стенках, то нужно учитывать собственную теплопроводность этих последних. Если коэффициент теплопроводности данного газа — L_1 , материала стенки — L_2 , внутренний и наружный радиусы ее — R_i и R_n и радиус проволоки — r , то:

$$\frac{1}{L_1} = \frac{1}{L} - \frac{1}{L_2} \cdot \frac{\ln \frac{R_i}{R_n}}{\ln \frac{R_i}{r}},$$

где L — неисправленная величина.⁴

Ошибка может также произтекать вследствие лучеиспускания проволоки (см. выше стр. 248). Исправленная величина подведенного количества тепла Q (в единицу времени) дает следующее значение коэффициента теплопроводности:

$$L = \frac{Q}{2\pi \cdot l (T - T_0)} \cdot \ln \frac{R_i}{r},$$

¹ Об измерениях, основанных на этом принципе, — см. Jaeger и Dieselselhorst, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. 3, 269 (1900).

² Schleiermacher, Wied. Ann. 34, 623 (1888).

³ R. Goldschmidt, Physikal. Z. 12, 418 (1911); S. Weber, Ann. Physik, 54, 325, 437, 481 (1917); A. Eucken, Physikal. Z. 12, 1101 (1911); F. Bornhoeffer и P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B), 4, 113 (1929).

⁴ См. Weber, цит. выше.

где l — длина нагревательной проволоки, $T - T_0$ — разность температур проволоки и стенки.¹

Поверхностное натяжение. Работа A , которая затрачивается обратимо и при $T = \text{const.}$ на образование поверхности S , пропорциональна величине этой поверхности, при чем коэффициент пропорциональности σ зависит от молекулярных свойств вещества и температуры. Из условия $A = \sigma \cdot S$ поверхностное натяжение определяется как $\sigma = \frac{A}{S}$, т. е. как работа образования единицы поверхности тела в указанных условиях [размерность σ — эрг \times см. (Ред.)].

Величина поверхностного натяжения δ представляет значительный интерес, так как она теснейшим образом связана с так называемыми, молекулярными свойствами тел. Она уменьшается приблизительно линейно с температурой, стремясь к нулю вблизи критической температуры. Для определения σ пользуются обычно или способом поднятия жидкости в капиллярах, или капельным методом, или методом давления необходимого для образования пузырей или капель.

Если цилиндрическая трубка радиуса r погружена в жидкость, совершенно смачивающую ее стенки, то эта жидкость поднимается в трубке на высоту h , определяемому равенством

$$h = \frac{2\sigma}{rD}, \quad \sigma = \frac{1}{2} hrD,$$

где D — удельный вес жидкости; если жидкость совершенно не смачивает стенок трубки,² то тем же равенством определяется величина депрессии. Следовательно, для определения поверхностного натяжения σ необходимо измерить высоту подъема h , радиус трубки r и удельный вес жидкости D . Об определении удельного веса говорилось уже на стр. 181 и сл. Радиус трубки определяют измерением отрезка ее на делительной машине с микроскопом, или взвешиванием заполняющего ее столбика ртути определенной длины после предварительного калибрования. Круговое сечение трубки можно поверить, измеряя в нескольких местах взаимно перпендикулярные диаметры. Для этого прокалбированный капилляр разрезают в нескольких местах и промеряют при помощи микроскопа и делительной машины внутренний диаметр разреза. Некоторая неправильность разреза не оказывает влияния, если ось трубки ориентировать строго параллельно оптической оси микроскопа. Можно также запаянную с обоих концов трубку погрузить в жидкость с коэффициентом преломления, близким к коэффициенту преломления стекла (кедровое масло) и сравнить различные радиусы при помощи микроскопа и делительной машины.³

¹ L связано с внутренним трением μ и удельной теплоемкостью при постоянном объеме c_v выражением $L = f \cdot \mu \cdot c_v$; где f — числовой коэффициент, зависящий от природы газа.

² Т. е. если краевой угол мениска со стенкой капилляра $\theta = 180^\circ$, тогда как в первом случае мы должны иметь $\theta = 0^\circ$. (Ред.)

³ Ср. P. Volkman, Wied. Ann. 53, 633, 664 (1894); 56, 457 (1895); 62, 507 (1897); 66, 194 (1898).—Richards u. Coombs, J. Am. chem. Soc. 37, 1656 (1915); Harkins u. Brown, там же 41, 499, (1919); Carver u. Novorka, там же 47, 1327 (1919), произвели методом поднятия жидкостей в капиллярах весьма точные измерения.

Высота поднятия h проще всего определяется по нанесенной на трубке шкале, или по приложенной к ней отдельной стеклянной шкале. Так как верхний мениск не плоский, то нужно ввести соответствующую поправку. Если трубка узка, то мениск можно рассматривать как полушарие, измерять высоту до нижней точки мениска и к полученному значению h прибавлять $\frac{1}{3} r$.¹ Более точные поправки вследствие наличия других ошибок не представляются необходимыми.

Устройство аппаратуры зависит от условий опыта. Для обычных целей рекомендуется придерживаться установки, предложенной Röntgen'ом и Schneider'ом.² Капилляр с делениями (рис. 221) вставляется нижней своей частью в склянку, содержащую исследуемую жидкость, при чем одна из его сторон или сошлифовывается на плоскость или снабжается приклеенной канадским бальзамом полоской зеркального стекла. Во второе отверстие в пробке вставляется короткий отрезок стеклянной трубки, соединенной с резиновой. При помощи этой последней можно создать в склянке давление или разряжение и таким образом привести жидкость к капилляру в движение, необходимое для установки высоты подъема.

Верхняя часть капилляра, в которой располагается мениск, окружается водяной баней или коротким Либиховским холодильником, через который пропускают воду определенной температуры. В виду того, что высота поднятия в значительной степени зависит лишь от температуры мениска и изменяется в зависимости от t остальной части лишь постольку, поскольку меняется удельный вес, то этим способом можно совсем уничтожить влияние некоторой неравномерности комнатной температуры.

Основным требованием является забота о чистоте поверхности мениска. Особенно чувствительными по отношению к малейшим следам многих, так наз., «поверхностно-активных» веществ (жирных кислот, спиртов, эфира, ароматических соединений и т. д.) являются вода и водные растворы. В таких случаях капилляр и вообще все стеклянные поверхности должны быть тщательнейшим образом очищены, лучше всего нагреванием с хромовой смесью (смесью концентрированного раствора двуххромовокислого калия с концентрированной серной кислотой). Эта окислительная смесь удаляется продолжительным промыванием обезжиренной водой (водопроводной).³

При работе с водными жидкостями необходимо избегать высушивания трубок после чистки. Воду удаляют со стенок промыванием испытуемой жидкостью; иногда (для органических жидкостей) — спиртом и затем исследуемой жидкостью. Во время измерений нужно чаще обновлять мениск, увеличивая давление в склянке и тем самым заставляя жидкость выступать из верхнего отверстия капилляра, где она отсасывается чистым куском фильтровальной бумаги (оторванным от середины большого, не бывшего в употреблении куска); пальцы, всегда несколько жирные, никогда не должны приходить в непосредственное



Рис. 221. Измерение капиллярного поднятия.

¹ О поправках на мениск вообще, см. стр. 299.

² Wied. Ann. 29, 202 (1886).

³ Röntgen, Wied. Ann. 46, 152 (1892).

соприкосновение с верхним концом капилляра и с жидкостью. На верхний конец капилляра можно насадить изображенное на рис. 222 приспособление, помощью которого мениск возобновляется и без фильтровальной бумаги.

Установку производят передвижением склянки (рис. 221) до совпадения поверхности нижней жидкости с каким-либо целым делением, после чего делают отсчет так, что первый раз заставляют мениск подниматься до положения равновесия, второй раз — опускаться. Röntgen и Schneider при общей высоте столба около 100 мм, получали высоты, отличающиеся друг от друга не более, чем на 0,1 мм. Если при подъеме получается иная высота, чем при опускании, то мениск загрязнен. В сомнительных случаях отдают предпочтение значению высоты столба при опускании.



Рис. 222. Насадка для обновления мениска в капилляре.

Dieter¹ изменил установку Röntgen'a и Schneider'a для того, чтобы можно было производить измерения с малыми количествами жидкостей, как показано на рис. 223. Одна капля вещества находится в стеклянном колпачке сосуда. Капилляр, как показано на рисунке, своим остро-зашлифованным концом лишь едва погружен в жидкость. Сверху он держится на пробке. Боковая трубка служит для вдувания воздуха. Весь прибор находится в сосуде Weinhold-Dewar'a при постоянной температуре.

Для измерений при высоких температурах Frankenheim предложил приборы, имеющие вид U-образных трубок с коленами разных диаметров, или просто узкой трубки, впаянной по оси более широкой. При вычислениях нужно учитывать радиус широкой трубки, если он не настолько велик, что часть свободной поверхности можно принять за плоскость. Такого рода измерениями в последнее время занимался R. Schiff.² Один из употреблявшихся им простейших приборов для определений при t° кипения жидкостей изображен на рис. 224а. Расширение в верхней части капилляра весьма существенно, так как оно предохраняет верхнее капиллярное отверстие от закупорки конденсирующимися каплями. После наполнения соответствующим количеством жидкости весь прибор помещают в цилиндр с той же жидкостью в состоянии кипения; через 10—15 минут производят отсчет разности высот. Отсчет производится по делениям, нанесенным непосредственно на трубку или на стеклянную полоску, укрепленную на трубке, но не по катетометру.

Более сложные приборы с кранами, употреблявшиеся Schiff'ом, вследствие затруднительной их чистки применять не рекомендуется.

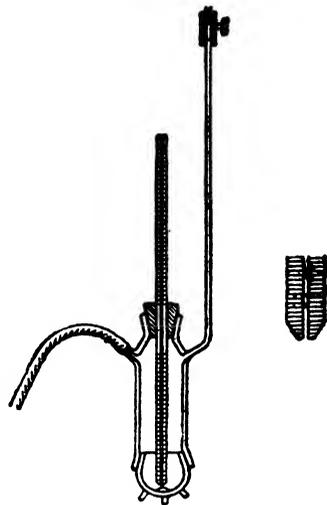


Рис. 223. Измерение капиллярного поднятия с малыми количествами жидкости.

¹ Arch. Augenheilk. 96, 8 (1925). О микрометрах см. Kiplinger, J. Am. Chem. Soc. 42, 472 (1920); Ferguson, Pr. Physic. Soc. London, 36, 37 (1924).

² Lieb. Ann. 223, 47 (1884); Gazz. Chim. Ital. 14 (1884).

Прибору Frankenheim'a с трубками, концентрически расположенными одна в другой, может быть придана форма, изображенная на рис. 224б. Накачиванием и отсасыванием через боковой тубус можно возобновлять и передвигать мениск. Деления лучше всего нанести на самой трубке.

Что касается расчета, то для двух колен U-образной трубки разного диаметра при полном смачивании, имеют место уравнения:

$$h_1 = \frac{2\sigma}{r_1 Dg} \quad \text{и} \quad h_2 = \frac{2\sigma}{r_2 Dg},$$

откуда

$$h_1 - h_2 = \frac{2\sigma}{Dg} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\text{и} \quad \sigma = \frac{1}{2} Dg (h_1 - h_2) \frac{r_2 \cdot r_1}{r_2 - r_1},$$

где r_1 и r_2 — радиусы трубок.

При двух концентрических трубках подъем в наружной трубке такой, какой он был бы при радиусе, равном разности между внутренним радиусом внешней трубки и внешним радиусом внутренней. В отсчет по капилляру вносится поправка на мениск; для более широкой трубки лучше эту поправку опустить, поэтому ее следует брать достаточно широкой. Вместо измерения радиусов рекомендуется эмпирически отградуировать приборы при помощи точно измеренных веществ. В качестве таковых могут служить: вода, бензол, спирт.¹

Если необходимо исследовать поверхностное натяжение при температурах, лежащих выше точки кипения, то пользуются запаянными приборами, в которых капилляр поддерживается в правильном положении при помощи направляющей платиновой проволоки.²

Из остальных методов определения поверхностного натяжения для наших целей оказываются достаточно пригодными лишь капельный и метод давления.

Капельный метод основан на том, что капля, образующаяся на горизонтальной круговой поверхности, отрывается, когда вес ее уравновешивается силой, равной произведению из поверхностного натяжения на длину окружности основания капли. Если применять всегда одну и ту же поверхность, то вес капли приблизительно пропорционален поверхностному натяжению.

Этот способ очень удобен, но обладает тем недостатком, что никогда не отрывается целая капля, а на

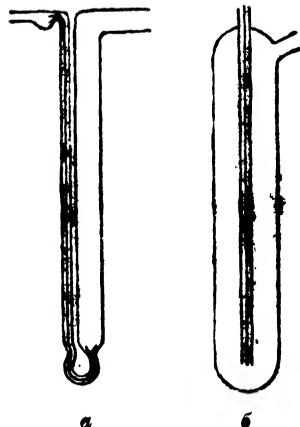


Рис. 224. Измерение подъема жидкости в капилляре в концентрических замкнутых трубках.

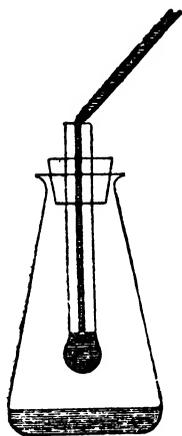


Рис. 225. Определение веса капли.

¹ Спирт, брать не рекомендуется, вследствие трудностей очистки. Желательно пользоваться водой (при $t = 20^\circ$ $\sigma = 72,75 \pm 0,05$) или бензолом (при $t = 20^\circ$ $\sigma = 28,88 \pm 0,02$). *Ред.*

² Ramsay и Shields, Z. physikal. Ch. 12, 433 (1893); Schenk, там же, 25, 347 (1898).

поверхности отрыва остается некоторое количество жидкости, зависящее от величины поверхности и поверхностного натяжения. Поэтому, если определяют вес капли взвешиванием ее после отрыва, то всегда получают преуменьшенные значения, и так как остающаяся висящая часть не точно пропорциональна общему весу капли, то полученные значения не являются мерой поверхностного натяжения. Для того чтобы получить истинные значения, необходимо определять вес не оторвавшейся капли, а вес *в и с я щ е й*, что делается, например, следующим образом.

В маленькой эрленмейеровской колбе при помощи закрывающей колбу пробки укреплен капилляр. После наполнения колбы некоторым количеством, а капилляра — полностью исследуемой жидкостью колбу тарируют. Затем к верхнему концу капилляра приближают кончик тонкотяннутой пипетки и медленно впускают в него еще некоторое количество жидкости; колба должна быть защищена от сотрясений, а жидкость очень медленно притекает в капилляр, при чем пипетка должна быть отнята в момент отрыва капли, после чего колбу снова взвешивают. Притекание должно длиться не менее полминуты. Разность в весе даст вес висящей капли. Для повторения опыта кусочком фильтровальной бумаги отсасывают от верха капилляра ровно столько жидкости, сколько нужно для полного удаления с нижней поверхности остатков капли (после этого жидкость начинает втягиваться в капилляр), и снова тарируют колбу.¹



Рис. 226. Выходное отверстие для измерений по так наз. капельному методу.

Вес висящей капли относится к весу упавшей примерно как 5 : 4.

Если сделать срез нижнего конца капельницы у выходного отверстия не по рис. 225, а по рис. 226 и при *а* тщательно ее отполировать, то вес оторвавшейся капли становится точно определяемым и пропорциональным поверхностному натяжению. При помощи капиллярной бюретки можно точно определить объемы висящих и оторвавшихся капель, а также объем *в*звешиваемого остатка.²

Точность взвешивания значительно повышается, если вместо одной, взвешивают несколько капель зараз.³

Капельный способ не дает особо точных результатов.

Предложенный Jaeger'ом [и еще ранее Simon'ом (1851) и Cantor'ом] (*Ред.*) метод давления пузырьков теоретически представляет собой обращение капельного метода; он основан на следующих соображениях. Если образовать на плоско срезанном конце погруженной в жидкость трубки (см. рис. 227) пузырек воздуха, то кривизна поверхности раздела сначала увеличивается (т. е. радиус *r* пузырька убывает,

¹ Guye и Perrot, Arch. sc. phys. et nat. (4), 8, 11, 13; Leduc и Sacerdote, C. R. 135, 95, 732 (1902); F. Kohlrausch, Ann. Phys. (4), 22, 191 (1907); Lohnstein, там же 22, 767 (1907); Z. physikal. Ch. 64, 686 (1908).

² Morgan, Z. physik. Ch. 63, 151; 64, 171 (1908); для относительных измерений применим также сталагмометр J. Traube; см. об этом Freundlich, Kapillarchemie. 4 изд., Leipzig (1930), или Wo. Ostwald u. Wolski, Kleines Praktikum d. Kolloidchemie. Dresden, Th. Steinkopff. В этих книгах обсуждаются все эти методы. Критический обзор литературы см. у N. E. Dorsey, Sci. Pap. Bur. Stand. 21, 563 (1926).

³ Forch, Wied. Ann. (3) 68, 801 (1899). Тут же подробное описание приспособлений для отрыва капель при точно установленной температуре и другие подробности.

до достижения полусферической формы, когда $r = \text{Min} =$ радиусу кончика, затем кривизна снова уменьшается (радиус увеличивается). Капиллярное давление в пузырьке, который можно считать сферическим определяется уравнением $p = \frac{2\sigma}{r}$, где r — радиус шара. При медленно повышающемся давлении пузырек сначала увеличивается, радиус же кривизны уменьшается. Положение остается устойчивым до тех пор, пока пузырек не приобретает форму полусферы, после чего с повышением давления и увеличением объема пузырька радиус снова увеличивается, капиллярное противодавление уменьшается и увеличение объема продолжается безостановочно при постоянном давлении воздуха до тех пор, пока пузырек не оторвется и не начнет образовываться новый. Если определить то предельное, т. е. наибольшее давление, которого пузырек становится неустойчивым (причем нужно учитывать и поправку на гидростатическое противодавление, соответствующее глубине погружения трубки), то поверхностное натяжение вычислится по формуле

$$\sigma = \frac{1}{2} pr,$$

где r — радиус капиллярного выходного отверстия (с возможно более острыми краями).

Этот способ оказывается наиболее подходящим для сравнительных определений; определяют наибольшее давление p , вызывающее образование пузырьков в различных жидкостях, при одном и том же капилляре. При очень узких капиллярных отверстиях и, тем самым, больших давлениях — разности давлений легко могут быть отсчитаны.¹

Другие методы.² Можно также определить поверхностное натяжение непосредственно по кривизне висючей или, еще лучше, лежащей капли, или пузырька воздуха, или наконечника мениска в смоченной трубке или между параллельными пластинками. Измерять высоту в определенных местах можно помощью вертикального микрометрического винта с острым концом³ или высоту и соответствующую кривизну по отражению светового луча.

Если, например (рис. 228), при A_1 точно горизонтально падающий луч отражается по первоначальному направлению, то в этой точке поверхность вертикальна, т. е. $\frac{dx}{dy} = 0$. Если другой луч r падает в точке A_2 под углом 2φ к горизонту и отражается в горизонтальном направлении δ , то кривизна при A_2 образует угол $90^\circ - \varphi$ относительно горизонта, т. е. $\frac{dx}{dy} = \text{tg } \varphi$. Так как y определяется из разности

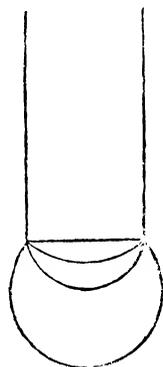


Рис. 227.
Образование пузырька.

¹ Cp. Whatmough, Zeitschr. physik. Chem. 39, 129 (1901); Feustel, Ann. Phys. (4) 16, 68 (1905); Warren, Phil. Mag. (7), 4, 388 (1927); Virsims Shaw, там же (7) 6, 510 (1928). Для веществ с высокой температурой плавления — см. F. M. Jaeger, Anleitung zur Ausführung exakter physikochemischer Messungen bei hohen Temperaturen (Groningen 1913, J. B. Wolters); F. Sauerwald, Lehrbuch d. Metallk. (Berlin, 1929).

² Современный критический обзор методов измерения поверхностного натяжения см. в книге П. А. Ребиндера „Физико-химия поверхностных явлений дисперсных систем“ (в печати, Лен. отд. ГХТИ).

³ Cp. Palacios. An. Soc. Espanola. Fis. y Quim. 17, 275 (1919).

высот ($x\varrho$), то кривизна при A_2 известна; $\frac{dx}{dy}$ разворачивается в ряд, и производится по меньшей мере столько определений, сколько коэффициентов в ряде. По весу капли или поднятого столбика определяют

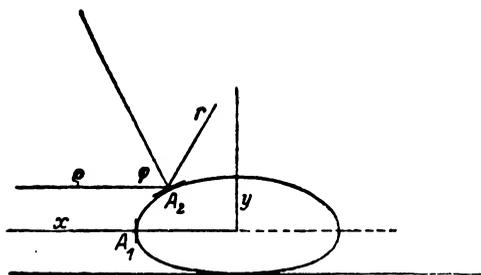


Рис. 228. Кривизна капли.

силу, которая препятствует капле принять шарообразную форму под влиянием поверхностного натяжения. Этот способ связан с громоздкими вычислениями и определениями поправок, но может дать результаты большой точности. ¹

Кольцо или проволочная вилка с плоской поверхностью, опущенная в жидкость, при подъеме захватывает с собой часть жидкости. Зная силу, потребную для отрыва кольца или

вилки, можно, правда лишь очень грубо, определить поверхностное натяжение. Точнее будет определение формы жидкой массы, поднятой определенной силой. ² Lenard ³ погружал в жидкость проволочную вилку и приподнимал ее до соприкосновения с поверхностью жидкости. Для того, чтобы поднять ее выше, требуется большая сила. Из этого крайнего значения силы может быть вычислено σ .

Другой способ заключается в измерении расстояния между гребнями капиллярных волн, создаваемых на плоской поверхности жидкости. ⁴

В растворах внутренняя часть и поверхностный слой жидкости имеют неодинаковый состав. В этом случае вышеописанные методы дают, так называемые, статические значения поверхностного натяжения, соответствующие составу поверхности в спокойном состоянии. Динамическое поверхностное натяжение, соответствующее поверхности с концентрацией, существующей внутри жидкости, можно определить помощью быстро образующихся свежих поверхностей. Мерой его может служить, напр., длина волн, образующихся на струе, вертикально вытекающей из не-

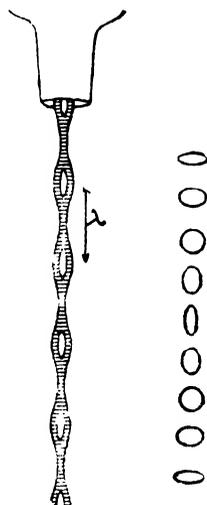


Рис. 229. Колеблящаяся струя.

¹ См. E ö t v ö s, Wied. Ann. 27, 448 (1886); Lohnstein, там же 53, 1062 (1894); 54, 713 (1895); P e k ä r, Z. physikal. Ch. 39, 433 (1901); H. Moser, Ann. Physik (4) 82, 963 (1927).

² G a l l e n k a m p, Ann. Physik (4) 9, 475 (1902); Lohnstein, там же (4) 25, 807 (1908). Определение помощью пружинных микровесов — см. V e r s c h a f f e l t и v a n d e C a s t e e l e, реф. Chem. Ztrblbet. 1928, II, 81.

³ L e n a r d, Ann. Physik (4) 74, 381 (1924); H. Moser, там же (4) 82, 993 (1927).

⁴ G r u n n a c h, Abh. d. Normal-Eichungskommission, III (1901); Verh. Berl. Akad. (1900 и 1901); Ann. Physik (4) 4, 367 (1901); 6, 559 (1901); 9, 1261 (1902); Boltzmann-Festschrift; K a l ä h n e, Ann. Physik (4), 7, 440 (1902).

круглого отверстия (метод колеблющихся струй Lord Rayleigh).

Это явление изображено на рис. 229. ¹ Струя, выходя из отверстия с острыми краями, образует «цепочку» из перемежающихся сужений и расширений. Расстояние λ между двумя сужениями измеряют непосредственно или на фотографии.

Абсолютное определение требует производства затруднительных измерений, в особенности — сечения струи. Кроме измерения расстояний требуется еще знание плотности D и вытекающего в единицу времени объема v . Тогда

$$\sigma = k \frac{D \cdot v^2}{\lambda^3},$$

где k — постоянная прибора. ²

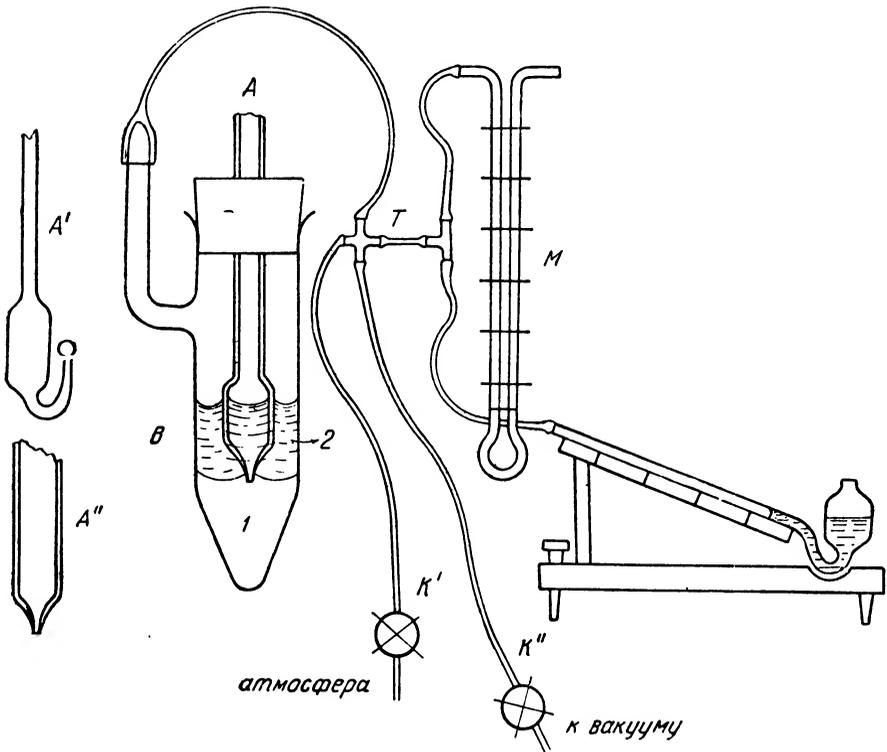


Рис. 230.

[Во многих отношениях измерение поверхностного натяжения по методу наибольшего давления пузырьков и капель является наиболее удобным. На этом методе, теория которого была разработана Cantor'ом и Schrödinger'ом, основан прибор для измерения поверхностного натяжения на любых жидких поверхностях раздела (жидкость — газ, пар или жидкость 1 — жидкость 2) выработанный Ребиндером и применяемый во многих лабораториях. Схема этого прибора дана на рис. 230.]

¹ Взято у Freundlich, *Капиллярхимия*, I (1903).

² Об измерениях по этому способу — см. Pedersen, *Pr. Roy. Soc.* 80, 26 (1907); *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 207, 341 (1907); Bohr, там же A 209, 281 (1909); Stocker, *Диссерт. Freiburg. i. B.* (1914); R. Auerbach, *Koll. Z.* 43, 114 (1927).

В пробирку¹ с боковым ответвлением (см. рис. 230), находящуюся в термостате, наливается исследуемая жидкость; пробирка закрывается пробкой с проходящим через нее капиллярным кончиком и посредством бокового ответвления сообщается с водослуживым насосом, спиртовым манометром и микрокраном, позволяющим постепенно сообщать прибор с атмосферой; капиллярный кончик нижним концом погружен в жидкость так, чтобы он только смочился мениском и приподнял его вверх; тогда при образовании пузырьков поправку на гидростатическое давление при погружении кончика всегда можно считать равной нулю. При измерении верхний конец кончика сообщается с атмосферой, водоструйный насос понижает давление в пробирке, и разность давлений в атмосфере и в пробирке измеряется манометром; понижение давления регулируется микрокраном (см. далее). Перед просасыванием пузырька манометр показывает наибольшее давление p , которое и измеряется помощью миллиметровой (лучше зеркальной) шкалы или катетометра.

При измерениях на границе двух жидкостей применяется кончик грушевидной (пипеточной) формы; в него набирается обычно верхняя жидкость (2), после чего он опускается в нижнюю жидкость так, чтобы погружение было возможно меньшим, и чтобы уровни верхней жидкости в кончике и в пробирке были перед выходом капли одинаковы. Тогда все гидростатические поправки к давлению p исключаются, и σ определяется по указанной выше простой формуле.

Капиллярный кончик является главной составной частью прибора; он должен быть остро обрезан перпендикулярно к оси и должен иметь круговое сечение; малейшее нарушение остроты среза, резкости излома (шлифовкой, оплавлением) делает кончик совершенно непригодным; чрезмерно узкие кончики легко засоряются; поэтому удобно выбирать их с l от 0,15 до 0,05 мм, т. е. с p_{20° от 10 до 20 см водяного столба (лучше с $p_{20^\circ} \leq 15$ см H_2O).

Удобными для работы являются кончики пипеточной формы из твердого стекла и с толстыми стенками, предохраняющими их от механических повреждений, особенно при чистке. Время от времени капиллярный кончик необходимо осматривать через лупу с 10—15-кратным увеличением. Кончики, как и сама пробирка, промываются просасыванием горячей хромовой смеси или смеси 2% раствора $KMnO_4$ с концентрированной H_2SO_4 . В обычных случаях (жидкость — газ или вода — бензол и т. д.), когда верхняя фаза (2) хуже смачивает стенки кончика, всегда применяются прямые кончики с направленным вниз отверстием и измеряется давление образования пузырька или капли верхней фазы (2) в нижней среде (1). В тех же сравнительно более редких случаях, когда нижняя фаза (1), обладающая большей плотностью, хуже смачивает стенки кончика, чем верхняя среда (2), прямой кончик при обычном положении обтекается пленкой жидкости (2), не образующей капли. Поэтому в таких случаях необходимо образовывать каплю жидкости (1) в среде (2), и чтобы образование капли происходило как всегда против силы тяжести, кончик должен иметь изогнутую форму (см. рис. 230, А'). Как общее правило при измерениях на границе двух сред надо всегда образовывать каплю (или пузырек) той среды, которая хуже смачивает стенки кончика в среде, лучше их смачивающей. Весьма медленное образование пузырьков или капель достигается разрежением свободного пространства над жидкостью в пробирке прибора при помощи водоструйного насоса. Этот процесс должен идти весьма постепенно — быть „установившимся“; для этого между непрерывно работающим насосом и пробиркой помещается ряд узких капилляров и несколько больших резервуаров-буферов. При большом объеме такого буфера он может служить после предварительного разрежения в нем воздуха источником пониженного давления для большого числа измерений. Для регулирования скорости разрежения и тем самым скорости образования пузырьков служит микрокран — обычный хорошо пришлифованный стеклянный кран с длинной рукояткой, имеющий узкую круговую нарезку на втулке; этот микрокран соединяет пробирку с атмосферой; постепенно закрывая его, увеличивают скорость разрежения, т. е. скорость образования пузырьков до желаемой величины. При измерениях с растворами поверхностно-активных веществ эта скорость

¹ Ребиндер, Журн. exper. биологии и медиц. 4, 14, 939 (1927); Вознесенский и Ребиндер, Руководство к лабораторным работам по физ. химии, М.-Л. (1928); Наумов, Химия коллоидов, 3-е изд. Л. (1932). Описание прибора и методики измерений см. также Таубман, Руководство к лаборатор. занятиям по физико-химии коллоидов, М.-Л. (1932) и Балховский, Микрхимический анализ крови. М.-Л., 2-е изд. (1932).

должна быть возможно меньшей (так же, как и скорость образования капли в методе взвешивания капель), чтобы поверхностное натяжение σ можно было считать статическим, — т. е. соответствующим вполне равновесному установившемуся во времени адсорбционному слою. При больших скоростях значения σ будут большими — они будут кинетическими, завися от времени существования поверхности при измерении (т. е. от скорости).¹ В обычных молекулярно-дисперсных растворах время в 10 — 20 секунд для образования одного пузырька (капли) является достаточным, чтобы получить равновесные значения. В растворах же коллоидного характера (мыла, сапонин, высшие жирные кислоты и т. д.) это время иногда доходит до 1 и нескольких минут. При измерениях на границе двух не вполне смешивающихся жидких фаз эти фазы должны быть предварительно доведены до полного взаимного равновесия настаиванием в термостате. Так как измеряемые значения σ , а следовательно и p могут быть при этом весьма малы² (составлять доли эрг/см²), то вместо обычного вертикального манометра удобно пользоваться наклонным манометром с переменным углом наклона α . При этом перемещение уровня увеличивается по сравнению с вертикальным манометром в $\frac{1}{\sin \alpha}$. В этом случае на-

клонный манометр при помощи тройника присоединяется параллельно с вертикальным и градуируется по нему после опыта. Манометрической жидкостью служит высококипящая органическая (неводная) жидкость, напр., толуол, высшие спирты. Водные жидкости являются непригодными вследствие легкого нарушения смачиваемости, а, следовательно, и подвижности в манометрических менисках под действием малейших загрязнений, попадающих из наружной среды.

Вычисления σ производятся по такой простой формуле:

$$\sigma = A \cdot p,$$

где p — наибольшее давление образования пузырька или капли, A — константа прибора, при чем, если $p = h \cdot D_m$ измеряется в см водяного столба, $A = \frac{g}{2} \cdot r$ (r — радиус кончика (в см), g — нормальное ускорение силы тяжести ($g = 981$ см/сек²)).

Находя для данного кончика давление образования пузырьков в чистой воде при $t = 20^\circ$ (p_{20°) напр., интерполированием, и зная, что $\sigma_{20^\circ} = 72,75$ эрг/см² = по-

верхностному натяжению воды при 20° , можем найти константу A : $A = \frac{\sigma_{20^\circ}}{p_{20^\circ}}$.

окончательно все вычисления и производятся по формуле:

$$\sigma = \frac{\sigma_{20^\circ}}{p_{20^\circ}} \cdot p;$$

p — означает давление образования пузырька с гидростатической поправкой на погружение капиллярного кончика. Эта поправка, вообще говоря = $\pm H(D_1 - D_2)$, где H — погружение кончика по отношению к поверхности раздела, D_1 и $D_2 < D_1$ — плотности обеих жидких фаз.

Помещая кончик как можно ближе к границе обеих фаз (1,2), возможно уменьшить поправочный член и пренебречь им, если измеряемые значения σ не слишком малы.

В описанной форме метод давления пузырьков и капель обладает по сравнению с другими методами рядом несомненных преимуществ: так, получаемые в нем результаты не зависят, в противоположность методу капиллярных поднятий, от смачиваемости стенок трубки данной жидкостью, лишь бы образование капли или пузырька всегда происходило в той среде, которая избирательно

¹ Ребиндер, Журн. Р. Физ. Хим. О-ва 56, 5/6, 530 (1924); Таубман, Журн. Физ. Химии, 1, 4/5, 573 (1930).

² Ефимов и Ребиндер, Журн. Экспер. биолог. и медиц. 11, 31, 108 (1929); Biochem. Zeitschr. 211, 1/3, 154 (1929); Липец и Римская, Цветные металлы, 594 (1931); Rehbinder u. Taubman, Z. phys. Ch. A, 147, 188 (1930); Taubman, там же, A, 161, 129 (1932).

лучше смачивает кончик. По только что указанной причине капиллярный метод оказывается вовсе неприменимым для границы двух жидкостей. Совершенное смачивание одной из сред является также необходимым условием для получения правильных результатов по методам, основанным на отрыве или уравнивании кольца, вилки или пластинки. Поэтому все эти методы совершенно не надежны для границы жидкость (1) — жидкость (2). Большим преимуществом метода давления по сравнению с методом взвешивания капель, по крайней мере для узких кончиков, является значительно большая простота теории первого, тогда как для сколько-нибудь точных измерений по капельному методу необходимо

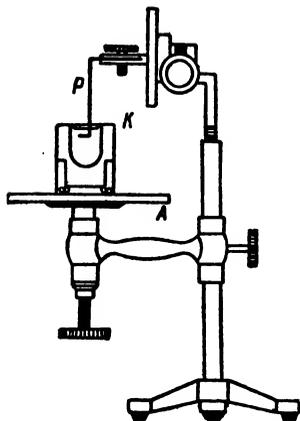


Рис. 231.

производить сложные вычисления, не довольствуясь простым подсчетом, указанным выше, как это показали работы Lohnstein'a и Harkins'a. Обычная же форма капельного метода — метод счета капель помощью пипетки или сталагмометра — не может быть признан удачным, так как, помимо только что сказанного, σ в первом приближении обратно пропорционально числу капель N , на которое разбивается данный объем жидкости. При малых σ это число N столь велико, что опыт (особенно из-за необходимости медленного каплеобразования для получения статического значения σ) крайне задерживается. В тех же самых условиях метод давления требует образования лишь одной капли.

Краевой угол и избирательное смачивание. Измерения краевого угла θ на границе двух жидкостей и твердой стенки производят со сколько-нибудь значительной точностью весьма затруднительно. Это обусловлено в особенности резко выраженным гистерезисом краевого угла, т. е. малоподвижностью линии пересечения жидкой поверхности с твердой стенкой — периметра смачивания.

Наиболее удобным и общим методом является, повидимому, метод непосредственного измерения θ по форме капли, соприкасающейся с данной твердой поверхностью, напр., с естественной гранью кристалла или с пластинкой, вышлифованной из данного твердого тела (напр., минерала) и укрепленной на платиновой пластинке. Последнюю можно установить строго горизонтально помощью микрометрических винтов (рис. 231 и 232).

Для измерения удобно проектировать каплю на экран из миллиметровой бумаги; увеличенное в 10—20 раз изображение либо очерчивается карандашом, либо фотографируется. Строя касательную к контуру капли в точке пересечения периметра смачивания плоскостью проекции, определяют графически либо θ , либо прямо избирательное смачивание $B = \cos \theta^1$ на миллиметровой бумаге. Проектирование производят с помощью малой дуговой лампы Leitz'a или сильной, по возможности, точечной лампы накаливания с рефлектором. Пучок света до проектируемого объекта должен быть, во избежание искажения, по возможности параллельным и только между объектом и экраном — уже расходящимся. Капля жидкости помещается либо на пластинку, либо под нее. В первом случае сплошной средой, ранее смачивавшей пластинку, является более легкая жидкость (2), налитая в плоскопараллельный сосудик, в который помещена пластинка а во втором пластинка сначала смачивается более тяжелой жидкостью (1) — обычно водной средой. Значения B , не зависящие от размеров капель, различны в этих обоих случаях из-за гистерезиса.

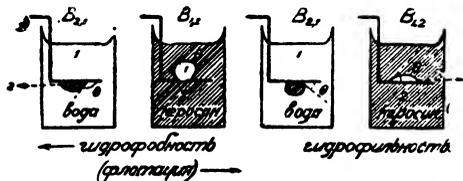


Рис. 232. Случаи избирательного смачивания.

¹ См. П. А. Ребиндер, Журн. Физ. Химии I, 4/5, 553 (1930) и А. Б. Таубман, там же I, 4/5, 570 (1930). См. также М. Е. Липец и М. М. Римская, Цветные металлы, № 8 (1931).

Разность этих крайних значений избирательного смачивания B_{12} и B_{21} ($B_{12} - B_{21}$) и может служить мерой гистерезиса; этот гистерезис (статический) не следует смешивать с кинетическим гистерезисом, наблюдаемым при движении жидкой границы (т. е. капли) по твердой грани. В случае измерений краевого угла на границе жидкость — воздух — стенка двумя случаями B_{12} и B_{21} будут: 1) капля данной жидкости на пластинке в воздухе и 2) пузырек воздуха под пластинкой, погруженной в плоско-параллельный сосудик с жидкостью. Для измерений удобнее, а иногда только и возможно, пользоваться вторым случаем, так как при этом вся пластинка смочена жидкостью, так что гистерезис исключен, и кроме того не происходит испарения, изменяющего со временем величину θ . Для простых измерений очень удобно брать платиновую пластинку, изогнутую так, чтобы ее можно было вешать на край сосуда. Пластинка очищается простым прокаливанием докрасна и может покрываться слоем инертного твердого тела: так пластинку после очистки можно парафинировать, закоптить и т. д.

В случае весьма малых объектов неудобно измерять θ прямо микроскопически, как это делали Möller,¹ Н. А. Фукс² и в последнее время А. Н. Фрумкин с сотрудниками;³ Д. Л. Талмудом⁴ предложен простой и осторожный метод измерения θ для случая, когда каплю можно считать сферической. Это будет почти всегда в случае границы двух жидкостей; разность плотностей при этом ($D_1 - D_2$) обычно бывает прибл. = 0,1—0,2, и малые капли ($r = 1,3$ мм) можно считать строго сферическими; такую каплю на пластинке можно считать сферическим сегментом, для которого:

$$\text{при } \theta < 90^\circ \quad \text{tg } \theta = \frac{2rh}{r^2 - h^2}; \quad \text{а при } \theta > 90^\circ \quad \text{tg } \theta = \sqrt{\frac{2rh - h^2}{r - h}}.$$

Измеряя при помощи микроскопа с малым увеличением r и h (высоту сегмента) находим θ . Зная θ (а значит $B = \cos \theta$) для твердой стенки в зависимости от концентрации данного реагента, можно построить изотерму смачивания — флотационную характеристику реагента и твердого тела $B = f(c)$; такие характеристики играют важную роль в физико-химии флотационных процессов⁵.

Ред.

Молярная свободная поверхностная энергия. Коэффициент ассоциации. Стехиометрически сравнимые числа можно получить, если сравнивать свободные поверхностные энергии шаров, образованных одним молекул соответствующих жидкостей. Если v — молярный объем ($v = \frac{M}{D} = \frac{\text{молекулярный вес}}{\text{плотность}}$) и σ — поверхностное натяжение, то произведение $v^2 \cdot \sigma = E$ называется молярной свободной поверхностной энергией.

E уменьшается с температурой приблизительно линейно, вблизи критической точки обращаясь в нуль. Температурный коэффициент K уменьшения E для многих чистых жидкостей равен 2,1 по Eötvös'у (если σ измеряется в эрг/см²). Но возможны и значительные отклонения в обе стороны от этой средней величины.

Для определения температурного коэффициента E необходимо знать плотность и поверхностное натяжение по крайней мере при двух различных температурах. Определения плотности производятся помощью пикно-

¹ Möller, Ann. d. Phys. (4), 27, 665 (1908).

² N. Fuchs, Koll. Zeitschr. 52, 62 (1930).

³ Frumkin, Gorodetzkaia, Kabanow u. Nekrassow, Sow. Phys. 1, 2, 255, Журн. Физ. Хим (1932).

⁴ Талмуд и Лубман, Журн. Физ. Хим. I, 3, 413 (1930).

⁵ Ребиндер, при участии Липец, Римской и Таубмана, Физико-химия флотационных процессов. М. 1933.

метров или дилатометров (в случае надобности — запаянных). Поверхностное натяжение часто приходится измерять в запаянных трубках.

Иногда пытаются вывести заключение о молекулярном весе вещества в жидком состоянии на основании температурного коэффициента E ,¹ считая жидкость состоящей из отдельных молекул, если находят для K значение порядка 2,1, и ассоциированной, если значения K , меньше и при том изменяются с температурой. Это предположение недопустимо не только потому, что значения коэффициента часто бывают значительно выше 2,1, но также и потому, что, несмотря на многочисленные попытки теоретически обосновать соотношение Eötvös'a [vân't Hoff, Einstein, Borп и Madelung Brillouin], вообще исходя из него невозможно вывести заключение о

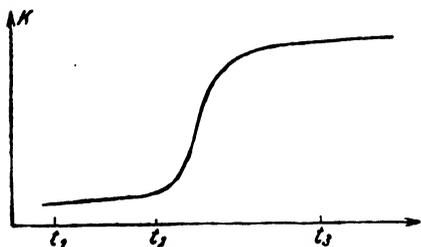


Рис. 233. Аномальный коэффициент Этвёша.

молекулярном весе;² в вышеприведенной формуле молекулярный вес M считается заранее известным и приравнивается простейшему стехиометрическому значению.

Часто выводимое на основании этого температурного коэффициента заключение о молекулярном весе жидкости и степени ее ассоциации теоретически не обосновано между прочим и потому, что E и σ позволяют непосредственно судить лишь о

строении поверхностного слоя, а не внутренних частей жидкости]. *Ред.*

Заключение о молекулярном весе, нельзя (по тем же соображениям) вывести не только из формулы Eötvös'a, но и из предложенной в последнее время Sugden'ом³ эмпирической функции поверхностного натяжения, названной им п а р а х о р о м.

Допустима лишь следующая качественная характеристика. Для некоторых веществ оказывается, что в известном интервале температур ($t_1 - t_2$) коэффициент Eötvös'a K достаточно постоянен (рис. 233), затем от t_2 до t_3 увеличивается и затем снова становится почти постоянным; отсюда можно вывести чисто-качественного характера заключение об изменении молекулярной структуры жидкости в интервале $t_2 - t_3$.⁴

Диффузия. Выравнивание концентрации в двух пограничных слоях можно осуществить двумя путями: в первом случае — соприкосновение резко отграниченных слоев I, II — наблюдают за изменением концентрации во времени в обоих направлениях (рис. 234); во втором — заранее помещают между обоими слоями промежуточный слой с постоянным градиентом концентрации от первого слоя (I) до второго (II) (см. рис. 235), поддерживая в I и II концентрации постоянными (напр. протеканием и наблюдают количество вещества, прошедшего в единицу времени из I

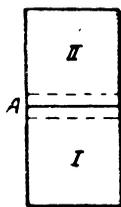


Рис. 234. Диффузия при переменном градиенте концентрации.

¹ Ramsay и Shields, Z. physikal. Ch. 12, 447, (1893); см. также руководство по физической химии.

² См. Drukker, Z. phys. Ch. 68, 632 (1909).

³ J. Chem. Soc. London 125, 1177 (1924).

⁴ Schenk и Ellenberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 3443 (1904).

во II). Оба метода теоретически основаны на законе диффузии Fick'a.¹ Первый метод технически проще, но требует очень осторожной работы. Основное условие успешности измерения—устранение всех причин, могущих вызвать конвекционные токи, т. е. полная защита от сотрясений и от разностей температур в жидкости² (или газе); медленное равномерное изменение температуры в с е й м а с с ы влияет на результат в гораздо меньшей степени благодаря сравнительно небольшой величине температурного коэффициента диффузии. Равномерность температуры лучше всего достигается помещением диффузионного сосуда в спокойном воздухе (закрытая воздушная рубашка) комнаты; если пользуются термостатом, то его местные неравномерности температуры снижаются применением воздушной или ватной рубашки (см. стр. 98).

Удобный для этой цели прибор изображен на рис. 236.

Сначала через длинное колено всасывают чистый растворитель, затем очень медленно — концентрированный раствор; для анализа выдувают все содержимое по частям, которые исследуют в отдельности. Расчет сравнительно упрощается, если эти части, по возможности, равны между собою по объему.³

Аналитического определения концентрации можно избежать, если наблюдать извне изменение какого-нибудь заранее известного свойства, изменяющегося в связи с концентрацией жидкости, например, окраски, или еще лучше, лучепреломления. Лучепреломление измеряется на различных заранее определенных высотах, при чем луч направляют поперек слоя жидкости.⁴

В случае электролитов можно воспользоваться также электропроводностью.⁵ На точно известных высотах (рис. 237) впаивают в стенку сосуда маленькие электроды (a, a', b, b', c, c') и измеряют сопротивление между aa', bb' и т. д., как изложено в гл. 16. На основании специально измерен-

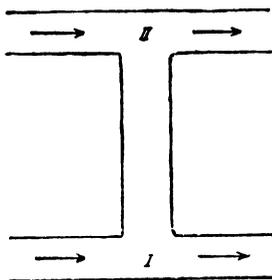


Рис. 235. Диффузия при постоянном градиенте концентрации.

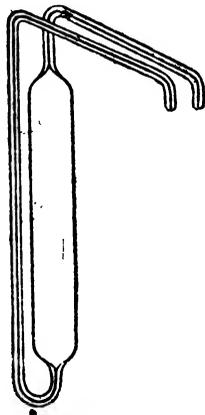


Рис. 236. Прибор для измерения диффузии в случае переменного градиента концентрации.

¹ См. далее Stefan, Ber. Wien. Ak. 77, II, 371, 79, II, 161.

² Чрезвычайно поучительные опыты над исключительным постоянством колебаний при наличии хотя бы малых неравномерностей температуры произвел Sinding-Larsen, Ann. d. Phys. (4) 9, 1186 (1902). Ср. также литературу о числе переноса (гл. 18).

³ Другие формы приборов см. у Arrhenius, Z. physikal. Ch. 10, 51 (1892); Svedberg, там же 76, 175 (1911); v. Wogau, Ann. Physik (4) 23, 345 (1907); точные установки у Oeholm, Z. physikal. Ch. 50, 309 (1905); особенно у E. Cohen, там же 103, 349 (1923); там же подробности вычислений; см. Schuhmeister, Ber. Wien. Acad. 79, II, 603; G. Hüfner, Z. physikal. Ch. 27, 227 (1898).

⁴ См. Heimbrodt, Ann. Physik (4) 13, 1028 (1904). Thovort, Ann. Chim. et Physique (7) 26, 366 (1907); затем Schmeel, Ber. Naturf. Ges. Freiburg 21 (1915); Clack, Pr. physic. Soc. London 6, 313 (1924).

⁵ [См. напр. М. М. Дубинин, Ж. Р. Ф.-Х. О., ч. Хим. 57, 623 (1926)]. Ред.

ной кривой, дающей соотношение между сопротивлением и концентрацией при данной температуре опыта, можно получить концентрацию для любой высоты.

Электролитические емкости между aa' и т. д. (гл. 16) должны быть, конечно, определены заранее. Этот способ дает хорошие результаты только в том случае, если электроды относительно коротки, и расстояния между ними велико. При малых расстояниях линии тока между a и a' нельзя практически считать горизонтальными (I); они будут более или менее изогнутые в зависимости от падения концентрации (II), вследствие чего значительно изменится электролитическая емкость.

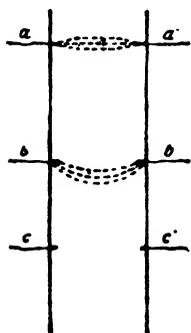


Рис. 237. Измерение диффузии методом электропроводности.

Гораздо большую уверенность дает электрометрический метод. Электроды вводят только с одной стороны (в виде тонких проволок или колец на периферии) (a, b, c , на рис. 237) и измеряют электродвижущую силу между каждой парой. Электроды должны быть обратимыми (см. гл. 15). Напряжение пропорционально не концентрации, но ее логарифму. При сильно разбавленных растворах (ниже 0,01 н.) можно производить измерения с солями (напр., $AgNO_3$) не точнее чем до 1 милливольт; этой величине соответствует ошибка в концентрации 3,5%.

Второй метод — с постоянным градиентом концентрации — осуществляется проще всего измерением скорости растворения. Слою I в этом случае соответствует слой насыщенного раствора, окружающего твердую фазу, II — образовано большим и энергично перемешиваемым объемом растворителя. Диффузия происходит тогда в слое раствора, прилегающем к поверхности твердой фазы. Толщина этого слоя зависит от степени перемешивания и может быть определена.

Этим способом получают или коэффициент диффузии твердого тела в жидкости,¹ или скорость диффузии находящегося в растворе вещества из жидкости к твердой фазе.²

О сходном методе диффузии при электродных слоях см. «Напряжение разложения», гл. 16.

Если количество вещества dx в промежуток времени dt под влиянием разности концентраций dC проходит путь dS при постоянном сечении q , то скорость диффузии G :

$$G = \frac{dx}{dt} = \kappa \cdot q \cdot \frac{dC}{dS}$$

Если градиент $\frac{dC}{dS}$ постоянен (C падает линейно с S , согласно рис. 235) и известен, то коэффициент диффузии κ может быть вычислен, а также может быть определена толщина S неизвестного тонкого диффузионного слоя, образующегося при растворении на границе твердое

¹ См. Stefan I. c.; Noyes u. Whitney, Z. physikal. Ch. 23, 689 (1897); L. Bruner u. Tollaczko, там же 35, 283 (1900) и Z. anorg. Ch. 28, 314; 35, 23 (1903); Drucker, Z. physikal. Ch. 36, 173 (1901) и Z. anorg. Ch. 29, 459 (1902).

² Nernst u. E. Brunner, Z. physikal. Ch. 47, 56 (1904).

тело — раствор, или при испарении в атмосфере другого газа (см. литературу и примеч. на предыдущей стр.) Мы имеем:

$$S = \frac{\kappa \cdot q}{G} (C_0 - C),$$

где C_0 — концентрация непосредственно на поверхности, соответствующая растворимости, C — концентрация самого раствора. При растворении это уравнение действительно с достаточной степенью точности только вначале, дальше же, при приближении C к C_0 меняется и S . Кроме того это уравнение справедливо лишь при энергичном и равномерном перемешивании, так как иначе S будет переменным. При этом перемешивание должно быть столь сильным, чтобы все количество вещества, покидающее G , немедленно распределялось по всему объему раствора. Если S выражено в см, то объем должен быть выражен в см³; время в процессах диффузии измеряется обычно днями.

Для газов нужны более сложные установки, ¹ для диффузии в твердых телах требуется продолжительное время, но наблюдения значительно проще, благодаря отсутствию конвекции. ²

Для определения коэффициента диффузии можно пользоваться также и измерениями скоростей кристаллизации. ³

Если вертикальный столб раствора поддерживается сверху при более высокой температуре, то концентрация раствора по высоте различна (явление Ludwig-Soret). Исследование конечного состояния нужно производить, анализируя определенные слои как при диффузии (см. выше) и именно после их разделения, так как косвенные методы (преломление света, ЭДС и т. п.) пригодны без предварительного разделения только в том случае, когда в каждой исследуемой точке может быть определена также и температура. ⁴

Глава II

Растворимость

Общая часть. Растворимость бывает ограниченной тогда, когда два гомогенных вещества только отчасти, далеко не полностью смешиваются друг с другом с образованием гомогенного раствора. Такого рода случаи

¹ См. О. Е. Мейер, *Kinet. Theorie d. Gase*. О диффузии паров см. Winkelmann, *Ann. Physik* (3), **36**, 93 (1889), а также Le Blanc u. Wuppermann, *Z. physikal. Ch.* **91**, 143 (1916).

² См. напр., Roberts-Austen, *Pr. Roy. Soc.* **59**, 281 (1896); **67**, 101 (1900); v. Hevesy, *Ber. Wien. Acad.* **129**, II, 549 (1920).

³ См. R. Mars, *Z. physikal. Ch.* **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1910); Tollaczko u. Tokarski, *Bull. Acad. Crac.* **1910**, 219; Le Blanc u. Schmandt, *Z. Elektrochem.* **16**, 114 (1910); C. L. Wagner, *Z. physikal. Ch.* **71**, 401 (1910); Valetton, *Ber. Sächs. Acad.* **67**, I (1915).

⁴ Приспособления для демонстрации и измерения см. у Arrhenius, *Z. physikal. Ch.* **26**, 187 (1898); R. A. Begg, там же, **26**, 161 (1898); A. Eilert, *Z. anorg. Ch.* **88**, 1 (1914); H. R. Breins, *Z. physikal. Ch.* **130**, 601 (1927); E. D. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 283 (1928) (теория); H. Reinhold, *Z. physikal. Ch. (A)* **141**, 137 (1929); C. Wagner, *Ann. Physik* (5) **3**, 629 (1929) (теория и литература).

встречаются главным образом при растворении газов в жидкостях и твердых веществ в жидких. Твердые вещества могут также растворять в себе газы, жидкости, другие твердые тела с образованием «твердых растворов», но к такого рода системам до сих пор редко применяли точные методы измерения. Газы образуют с жидкостями и твердыми телами газообразные растворы определенного состава, но друг с другом они смешиваются в любых соотношениях. Таким образом, принимая во внимание агрегатное состояние тел, можно наблюдать восемь родов насыщенных растворов, так как, из девяти возможных комбинаций, случай раствора газа в газе отпадает. Из этих восьми возможных родов растворимости меньший интерес представляют три системы растворимости с твердым растворителем, точно так же, как и явления растворимости твердого тела в газах.

Каждый случай определенной и ограниченной растворимости характеризуется тем, что он представляет равновесие по крайней мере между двумя «фазами», т. е. между двумя механически отделимыми частями системы. Практическое осуществление насыщенных растворов, т. е. систем, находящихся в равновесии, стоит в зависимости от двух условий: во-первых от создания возможно большей поверхности соприкосновения между обеими гетерогенными составными частями, что значительно ускоряет наступление равновесия, и, во-вторых, от механического перемешивания, которое препятствует образованию участков различной концентрации (такие участки сначала должны непременно возникнуть, так как растворение происходит только на границах соприкосновения). Таким образом тонкое размельчение¹ и энергичное перемешивание являются главными правилами, которые следует соблюдать при приготовлении самого важного класса растворов, а именно — жидких растворов.

Конечно, и без механического перемешивания силы диффузии действуют в направлении образования однородной смеси, однако, для жидкостей этот процесс протекает чрезвычайно медленно, так что время опыта потребовалось бы растянуть нередко на месяцы и годы, пока однородность была бы достигнута практически, теоретически же она может наступить только через бесконечно-долгое время.

Единственным критерием наступления состояния равновесия или насыщения, может служить только анализ. Время от времени определяя состав раствора и считают, что достигли состояния насыщения, когда несколько определений, сделанных через продолжительные промежутки времени, дадут только незначительные отклонения друг от друга, обусловливаемые ошибками анализа.

Так как тут дело идет не о разделении составных частей, то для анализа применимо каждое достаточно точное определение любого свойства, меняющегося с составом (плотность, электропроводность, коэффициент преломления, внутреннее трение и т. д.).

Очень удобно, если это только возможно, подойти к состоянию насыщения иначе: с помощью соответственных манипуляций (нагревание, повышение давления и т. п.) получают сначала раствор с большей концентрацией, чем это отвечает равновесию, а потом предоставляют системе время перейти в состояние равновесия. Если при подходе двумя

¹ См. стр. 286.

способами насыщения приходят к тому же значению, то можно быть уверенным, что налицо имеется настоящее равновесие, а не кажущееся, которое может ввести в заблуждение вследствие очень медленного хода наступления конца насыщения.

Жидкости в газах. Равновесие между жидкостями и газами в части, касающейся газа, определяется законом, по которому давление пара летучей жидкости в газе при малых давлениях практически имеет ту же величину, что и в пустом пространстве. Роль газа таким образом заключается только в том, что он представляет соответственное пространство для пара жидкости. Поэтому определения давления пара жидкостей в газах сводятся к тому, чтобы получить давление самого пара: газ при этом во внимание не принимается.

При выполнении таких определений можно так же, как и при непосредственном определении давлений пара, различать статический метод и динамический; второй и здесь предпочтительнее первого.

При опытах по динамическому методу равновесие достигается очень скоро, для чего медленное пропускание пузырьков газа в большинстве случаев бывает совершенно достаточным. Только в случае, если жидкость сама по себе представляет раствор (напр., водный раствор соли) нужно позаботиться, чтобы при испарении концентрация раствора изменялась возможно меньше, что лучше всего достигается применением двух включенных друг за другом сосудов насыщения. Наибольшее количество пара поглощается газом из первого сосуда, при чем раствор несколько концентрируется; незначительными количествами пара, уносимыми при прохождении газа через второй сосуд, можно в большинстве случаев пренебречь. Если этого сделать нельзя, то определяют потерю во втором сосуде и вычисляют концентрацию содержащегося в нем раствора как среднее арифметическое первоначальной и окончательной концентрации,—при этом обнаруживается, имеет ли значение поправка или ею можно пренебречь.

Такого же рода соображения применимы и в том случае, когда жидкость более или менее летуча, и поэтому охлаждается при испарении; и тут наиболее целесообразно провести предварительное и окончательное насыщение применением двух сосудов насыщения.

Определение веса увлеченного пара может быть произведено просто взвешиванием сосуда насыщения, а также методом поглощения пара подходящими абсорбирующими средствами. Какой из двух приемов лучше применить, — зависит от имеющихся налицо условий; вообще же предпочтительнее первый способ.

Природа газа не имеет большого значения, если только в качестве такового избирают газ по возможности мало растворимый в данной жидкости, так как вообще упругость пара каждой жидкости понижается при растворении посторонних веществ (все равно какого рода), при чем происходит отклонение от действительного давления пара. Однако, если растворимость газа известна, то можно вычислить это влияние на основании законов, которым подчиняется упругость пара растворов (см. ниже); в случае кислорода, азота и водорода при обыкновенном давлении оно очень незначительно.

Потребный аппарат составляется из сосудов насыщения и из частей, предназначенных для получения и измерения тока газа. Для первых можно применить имеющиеся в продаже сосуды в форме Либиховских

калияппаратов. Очень целесообразна форма, показанная на рис. 238 А.¹ Другая форма по Cumming'у² изображена на рис. 238 Б. Два подобных аппарата включают один за другим с помощью резиновой трубки так, чтобы концы стеклянных трубочек соприкасались. Резина более или менее пропускает воду, и сухие газы, медленно проходящие через каучуковые трубки, становятся в значительной мере влажными, а газы, насыщенные водяными парами, при прохождении через более длинные каучуковые трубки теряют часть воды. Правда по Stas'у можно эту ошибку очень значительно уменьшить, если обернуть трубки в металлическую фольгу, или если обработать ее по W. E. Pauli³ смесью плицеина и ланолина, но все же

лучше всего принять за правило во всех таких случаях по возможности меньше приводить газы в соприкосновение с каучуком и устраивать все приводящие части из стеклянных трубок, соединяя их по способу, указанному на рис. 158 и 159. Для поддержания постоянной температуры «калияппараты» помещают в термостат, а чтобы достигнуть по возможности равномерного, спокойного образования маленьких пузырьков, ход газа регулируется перед впуском в а с помощью одного или двух последовательно включенных друг за другом кранов.⁴

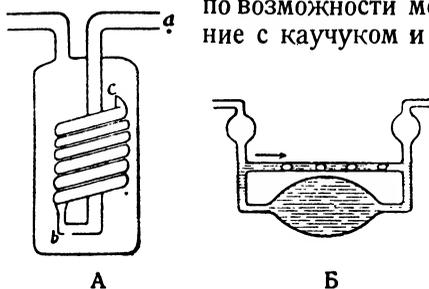


Рис. 238. Сосуды насыщения.

Для вычисления берут общее давление. Самое лучшее измерять его после прохождения газа через сосуд насыщения, для того чтобы избежать влияния гидростатического давления жидкости. Во всяком случае это последнее надо держать возможно меньшим, так как в нем часто лежит причина ошибок опыта.

Самый удобный способ получения определенных отмеренных количеств газа — это электролиз приблизительно десятипроцентного раствора едкого кали или натра между никкелевыми электродами.⁵ (Развивающийся при этом гремучий газ при не слишком больших плотностях тока свободен от озона). С помощью стеклянной ваты и хлористого кальция газ должен быть освобожден от увлеченного раствора едкого натра и водяных паров. Количество гремучего газа должно быть определено взвешиванием аппарата для электролиза с хлоркальциевой трубкой до и после опыта,⁶ а также измерением силы тока и времени.⁷ Одному

¹ G a h l, Z. physikal. Ch. 33, 178 (1900); см. также Will u. Bredig Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 1084 (1889).

² Реферат в Mech-Ztg. 79 (1910).

³ Z. Instr. 30, 137 (1910).

⁴ M a s L a u c h l a n, Z. physikal. Ch. 44, 607 (1903).

⁵ Для приближенных (около 2%) измерений больших количеств газа очень удобны проверенные газовые часы. Газовый поток должен лежать в тех пределах, для которых предназначены газовые часы. Об измерении с дифференциальными манометрами ср. главу 7, стр. 163.

⁶ D o l e z a l e k, Z. physikal. Ch. 26, 321 (1899).

⁷ G a h l, l. c.

ампер-часу отвечает 0,336 г (около 700 мл³) гремучего газа. Удобная форма аппарата описана под заголовком «вольтаметр» (см. также рис. 244).

Зная вес испарившейся жидкости (g) и уменьшение веса вольтаметра (G), легко вычислить упругость пара жидкости (p). Пусть B будет давление смеси газа и пара при выходе из испарителя (во многих случаях B будет равно или почти равно атмосферному давлению). Тогда справедливо будет отношение $\frac{p}{B} = \frac{D}{K + D}$, где D — число молей пара, K — число молей гремучего газа. Если через m обозначить молекулярный вес жидкости (в состоянии пара) и принять во внимание, что из 18,01 г воды получается $1\frac{1}{2}$ моля гремучего газа ($H_2 + \frac{1}{2} O_2$), тогда $D = \frac{g}{m}$ и $K = 0,0833 G$; следовательно

$$p = B \cdot \frac{\frac{g}{m}}{0,0833 G + \frac{g}{m}}$$

Статический метод заключается в измерении возрастания давления или объема, которое наблюдается у определенного измеренного количества воздуха, когда он входит в соприкосновение с данной жидкостью. С помощью этого метода с большим трудом получают надежные результаты, так что не стоит описывать его более подробно. Обычно в пространство, занятое газом вносят запаянный стеклянный шарик, наполненный, по возможности целиком, жидкостью; после того, как произведено измерение объема, давления и температуры чистого газа, шарик разрывают нагреванием, вслед за чем по истечении потребного времени, зависящего от формы аппарата, снова измеряют упомянутые выше три величины. Разность давлений, после приведения первого измерения к объему и температуре второго, дает искомую упругость пара. Этот метод по существу идентичен с описанным на стр. 2.7 с той только разницей, что испарение совершается не в вакууме, но в пространстве, заполненном газом.

Более точные результаты получаются, если с помощью временного повышения температуры можно вызвать перенасыщение, а затем снова охладить. Этот метод неприменим однако по отношению к растворам.

Твердые вещества в своей парообразной фазе лишь очень медленно вступают в равновесие с газами, так что динамический метод может быть применен только с большой осторожностью, при очень медленном токе газа и при условии очень совершенного соприкосновения вещества с газом. Здесь приходится применять в большинстве случаев статический метод.

Методы измерения упругости пара твердых веществ, в особенности твердых растворов, разработаны Сперанским¹ и Küster'ом.²

В особом, довольно часто встречающемся случае, когда исходящий из твердого тела пар представляет собою водной пар (соли, содержащие кристаллизационную воду, и т. п.) можно применить методы гигрометрии. Они заключаются в том, что ограниченное пространство

¹ Z. physikal. Ch. 46, 70 (1903); 51, 45 (1905).

² Там же 51, 222 (1905).

воздуха насыщают определенным количеством пара длительным соприкосновением с твердым веществом и содержание его определяют или по точке росы, или, еще лучше, измеряют его «относительную влажность» волосяным гигрометром. При таких опытах с особым вниманием нужно следить, чтобы присутствовали два различных гидрата соли (вернее: достаточное количество фаз). Поэтому берут наполовину выветренный крупно-зернистый кристаллический порошок.

О растворении газов в твердых металлах см. исследования Sieverts'a.¹

Растворы в жидкостях. Газы. Если вещество имеет в газообразном и растворенном виде одинаковый молекулярный вес, то растворение в жидкостях совершается пропорционально давлению или концентрации газа, и растворимость лучше всего определять как отношение концентрации газа в жидкости (ρ) к газовой фазе (c_g), или, — что то же самое, — отношение объема поглощенного газа к объему поглощающей жидкости. Если первый будет v_g , последний v_f , то растворимость l определяется отношением

$$l = \frac{c_f}{c_g} = \frac{v_g}{v_f}.$$

Коэффициентом абсорбции по Bunsen'у называют приведенный к 0° и к 760 мм Hg объем газа, поглощающийся под парциальным давлением в 760 мм и при температуре опыта одним объемом жидкости.

Растворимость l газа является увеличивающейся с повышением или понижением температуры функцией температуры, но не давления, по крайней мере в пределах применимости газовых законов.² Вообще же l зависит от природы газа и от природы жидкости.

Для измерения растворимости газов предложены различные аппараты, из которых изображенный на рис. 239 очень удобен, дает точные результаты и имеет то преимущество, что жидкость не входит в соприкосновение с ртутью.

Калиброванная измерительная трубка *A*, соединенная с уравнительной трубкой *B* (или аппарат, изображенный на рис. 163), снабжена наверху трехходовым краном, при посредстве которого она соединяется с одной стороны с источником газа, а с другой — с гибким капилляром, сделанным в большинстве случаев из свинца или стали с оболочкой из свинца.³ Капилляр присоединен к верхнему концу абсорбционного сосуда с помощью замазки. Сосуд *C* снабжен сверху тоже краном с тройным ходом; снизу — обыкновенным краном с оттянутым в капилляр концом; сосуд *C* наполняется доверху дегазированной жидкостью (см. ниже).

Вмазка капилляра производится следующим образом:⁴ на капилляр

¹ Z. physikal. Ch. 60, 129; 68, 115; 74, 277; 77, 591; 88, 103, 451.

² Cassuto, Physik. Z. 5, 223 (1904). *Ред.*

³ См. стр. 212, прим. 2.

⁴ Geffcken, Z. physikal. Ch. 49, 260 (1904). Там же усовершенствованная бюретка и технические подробности.

(рис. 240) в расстоянии 6 см от его конца *a* напаяется латунная муфта *b*, в которую может входить расширенный край трубки от сосуда для встряхивания *c*. Пространство *b* наполняют расплавленной замазкой из воска и канифоли, надвигают *d* на *a*, всасывают замазку до уровня конца капилляра и дают ей затвердеть. Для температур, которых эта замазка не выносит, нужно брать металлическую замазку; см. также Caubet¹ и Steinmetz.² Вместо металлических капилляров можно употреблять длинные спирали из тонкой стеклянной трубки, и в этом случае можно обойтись без замазки.

Для производства определения измерительная трубка нацело заполняется запорной жидкостью (ртуть, в некоторых случаях — вода), после чего сверху присоединяется источник газа, и прежде всего соответственным поворотом трехходового крана из подвижного капилляра выгоняется воздух, и он заполняется газом. После этого верхний кран поглощающего сосуда наглухо закрывается, а кран измерительной трубки ставится так, чтобы в нее мог входить газ. Через некоторое время измеряют объем, температуру и барометрическое давление и после этого ставят краны в такое положение, чтобы газ, находящийся в измерительной трубке, мог проходить в сосуд для поглощения. Поднимая уравнивательную трубку, открывают нижний край сосуда для поглощения и выпускают из него некоторое определенное количество жидкости (около 20 мл). После этого нижний край закрывают и при равномерном встряхивании дают газу поглотиться. С помощью уравнивательной трубки следят за уменьшением объема в измерительной трубке до тех пор, пока и при продолжительном встряхивании объем не перестанет уменьшаться.

Так как растворимость изменяется с температурой (около одного процента на градус), то лучше всего поместить сосуд для встряхивания в термостат вплоть до верхнего крана. Чтобы нижний кран не соприкасался с жидкостью термостата, на него насаживается с помощью просверленной каучуковой пробки стаканчик. При взбалтывании сосуд для поглощения нужно держать в наклонном положении, чтобы капельки жидкости не попадали в трехходовый кран и в место вмазки капилляра

В зависимости от условий, при которых работают, для вычисления применяют различные формулы. Если абсолютная температура в бюретке в начале (${}_B T_a$) и в конце (${}_B T_e$) была различна, а также изменилось положение барометра (H_a и H_e) и если, далее, газ в бюретке был насыщен парами жидкости (парциальное давление которых при температуре T пусть будет qr), то для растворимости l газа при конечной температуре сосуда поглощения (т. е. температуре термостата) ${}_A T$ будем иметь следующую формулу:

$$l_A^T = \frac{{}_B V_a \frac{H_a - p_{Ba}^T}{H_e - p_A^T} \cdot \frac{{}_A T}{{}_B T_a} - {}_B V_e \frac{H_e - p_B^T}{H_e - p_A^T} \cdot \frac{{}_A T}{{}_B T_e} - {}_A V}{V_n}$$

¹ Z. physikal. Ch. 40, 346 (1902).

² Z. physikal. Ch. 52, 457 (1905).

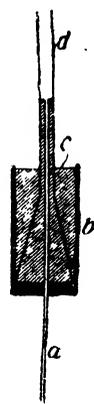


Рис. 240. Присоединение капилляра

Здесь ${}_B V_a$ обозначает начальный объем газа в бюретке конечный, ${}_A V$ — пространство, заполненное газом в абсорбционном сосуде, и V_{fl} — объем жидкости.

Если ни барометрическое давление (H), ни температур (${}_B T$) не изменяются в течение всего опыта и, кроме того, если наполняется сухим газом, то формула значительно упрощается (нужно принять меры предосторожности, чтобы газ попадал в абсорбционный сосуд, но чтобы не происходило течения)

$$l_A^T = \frac{({}_B V_a - {}_B V_e) \frac{H}{H - p_A^T} \cdot \frac{{}_A T}{{}_B T} - {}_A V}{V_{fl}}$$

Чтобы достичь при работе по этому методу возможно большей точности, нужно соответственным образом подобрать поглотительный сосуд и измерительную трубку. При газах с малым коэффициентом абсорбции — каковы кислород,

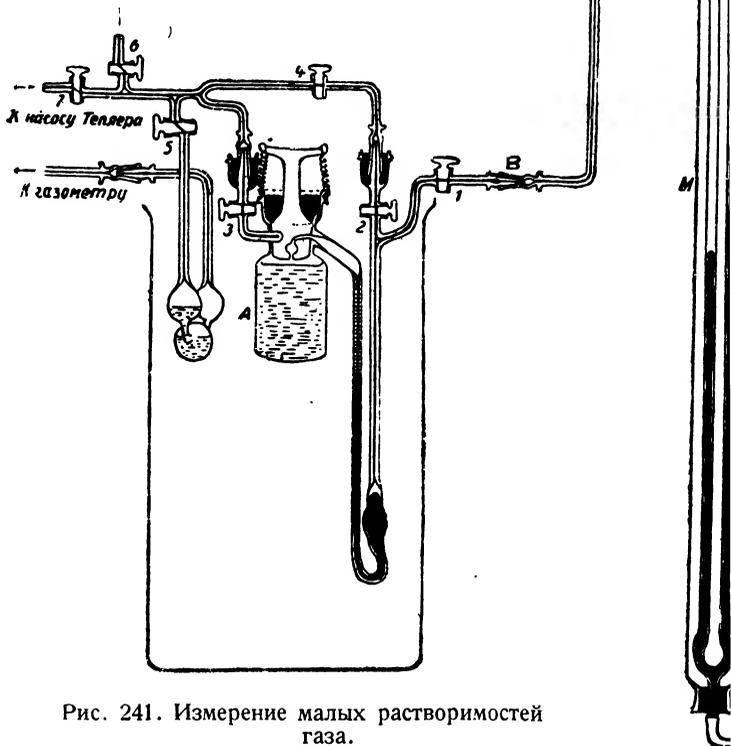


Рис. 241. Измерение малых растворимостей газа.

водород, азот, — измерительная трубка должна быть узкой, а поглощения большой; при углекислоте, закиси азота и тому газам — наоборот. Растворимость первых разна, в круглых ц а последних — приблизительно 3.

Ошибки в измерении в значительной мере зависят от дав.

растворителя и при тщательной работе могут быть доведены до величины ниже одного процента от растворимости. ¹

Только что описанный метод требует относительно больших количеств жидкости, особенно при трудно растворимых газах. Можно работать с гораздо меньшим количеством жидкости с той же степенью точности, применяя следующее приспособление. ²

К поглотившему сосуду А (рис. 241) вместимостью около 25 мл присоединена с одной стороны U-образная капиллярная трубка 2, снабженная миллиметровой шкалой, длиной в 20 см и представляющая собою трубку для измерения газов. Вторая, повернутая на 120° относительно первой, капиллярная трубка 3 служит для введения газа из газометра. Справа к 2 присоединен манометр. Пробка сосуда А содержит два хода (рис. 242): один горизонтальный, концы которого находятся друг от друга на расстоянии в 120°, и один вертикальный, с маленьким шарообразным расширением для защиты от брызг при встряхивании. Это приспособление позволяет присоединять к сосуду 3 или 2, или соединять между собой 3 с 2 и при этом так, чтобы имелось только одно соединение, а прочие исключались бы, что очень важно. Весь аппарат помещается в прозрачном термостате. Перед началом измерения необходимо точно измерить объем А, объем отверстий в пробке и в трубке 2 — взвешиванием или сжатием отмеренного количества газа. После этого наполняют из запасной склянки сосуд А через кран С почти нацело по возможности лишенным газом растворителем, затем эвакуируют его до полного удаления газов и тогда пропускают изучаемый газ через 3 в 2. После измерения количества газа его переводят в А и повторяют эту операцию столько раз, сколько это необходимо. Растворение газа в А может быть ускорено легким встряхиванием — что оказывается достаточным даже при таком растворителе, как глицерин. — или, по Кюепен (см. стр. 236), пользуются магнитной мешалкой, приводимой в действие извне. Для абсорбции требуется, смотря по вязкости растворителя и скорости диффузии газа, от получаса до суток. Если при растворении происходит заметное изменение объема, то его необходимо измерить с помощью особого приспособления. Для этого рекомендуется применять абсорбционный дилатометр.

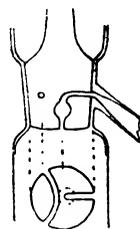


Рис. 242.

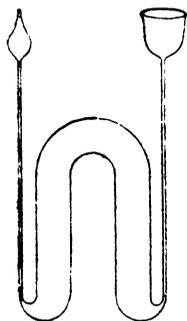


Рис. 243. Абсорбционный дилатометр.

Angström'a ³ (рис. 243). Обе капиллярные трубки снабжены делениями. После измерения емкости сосуда вводят жидкость, отсчитывают ее высоту,

¹ См. Just, Z. physikal. Ch. 37, 342 (1901), где имеется также более старая литература; Skirrow там же 41, 139 (1902); Geffcken, l. c., Christoff, Z. physikal. Ch. 53, 321 (1905); Rex, там же 55, 355 (1906); L. Winkel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 3609 (1891); C. Müller, Z. physikal. Ch. 81, 483 (1913); v. Hammel, там же 90, 121 (1915); Manchot, Z. anorg. Ch. 141, 38 (1924).

Drucker u. Moles, Z. physikal. Ch. 75 405 (1910). Там же подробное описание метода работы.

³ См. Ritzel, Z. physikal. Ch. 60, 319 (1907).

и пропускают через левое колено отмеренное количество газа. После того как растворение последнего (встряхивание) вполне закончится, снова отсчитывают объем жидкости. При этих измерениях требуется большое постоянство температуры: колебания должны быть меньше, чем $0,01^{\circ}$.

При некоторых условиях и во всяком случае при высоких давлениях газа при вычислении давления нужно принимать во внимание понижение упругости газа в результате растворения ¹ (см. главу 12).

Чистые газы. Кислород. Самый чистый продукт получается при нагревании грубозернистого перманганата калия и пропускании образующегося газа через асбестовую вату (очистление от пыли) и крепкую едкую щелочь (от органических продуктов окисления). Рекомендуется предварительно выкачать воздух из трубки, где образуется кислород, и из приемника. Получающийся электролизом кислород почти всегда содержит водород (см. газовый вольтметр гл. 18), от которого можно легко избавиться, сжигая его над платинированным асбестом. Против этого загрязнения в значительной мере предохраняет способ включения Gaede ² (рис. 244): при включенном параллельно *A* добавочном аноде *C*, с которым включено сопротивление, развивается слабый ток кислорода.

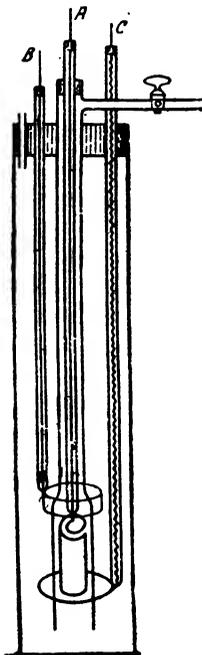


Рис. 244. Газогенератор с ополаскиваемым электродом.

Если желательно получить несколько повышенное давление (газовые электроды), то применяют высокий стоячий цилиндр. Аппарат принимает тогда форму, изображенную на рис. 244. В стеклянную внутреннюю трубку с расширением на конце и с отводным краном вверху вмазана стеклянная трубочка, снабженная внизу спиралеобразным электродом из никелевой жести *A*. В данном случае он служит анодом. Второй электрод из никелевой жести *B* находится во внешнем пространстве, под ним вспомогательный анод — в виде кольца из никелевой проволоки *C*; в приводной трубке помещена тонкая проволока сопротивления (около 30 омов). *C* и *A* включаются параллельно, все наполняется концентрированным раствором едкого кали и закрывается не герметично крышкой *D*. Так как ток самопроизвольно прекращается у *A*, то аппарат можно оставлять продолжительное время под напряжением (10 — 20 вольт).

Кислород, полученный из бертолетовой соли, надо пропускать для удаления хлора и хлорокисей над раскаленным докрасна серебром, а затем для очищения — через обычно применяемые вещества KOH , H_2SO_4 (Morley, Stas). Кислород из бомбы может содержать кроме благородных газов и воды H_2 , N_2 и CO_2 .

¹ Drucker, Handb. d. Physik von Geiger u. Scheel, X, 428; van Laar, Z. physik. Ch. (A) 145, 207 (1929).

² Ann. Physik (4) 41, 289 (1913). Ср. Niese, Phys. Z. 24, 12 (1923); Müller, Phys. Z. 27, 778 (1926).

Водород получают из чистого ¹ алюминия и воды, к которой прибавлено немного двуххлористой ртути; скорость устанавливается регулированием температуры на водяной бане. При свежем наполнении он выделяется сначала очень медленно. Такой водород нуждается в большинстве случаев только в просушке. Электролитическим путем водород так же, как кислород, лучше всего получать в аппарате (рис. 244) при обратном включении. Последние следы кислорода могут быть удалены пропусканьем газа через пирогаллол, ² накалившую медь или платинированный асбест. По Lewis'у для этой цели пригодна также раскаленная платиновая или вольфрамовая проволока, укрепленная по оси трубки. Если требуется особо чистый водород, то его поглощают раскаленным палладием и затем выделяют нагреванием. 1 г палладия может поглотить при атмосферном давлении около 100 мл водорода.

Действием нагретого металлического калия по Gehlhoff'у ³ можно удалить из водорода последние следы кислорода и азота.

Азот из бомбы должен быть освобожден от кислорода (с помощью гидросульфита ⁴) и угольной кислоты. Остающийся в нем аргон в большинстве случаев не мешает.

Для получения чистого азота ⁵ капают на медные или обработанные платиной железные стружки азотную кислоту уд. вес 1,2 и пропускают образующуюся окись азота через водный аммиак (с максимальной плотностью 0,92), затем над спирально свернутой медной сеткой, сильно нагреваемой в тугоплавкой трубке. После этого избыток аммиака удаляется с помощью разбавленной серной кислоты, и газ сушится над едким кали и концентрированной серной кислотой. Вместо окиси азота можно применять также закись азота, получающуюся из нитрата аммония, впрочем ее очищение NH_3 связано с опасностью взрыва, и потому газ—закись азота — предварительно пропускают над раскаленным платинированным асбестом, а затем уже промывают аммиачным раствором.

Проще и в большинстве случаев быстрее протекает процесс получения азота из азотистокислого аммония (из $\text{KNO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) в водном растворе при температуре около 100° . Газ очищают, пропуская его через раствор сернокислой соли закиси железа и едкого калия и сушат серной или фосфорной кислотой.

Van Brunt ⁶ сконструировал аппарат, изображенный на рис. 245: в В помещаются медные стружки, в А — раствор закиси меди в углекислом аммонии.

Входящий извне ток воздуха, свободный в случае надобности от CO_2 , под небольшим давлением поднимается в С и увлекает раствор в виде капель, при чем кислород поглощается. Раствор регенерируется на

¹ Нечистый металл образует соединения кремния, мышьяка и фосфора, которые можно удалить перманганатом (концентрированный раствор).

² Едкое кали : пирогаллол : вода = 1 : 1 : 4. Очищение газов происходит лучше и быстрее, когда газ пропускают мелкими пузырьками; для щелочного промывания можно употреблять пористые свечи для фильтрования. Kautsky u. Thiele см. примечание 4.

³ Verh. Dtsch. physikal. Ges. 13, 271 (1911).

⁴ W. Kautsky u. H. Thiele, Z. anorg. Ch. 152, 343 (1926).

⁵ Baxter u. Hickly, рефер. Z. anal. Ch. 44, 556 (1905).

⁶ J. Am. chem. Soc. 36, 1448 (1914); рефер. Mech.-Ztg. 1915, стр. 159. Вместо меди и соли закиси меди можно было бы применять также чистое железо и соль закиси железа. Аппарат может быть использован и для других целей.

металлической меди, а азот выходит у *N* и очищается с помощью серной кислоты.

Закись азота получают из чистой азотноаммониевой соли, смешанной с двойным количеством глицерина, при прибавлении небольшого количества серной кислоты и нагревании до 160° . Закись азота очищается щелочью и серной кислотой.¹

Очень удобен метод Guye и Bogdan'a,² который состоит в том, что концентрированный раствор нитрита натрия капают в раствор сернокислого или хлористого гидроксилamina.

Quartaroli³ рекомендует получение закиси азота из безводной муравьиной кислоты и азотнокислого калия при 40° .

Окись азота получается приливанием по каплям азотной кислоты на железо или соли закиси железа; при этом однако может образоваться немного закиси азота и даже свободного азота.⁴ Она может быть получена также действием ртути на раствор азотистокислого натрия в концентрированной серной кислоте, однако в этом случае она получается не вполне свободной от закиси и высших окислов. Очень рекомендуется получение окиси азота путем разложения азотистой кислоты.⁵ Концентрированную серную кислоту медленно вливают в шестипроцентный раствор азотистокислого натрия, газ сушат и очищают конденсацией и перегонкой.

Очень чистый газ получается также по Winkler'у⁶ действием иодистого водорода на азотистую кислоту.

Закись азота и окись азота должны получаться из аппаратов, не содержащих свободного кислорода (см. ниже «газогенератор») и промываться H_2SO_4 .

Аммиак продается в бомбах. Он может содержать составные части воздуха. В лаборатории он может быть получен из концентрированных растворов кипячением с прибавлением или без прибавления извести или щелочей и содержит тогда водяной пар.

Аммонийные соли, лучше всего углекислый аммоний, дают с известью при нагревании равномерный

ток чистого газа; нужно, однако, позаботиться о том, чтобы смесь с известью не представляла собой слишком тонкого порошка, поэтому к ней примешивают крупный песок и тому подобные разрыхляющие средства. Газ шунтится над твердым едким кали.

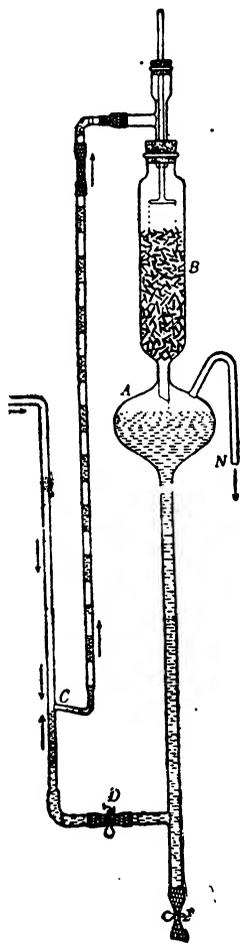


Рис. 245. Трубка для промывания газа с регенерацией.

¹ M a i, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3805 (1901).

² J. Chim. physique 3, 537 (1905).

³ Gazz. 41, II 53 (1911).

⁴ R. Wh. Gray, J. chem. Soc. London 87, 1601 (1905).

⁵ Guye u. Davila, Mém. Soc. Physique Genève, 35, 627 (1908).

⁶ Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 1408 (1901).

Если газ должен быть особенно чист, то его поглощают сухим хлористым серебром и затем заставляют выделяться NH_3 нагреванием. Органические амины перед поглощением разрушают пропусканием газа над раскаленной известью; при этом получается в виде примеси к газу некоторое количество азота и водорода.

У г л е к и с л о т а. Жидкая углекислота в бомбах содержит воду и составные части воздуха. Чистый CO_2 газ получается при нагревании двууглекислого натрия в трубке, из которой вытеснен воздух. Смесь из одной части этой соли с тремя частями двуххромовокислого калия дает при осторожном нагревании и сплавлении солей в тугоплавкой трубке равномерный ток чистой углекислоты (Travers-Estreicher, Exp. Unters. von Gasen).

Очень часто можно удовлетвориться получением газа из мрамора и соляной кислоты. Очищать его нужно от кислорода, воды и увлекаемой соляной кислоты. См. также работу Bradley и Hale.¹

Оксид углерода получается или из щавелевой кислоты и серной кислоты, и тогда ее нужно очищать от углекислоты, или из муравьинокислого натрия и от восьми- до десятикратного количества по весу 26%-ной серной кислоты. Ее надо пропускать над влажным едким кали и через концентрированную серную кислоту.

Х л о р получают действием соляной кислоты на перекись марганца, которая не должна содержать примеси углекислых солей (если нужно, предварительно очищают кипячением с азотной кислотой и промывают). Сушится хлор при посредстве обезвоженной сернокислой меди; сернокислая медь поглощает воду довольно медленно, хотя и очень полно, поэтому не следует пропускать ток газа слишком быстро и надо заботиться о достаточно тесном соприкосновении с газом. Аппараты не следует соединять при помощи каучука или пробок.

Об электролитическом получении хлора из расплавленного хлористого серебра см. работу Mellor'a и Russell'я.²

Хлор из бомб следует очищать от кислорода, азота, углекислоты и хлористого водорода. По Moser'у³ его лучше всего очищать повторной конденсацией с помощью твердой углекислоты, после чего остается удалить только CO_2 и воду (стеклянные краны следует смазывать парафином или одним из средств, упомянутых на стр. 201, прим. 2).

Х л о р и с т ы й в о д о р о д. Сплавленный хлористый натрий нагревают в колбе из тугоплавкого стекла и разлагают медленно каплюющей концентрированной серной кислотой. Если оба вещества чисты и если до начала образования газа выкачать воздух, то газ остается только высушить. Очень чистый газ получается из SiCl_4 и воды.⁴

С е р н и с т ы й а н г и д р и д в жидком виде продается в бомбах или прочных стеклянных бутылках (Beckmann). После сушки его можно употреблять во всех случаях. В особенных случаях его сгущают и перегоняют. Его можно также получить из покупного сульфитного щелока кипячением или приливанием по каплям серной кислоты. Очищать нужно от CO_2 .

С е р о в о д о р о д в тех случаях, когда чистота газа, образующегося при действии соляной кислоты на сернистое железо, недостаточна, по-

¹ J. Am. chem. Soc. 30, 1090 (1908).

² J. chem. Soc. London 81, 1272 (1902).

³ Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, F. Enke (1920).

⁴ Gray u. Burt, J. Chem. Soc. London 95, 1633 (1909).

лучают из смеси хлористого магния и сернистого кальция, капая на нее воду; его сушат над пятиокисью фосфора (Travers-Estreicher).

А р г о н получают из воздуха, после поглощения азота — остающегося по удалении углекислоты и кислорода — раскаленной смесью кальция и магния или карбидом кальция.¹

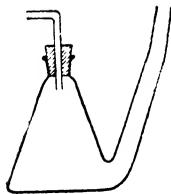


Рис. 246. Получение газа из жидких и твердых веществ.

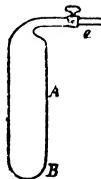


Рис. 247. Получение газа нагреванием.

Калиевый способ Gehlhoff'a (стр. 275) также пригоден для получения или очистки полученного из воздуха аргона.

Очень чистый э т и л е н получают при капании чистого алкоголя на нагретую до 200° фосфорную кислоту (H_3PO_4); при этом в виде загрязнения получается немного кислорода и незначительное количество маслянистых веществ, которые удаляются конденсацией в трубке, сильно охлаждаемой смесью льда и соли.² М е т а н лучше всего

получать по Sabatier³ восстановлением окиси углерода водородом.

Э т а н получают электролизом расплавленного уксуснокислого натрия (см. Travers-Estreicher). Его очищают⁴ сначала дымящейся серной кислотой, а затем раствором щелочной соли гидросернистой кислоты и твердым едким кали и, наконец, сушат.

А ц е т и л е н из карбида кальция и воды должен быть очищен от своего главного загрязнителя—фосфористого водорода—при помощи раствора азотнокислого серебра. Удаление многочисленных других примесей, содержащихся в малых количествах, в большинстве случаев бывает излишним; полного очищения можно достигнуть только конденсацией и ректификацией.

Получение ацетиленов производится в велосипедном фонаре или колбе (см. рис. 246). Ее наполняют водой до $\frac{3}{4}$ объема и бросают по мере надобности карбид через боковую трубку.

Газогенераторы. Во многих случаях очень важно перед началом образования газа выгнать воздух из генератора, для чего очень рекомендуется применение аппарата, изображенного на рис. 248. Этот аппарат приспособлен для двух жидкостей.⁵

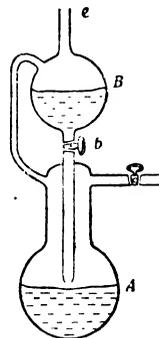


Рис. 248. Газогенератор с двумя жидкостями.

Одной жидкостью наполняют сосуд А, другой — воронку В, и производят эвакуацию воздуха через е; после этого открывают кран b и дают образоваться небольшому количеству газа, закрывают b и снова производят откачку и т. д. Когда воздух вполне удален, то е запаивают. Аппарат на рис. 247 служит для получения газа при нагревании; обращаются с ним подобным же образом. Наполнение производится со стороны В, после чего аппарат переворачивают и в В запаивают; затем производят откачку воздуха через е.

¹ F. F i s c h e r, Z. Elektrochem. 13, 107 (1907); 43, 1435 (1910).

² N e w t h, Chem. Ztrblt. II, 177 (1901).

³ „Die Katalyse in der organ. Chemie“. Leipzig, Acad. Verl., 1925. Русск. перевод под ред. Н. А. Орлова и А. Д. Петрова 1932; Лен. Отд. ГХТИ, Ленинград.

⁴ K u e n a n, Phil. Mag. 40, 177 (1895).

⁵ G u y e n. B o g d a n, J. Chim. physique 3, 537 (1906).

Сушка. Сушка покоящихся или движущихся масс газа—задача при некоторых обстоятельствах нелегкая; но нередко еще труднее сохранить газ в сухом состоянии после сушки. В большинстве случаев для осушения газов применяют хлористый кальций, серную кислоту и пятиокись фосфора. Осушающее действие зависит, с одной стороны, от поглотительной способности примененного вещества, т. е. от упругости его водных паров во влажном состоянии, а с другой стороны—от скорости поглощения. Для ориентировки на практике может служить следующий ряд эффективности действия: ¹

CaO > зерненный CaCl₂ + 21% aq. < CaCl₂ плавленный < H₂SO₄ < P₂O₅
 Далее, Müller-Erbach ² нашел, что

KOH, 2,2 > CaCl₂, 3 KOH, 3,5 > NaOH, 1,8

P₂O₅ > KOH, 2,6 H₂SO₄ > Na₂SO₄

NaOH, 34 > CaCl₂, 9

H₂SO₄ > Na₂HPO₄

По Stas'у H₂SO₄ > AgNO₃ крист.

AgNO₃ плавленное = H₂SO₄.

Baxter и Warren ³ дают для воздуха, высушенного при 25° над следующими веществами, содержание H₂O в г на литр:

CaBr₂ г = 0,0002, ZnBr₂ г = 0,0011, ZnCl₂ г = 0,0008,

CaCl₂ г = 0,0021, H₂SO₄ г = 0,000003.

Очень сильное действие оказывает, по Johnson'у, ⁴ окись глинозема, полученная слабым прокаливанием гидрата.

Хлористый кальций действует даже при содержании воды свыше 20%, т. е. без малого в виде дигидрата, почти так же сильно, как плавленный, но при этом большое влияние имеет температура. Давление пара ⁵ составляет, при приблизительном содержании воды в 26%, 1,55 мм Hg при 20°, в интервале от —2° до +30° применима с достаточной точностью формула $\log p = 0,190 + 0,0360(t^\circ - 20^\circ)$ в десятичных логарифмах.

1 литр воздуха, который при 0° ничего больше не отдает такому хлористому кальцию, может еще содержать

$$\frac{18 \cdot 1000 \cdot 0,29}{22,4 \cdot 760} = 0,31 \text{ мг воды.}$$

Чистая серная кислота ($d_4^{15} = 1,838$) сушит еще сильнее, чем безводный хлористый кальций, хотя и не скорее, чем последний. При медленном проведении над серной кислотой в 100 литрах воздуха остается $\frac{1}{4}$ мг воды. ⁶ При температуре выше 30° она работает в значи-

¹ Fresenius, Z. anal. Ch. 4, 177 (1865); далее Laspreyres, J. pr. Ch. (2), 11, 26 (1875).

² Ber. d. Chem. Ges. 14, 1093 (1881). Числа обозначают процент содержания воды.

³ Journ. Am. Chem. Soc. 33, 340 (1911).

⁴ Journ. Am. Chem. Soc. 34, 340 (1912).

⁵ Dibbits, Z. f. anal. Ch. 15, 160 (1876).

⁶ Dibbits, там же.

тельной мере хуже, чем при комнатной температуре; разница может достигать уже заметной величины при обычных условиях (Dibbits, l. c.). Самое сильное из всех известных осушающих средств—пятиокись фосфора. Она оставляет в 10 000 л воздуха при осторожном проведении не больше чем $\frac{1}{4}$ мг воды. ¹ Но если желают достигнуть этого эффекта, то препарат должен быть приготовлен особенно тщательно. Если повторная возгонка ² оказывается недостаточной, то надо готовить пятиокись синтетическим путем из фосфора и кислорода (Baker). Если имеется основание избегать кислого средства, напр., при аммиаке, то можно применять очень интенсивное, равноценное P_2O_5 осушающее средство, получающееся при смешении селитры с двойным по весу количеством тонкого порошка меди, нагревая эту смесь в железной лодочке до красного каления (Stas). Иод сушат над азотнокислым кальцием (Stas), хлор — над серноокислой медью.

Очень интенсивной сушки можно достичь холодом. Ванна из хлористого кальция и льда (-50°) снижает упругость водяных паров до 0,034, поваренная соль-лед (-20°) — до 0,7 мм Hg. Экстраполяция ³ вычислением дает упругость пара воды для смеси углекислоты с эфиром (-80°) 0,0004 мг Hg, т. е. меньше, чем над чистой серной кислотой при комнатной температуре (0,0021 мм). ⁴ Действие холода резко усиливается в присутствии адсорбирующих веществ (угля, прокаленного глинозема и пр.).

Быстрота осушительного действия твердых веществ зависит от поверхностных явлений; $CaCl_2$ и P_2O_5 медленно поглощают первые следы воды, поэтому с зерненным хлористым кальцием можно получить лучшие результаты, чем с плавленным.

В случае умеренной скорости течения газа, для получения весьма полной сушки нет надобности применять очень длинной трубки: в большинстве случаев бывает достаточно полметра. Резиновых трубок даже толстостенных нужно по возможности избегать. Проникновение влаги через них можно сильно понизить плотной обкладкой их металлической фольгой (Stas).

Высушенная масса газа, даже если она наглухо изолирована, может снова отсыреть, если на стенках сосуда присутствует абсорбированная влага. Такие водяные пленки очень упорны, и чем они тоньше, тем они сильнее удерживаются. ⁵ Чтобы сделать их безвредными, необходимо производить сушку месяцами и годами с помощью P_2O_5 (Baker), а между тем бывают случаи, когда такие незначительные следы могут очень сильно мешать. Толщина пленки колеблется в зависимости от материала стенки. Металлы абсорбируют влаги лишь немного и легко поддаются прокаливанию; стекло, если оно не подвергалось выщелачиванию водой или обработке паром, — гораздо больше: при этом хорошее тугоплавкое стекло — меньше,

¹ Morley, Z. f. anal. Ch. 24, 535 (1885); 27, 1 (1888).

² Johnson, Z. f. anal. Ch. 61, 460 (1908).

³ Scheel, Verh. D. phys. Ges. 7, 301 (1905).

⁴ Morley cp. Scheel.

⁵ См. Scheel u. Heuse, Verh. D. phys. Ges. 6, 785 (1908); Drucker u. Ullmann, Z. physik. Ch. 74, 567 (1910); Drucker, Jimeno u. Kangro, там же 90, 541 (1915); Freundlich, Kapillarchemie, 4, Aufl. 1930.

чем мягкое. ¹ При закаленном стекле, пленка, получающаяся при одинаковых условиях, очень постоянна (Stas, Marignac). Сургуч, шеллак, масляный лак абсорбируют очень много воды. ²

По v. Piganí ³ газовая пленка на стекле может быть легко удалена действием электронов, исходящих из раскаленной проволоки, и действием ртутного пара.

Для насыщения тока газа водяным паром определенной упругости его пропускают над гидратом с известной упругостью паров или через серную кислоту, соответственным образом разбавленную. Упругость водяного пара над этой смесью составляет ⁴ p мм Hg для g весовых процентов H_2SO_4 :

$t = 20^\circ$		$g = 24,25$	
g	p	t	p
24,3	14,48	8,5	6,83
33,1	12,32	13,0	9,23
37,7	10,83	14,8	10,35
43,8	8,49	16,4	11,42
52,1	5,79	20,3	14,64
57,7	3,73	24,5	18,90
64,5	2,24	29,2	24,97
73,1	0,85	39,0	43,28
84,5	0,15	48,0	69,21
		50,0	79,59

Жидкости, в зависимости от химических свойств, сушат над $CuSO_4$, $CaCl_2$, K_2CO_3 , KOH, $Ca(OH)_2$, Na_2SO_4 , $ZnCl_2$ или P_2O_5 . Очень интенсивно сушит металлический натрий в виде проволоки, магниевая проволока ⁵ и особенно кальций ⁶ в стружках.

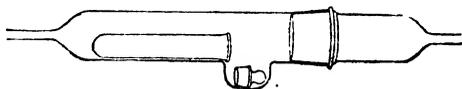


Рис. 249. Трубка для сушки твердых веществ.

Можно также пропускать сухие газы вышеописанным способом. Высушенные жидкости лучше всего сохранять в запаянных трубках, так как они очень быстро поглощают воду; даже такие вещества, как бензол, заметно гигроскопичны. Следы воды могут в значительной мере мешать при измерениях скоростей реакций ⁷ и, наоборот, этими измерениями можно определять следы воды.

Твердые тела сушат в тонко измельченном виде проведением над ними высушенных газов, лучше всего азота, при нагревании или при

¹ Количественные данные о различных сортах стекол у Guichard, С г. 152, 876; рефер. Mech.-Ztg. 1901, стр. 96.

² Ihmögi, Wied. Ann. 31, 1006 (1887). О стекле см. Mylius, Z. anorg. Ch. 55, 101 и 233 (1907).

³ Z. f. Phys. 9, 327 (1922).

⁴ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. 5-е Изд. Там же подробные данные. При более высокой температуре нельзя применять восстанавливающий газ. См. далее Obermiller, Z. f. physik. Ch. 109, 145 (1924).

⁵ N. Bjerrum u. L. Zechmeister, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 894 (1923); H. H. Willard u. G. F. Smith, J. Am. chem. Soc. 44, 2255 (1922).

⁶ R. W. Winkler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 3612 (1905). См. также гл. 19. ⁷ H. Goldschmidt, Intern. Kongr. Rom 1906, VI, 159 (1906); H. v. Halban, Z. phys. Ch. 67, 138 (1909); ср. гл. 19.

плавлении. Аппарат, очень пригодный для малых количеств твердых веществ, сконструирован Richards'ом ¹ (рис. 249).

Вещество помещается в лодочке, налево находится стаканчик для взвешивания, его пробка — во вздутии трубки. Сухой газ проводят через аппарат, нагревают, оставляют лодочку после охлаждения в стаканчике для взвешивания, затем закрывают его пробкой, разъединяют аппарат по месту шлифа и вынимают стаканчик. Аппарат может служить и для других целей.

Приготовление жидкостей, свободных от газа — не очень легкое дело. Колбу для кипячения *K* (рис. 250) соединяют толстостенной резиновой трубкой, на которую надет винтовой зажим, при посредстве холодильника с водяным насосом и кипятят под уменьшенным давлением до тех пор, пока при встряхивании не будет слышен металлический треск, характерный для жидкостей, лишенных газов. Затем кран закрывают, холодильник отделяют и вместо него присоединяют сосуд, в который надо перевести жидкость. После того, как из последнего насколько возможно полно выкачан воздух, открывают кран в колбу для кипячения и жидкость переводят в

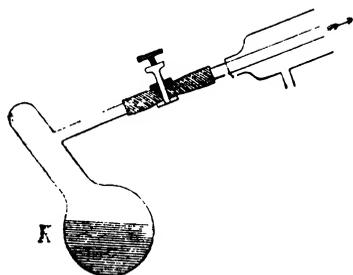


Рис. 250. Удаление газа кипячением.

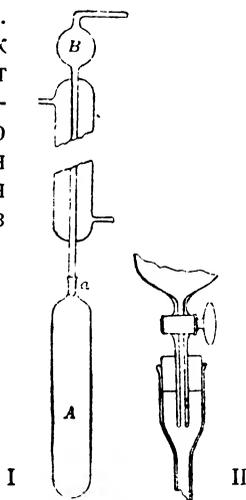


Рис. 251. Кипячение и переливание без каучука.

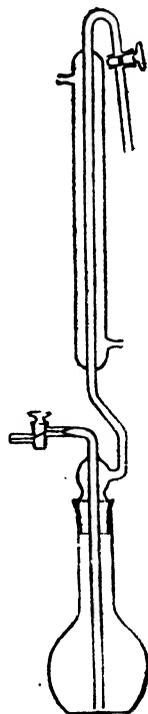


Рис. 252. Колба для кипячения с отводной трубкой.

данный сосуд или поднятием колбы или слабым ее нагревом, после чего сосуд закрывается.

При жидкостях, действующих на каучук, резиновая трубка и винтовой кран должны быть заменены шлифом и стеклянным краном, что влечет за собою ряд неудобств. Часто выходом из положения является применение вертикального цилиндрического сосуда для кипячения *A* (рис. 251, I), к которому с помощью шлифа *a* присоединен обратный холодильник *B*. После окончания кипячения *A* охлаждают, при чем насос оставляют в действии. Затем в сосуд осторожно впускают воздух, тотчас же в него опускают доходящую до дна трубку, которая указанным на рис. 251 II образом связана с нижним краном сосуда для поглощения,

¹ Z. anorg. Ch. 16, 178 (1898). Его можно изготовлять также из кварца и непосредственно обматывать нагревательной проволокой или лентой. [Richards u. Willard. (Carnegie Publ. Nr. 125)].

и переводят в него жидкость с помощью насоса. Если при этой операции избегать встряхивания жидкости, то она остается свободной от воздуха.

Другой простой аппарат ¹ изображен на рис. 252. Способ работы с ним понятен сам по себе; если хотят избежать резиновой трубки, то вслед за краном на отводящей трубке делают шлиф.

Для предотвращения сильных толчков в жидкости при кипячении можно применить описанное в главе девятой электрическое приспособление для облегчения кипения.

Определение растворимости газов с помощью анализа. Во всех случаях, когда имеется простой аналитический метод, растворенное количество газа может быть определено следующим образом: с помощью длительного встряхивания или пропускания газа жидкость насыщается последним, после чего содержание его определяется в отмеренном объеме жидкости. Такой метод применим к углекислоте, сернистому ангидриду, сероводороду, аммиаку, хлору, хлористому водороду и т. п. Если требуется, чтобы насыщение происходило под давлением меньше атмосферного, то берут газовую смесь, в которой парциальное давление данного газа может быть сделано сколь угодно малым. Однако не легко поддерживать одинаковый состав столь больших количеств газа, которые для этого требуются, так как применяемые при этом запирающие жидкости очень легко вызывают изменение состава газовых масс.

Наоборот, гораздо легче проанализировать газовую фазу и определить, что весьма часто бывает очень важным, парциальное давление какого-либо летучего компонента над раствором. При динамическом методе увлечения каким нибудь индифферентным газом опять-таки пользуются законом, согласно которому парциальное давление какого-либо компонента жидкой смеси в индифферентном газе равно тому давлению, которое он имел бы в вакууме.

Ввиду возможных изменений концентрации на поверхности нужно озаботиться, чтобы состав раствора не менялся и чтобы действительно было достигнуто состояние равновесия.

Анализ газовой смеси может быть произведен различными способами: пары хлористого водорода проводят в воду и титруют кислоту или определяют ее количество по увеличению электропроводности. ² Пары спирта над водными растворами сжигаются с окисью меди, и углекислота взвешивается, ³ и т. д.

Часто представляется возможным просто перегнать данный раствор летучего вещества (при чем, изменяя давление, можно привести точку кипения к желаемой температуре) и по составу пара, т. е. дистиллята, и общему давлению определить парциальное давление компонента. Необходимая предпосылка — чтобы конденсация была в достаточной мере совершенна, и перегнанная часть была бы настолько мала, чтобы не происходило заметного изменения концентрации остатка. См. напр.:

¹ D r u c k e r u. M o l e s, Z. physik. Ch. 75, 409 (1910).

² См. G a h l, Z. f. physik. Ch. 33, 178 (1900).

³ В некоторых случаях, как, напр., при смеси метилового спирта с сернистым углеродом (см. D r u c k e r u. W e i s s b a c h, Z. physikal. Ch. 117, 232 (1925)), можно после взвешивания всего количества дистиллята перевести его во взвешенное количество воды, насыщенной CS_2 , которая растворяет только метиловый спирт, и определить его содержание криоскопически (см. гл. 12). Этот принцип конечно применим и к другим растворителям.

Zawidzki, ¹ где имеется подробный список литературы; Ebersole ², Kuenen. ³

Последнее требование отпадает, если не нужно добиваться, чтобы остаток оставался неизменным, а требуется только определить его состав. Этого легко достигнуть, исходя из общего количества и состава, если отделить парообразную фазу и произвести ее анализ, если нужно после конденсации.

В тех случаях, когда нужно получить достаточно большое количество газа, как это часто встречается особенно при определении парциальных давлений компонентов смеси, при чем метод анализа избирается в зависимости от каждого отдельного случая, поступают следующим образом. К сосуду *A* (рис. 253), содержащему остаточную жидкость, присоединяют подходящий пустой сосуд *B* и между ними включают двойной клапан *C*

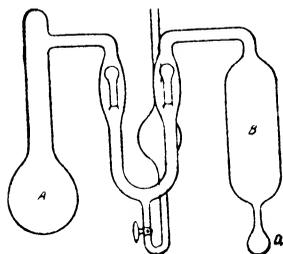


Рис. 253. Определение парциального давления с помощью паросборника.

по рис. 158 (стр. 203), или с «погруженным» краном (ср. рис. 178, стр. 217), или какое нибудь другое приспособление, отделяющее их друг от друга. Когда в обоих сосудах, температура которых должна быть строго одинакова, установилось равновесие, то клапан закрывают, конденсируют пар нацело в маленьком придатке *D* и отпаивают его от *B*, после чего определяют состав конденсата. ⁴ Ошибки могут произойти в том случае, если перед установлением сообщения между сосудами температура в *B* была ниже, чем в *A*, или когда пар одного из компонентов присутствует в таком незначительном количестве, что может

помешать адсорбция ⁵ (приспособления для предварительной эвакуации воздуха на рис. не показаны).

При более или менее концентрированных растворах теряется разница между понятиями „растворитель“ и „растворенное вещество“; точно так же теряется смысл установленного на стр. 270 термина „растворимость“. Результаты опыта выражают различным образом в зависимости от надобности. В теоретическом отношении часто имеет значение отношение молекулярных долей для жидкости и пара,

т. е. $\frac{\text{моли } A}{\text{моли } A + \text{моли } B}$ в парах к $\frac{\text{моли } A}{\text{моли } A + \text{моли } B}$ в жидкости.

Растворимость жидкостей в жидкостях. В случае ограниченной растворимости при встряхивании двух жидкостей всегда образуются два раствора: один жидкости *A* в *B*, другой — *B* в *A*. Эти растворы имеют при данной температуре состав, независимый от отношения количеств обеих жидкостей ⁶ и изменяющийся только в том случае, если одна из жидкостей присутствует в таком малом количестве, что она может нацело раствориться

¹ Z. f. physik. Ch. 35, 129 (1900).

² J. physik. Ch. 5, 254 (1901).

³ «Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen». Leipzig (1906); Rosanoff сосп., Z. f. physik. Ch. 66, 349; 68, 641 (1909).

⁴ Drucker u. Weissbach, l. c.

⁵ Ср. W. Teubner, Diss. Leipzig 1929, стр. 23.

⁶ При так называемой критической температуре растворения оба раствора делаются во всех отношениях идентичными.

в другой. Это происходит тогда, когда отношение количеств обеих жидкостей меньше, чем в насыщенном растворе.

Получение таких растворов не представляет затруднений, так как при возможности тесного смешения при встряхивании двух жидкостей взаимное растворение очень быстро доходит до насыщения. Труднее протекает производство самого анализа, и поэтому целесообразно идти по пути синтеза, для чего к отведенному количеству жидкости *A* прибавляют *B* до тех пор, пока все еще получается прозрачный раствор; подобным образом определяют и другие степени насыщения.

Так как состав насыщенного раствора в большой степени зависит от температуры, то можно поступать и иначе, а именно: отвесить определенные количества обеих жидкостей, запаять их в трубку, вызвать образование однородного раствора подходящим изменением температуры и отыскать такую температуру, при которой появляется помутнение (Алексеев). Последнее явление обычно наблюдается с большей легкостью, нежели полное просветление, именно тогда, когда можно работать нефелометрическим методом. В результате определения ряда сопряженных температур и составов получают точки соответственной кривой, по которой можно получить все промежуточные значения.

О технике подобных определений см. опыты R o t h m u n d'a, ¹ где имеются подробные литературные данные, а также статью Groschuff'a. ²

Твердые вещества в жидкостях. Чаще всего встречается случай растворимости твердого вещества в жидкостях.

Для того, чтобы экспериментальные результаты подобного рода определений имели значение, важно, чтобы равновесие между оставшимся нерастворенным твердым веществом и раствором было в достаточной мере определенное. Для этого нужно прежде всего принять во внимание: «закон фаз», т. е. учесть число независимых составных частей, число фаз, температуру и (реже) давление. Кроме того должны быть вполне охарактеризованы данные фазы, ввиду того что, например, полиморфные формы одного и того же твердого вещества, различные гидраты одной и той соли обладают различной растворимостью. К определяющим свойствам осадка относится величина зерна осевшей частицы, так как, строго говоря, растворимость твердого вещества зависит от величины его частиц, ³ и в сущности для каждой данной величины зерна данного вещества наблюдается особая растворимость.

При растворении твердого тела в жидкостях установление равновесия требует длительного времени, в особенности вследствие того, что при соприкосновении тонко измельченного твердого вещества с растворителем

¹ Z. physik. Ch. 26, 433 (1898) и 63, 54 (1908).

² Z. Elektrochem. 17, 349 (1911).

³ См. Ostwald, Z. f. physik. Ch. 34, 405 (1900); H u l e t t, там же 37, 385 (1901); 47, 351 (1904); v. S t e i n w e h r, Z. f. Elektrochem. 12, 578 (1906). Пока можно рассматривать поверхностное натяжение σ как величину постоянную; если, кроме того, растворимость вещества невелика, то для выражения растворимости L_r частицы (зерна) с радиусом в r сантиметров при абсол. T , применима следующая формула:

$$\ln \frac{L_r}{L} = -\frac{2M_v}{RT_r}$$

где M_v — молярный объем твердого вещества; если, напр. $r = 10^{-3}$ см, отношение $L_r : L = 1,001$; при $r = 10^{-6}$ см оно увеличивается и составит $L_r : L = 1,1$.

прежде всего растворяются самые мелкие частицы, представляющие наибольшую поверхность, а в конце растворения, которое и без того замедлено вследствие близости к точке насыщения, остаются только крупные частицы с относительно небольшой поверхностью. Поэтому часто случается также, что процесс растворения сопровождается химическими

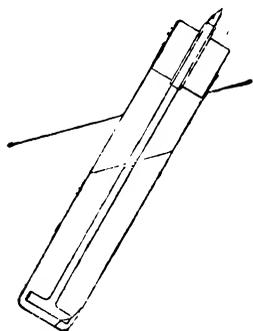


Рис. 254. Определение растворимости с мешалкой.

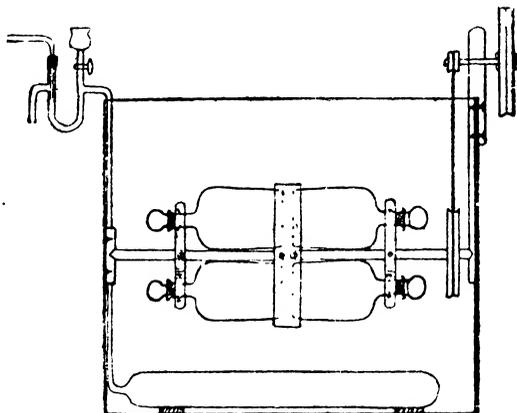


Рис. 255. Аппарат для встряхивания по Нойсу.

изменениями (напр., при двойных солях), которые иногда протекают медленно.¹ Поэтому нужно принять за правило в почти насыщенный раствор еще раз вносить тонко растертый порошок вещества, чтобы закончить насыщение.

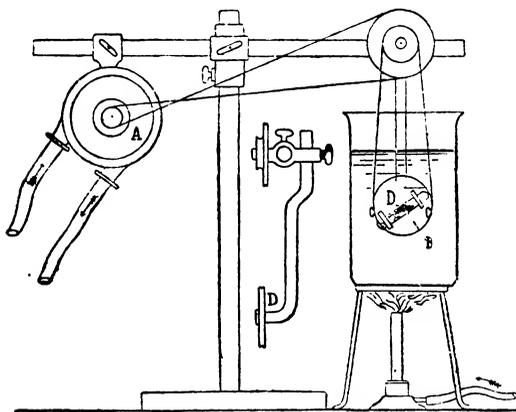


Рис. 256. Встряхивание „через голову“.

Но при этом нужно учитывать возможность влияния величины зерна на растворимость, которое особенно значительно при тонком измельчении. Если величина зерна превышает предел 0,01 мм, то этим влиянием в большинстве случаев можно пренебречь (см. выше).

Принятие мер для обеспечения насыщения тем более необходимо, чем ниже температура, так как скорость процесса растворения и насыщения очень быстро растет с повыше-

нием температуры и уменьшается при понижении.² Поэтому при температурах свыше 40° или 50° часто бывает достаточно только относи-

¹ См. Hudson, Z. physikal. Ch. 50, 273 (1905); Allmand, там же 16, 254 (1910).

² Часто можно ускорить растворение, прибавляя несколько капель другого растворителя, такого, однако, который, не смешиваясь с основным растворителем, обладал бы способностью растворять твердое вещество в высшей степени. Нужно только следить за тем, чтобы не вызвать введением этого нового растворителя побочных реакций. [См. Н. Halban u. L. Ebert, Z. physikal. Ch. 112, 349 и сл. (1924)].

тельно непродолжительного встряхивания в соответствующем приборе. Для надежности в тех случаях, когда это возможно, пытаются подходить к состоянию насыщения с двух сторон, и время от времени производят анализ раствора, чтобы на основании скорости, с которой меняется состав раствора, сделать заключение о степени близости к состоянию равновесия. ¹

Так как растворимость в большинстве случаев в сильной степени зависит от температуры, то длительный процесс насыщения нужно вести в термостате. Для ускорения насыщения нужно продолжительное встряхивание и перемешивание. Покоящийся сосуд снабжают мешалкой одного из двух типов: или поднимающейся и опускающейся или вращающейся по рис. 254. В последнем случае ось прибора ставят в наклонное положение, ² как показано на рис. 254.

Вообще же лучше стараться приводить в движение, если это возможно, самые скляночки с растворами.

На рис. 255 на ряду с термостатом изображено приспособление, которое предложил Noyes ³ для этой цели; другое приспособление для маленьких сосудов дано Schröder'ом ⁴ (см. рис. 256).

На этом приспособлении сосуды встряхиваются «через голову». Таким образом можно встряхивать также колбы, если их укрепить держателем (по рис. 257) на просверленной оси А. Все эти приспособления понятны без описания. Сосуды с растворами лучше всего запаивать. Наряду с этим можно применять каучуковые пробки, которые меньше пропускают воду нежели притертые стеклянные пробки. Как на те, так и на другие надевают обычно резиновые колпачки.

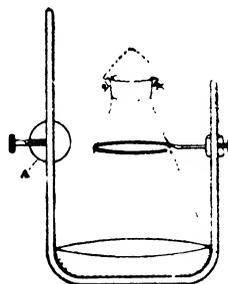


Рис. 257.

После установления равновесия нужно определить состав раствора. При трудно растворимых веществах это часто делается самым простым способом: исходят из отвешенных количеств твердого вещества и растворителя и после отфильтровывания в гучевском ⁵ тигле определяют потерю в весе твердого тела. Этот способ трудно применить при высоких температурах. В большинстве случаев дают раствору при постоянной температуре отстояться и с помощью пипетки или сифона берут требуемое для анализа количество жидкости и взвешивают. Чтобы задержать взмученные частицы, нижний конец пипетки или трубки можно повязать ватой, или очень частой платиновой сеткой, или снабдить фильтровальной трубочкой, наполненной ватой, асбестом или стеклянной ватой. ⁶ Желатинообразные осадки фильтруются через стеклянную ткань, однако полного разделения обыкновенно не происходит.

¹ Z. physikal. Ch. 14, 112 (1894); Z. Elektrochem. 6, 57 и 141 (1899).

² О других формах вращающихся мешалок см. Z. physikal. Ch. 17, 153 (1895).

³ Z. physikal. Ch. 9, 606 (1892).

⁴ Z. physikal. Ch. 11, 454 (1893).

⁵ Paul, Z. f. anal. Ch. 31, 541 (1892). В новейшее время для этой цели применяют также тиглы для отсасывания с пористым стеклянным дном.

⁶ Вследствие адсорбции состав первых порций раствора может немного измениться, но ошибка эта вообще невелика и может быть легко устранена с помощью простых приспособлений.

Другое очень целесообразное приспособление ¹ показано на рис. 258. Изображенная слева коленчатая трубка погружается в насыщенный раствор.

Для того, чтобы можно было в пипетке же взвесить взятый раствор, ей придают форму, изображенную на рис. 259а. При более высоких температурах и при летучих растворителях употребляют закрытые пипетки, из которых предварительно выкачан воздух, в форме, представленной на рис. 259б. Верхнего крана можно не делать, но тогда каждый раз после удаления воздуха из пипетки надо запаивать ее шейку. Если нанести деления на шейке пипетки, то одновременно она может служить и для определения плотности насыщенного раствора. Для этого на пипетку насаживается муфта, через которую течет вода из термостата определенной температуры. От потерь при испарении растворителя или летучих растворенных веществ защищает так называемая ритинговская пипетка ² (рис. 132) с краном для выкачивания, определенного объема, куда и насаживают отделяемую часть раствора.

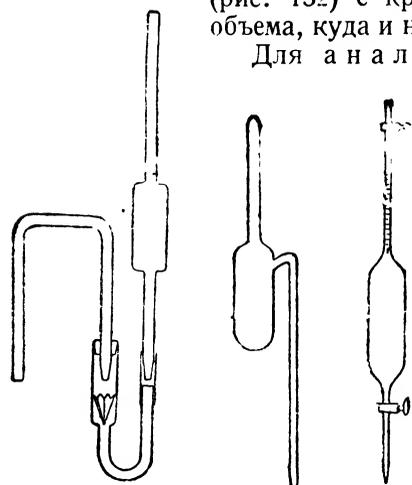


Рис. 258. Отсасывание через фильтр.

Рис. 259. Пипетки для взвешивания.

Для анализа раствора во всех случаях, когда после испарения растворителя остается определенный твердый остаток, можно произвести взвешивание этого остатка. Если дело идет об органических веществах в легко летучих растворителях, то испарение производят в тарированных сосудах, лучше всего в широких стаканчиках для взвешивания с пробками при легком нагревании под хорошей тягой. Удаление последних следов растворителя достигается только с трудом. Не надо забывать также, что растворенные вещества в парах растворителя делаются более летучими.

Водные растворы солей, которые выносят более высокую температуру, испаряются лучше всего в сосудах из стекла, вытянутых с обоих концов в широкие трубки (утки), имеющие форму, показанную на рис. 260. Так как в большинстве случаев приходится производить большое количество однотипных анализов, то сооружают из латунной трубки, закрытой с одного конца и снабженной маленькими отверстиями для горения, и продолговатой жестяной коробке с вкладками из проволочной сетки маленькую печку, на длинной стороне которой сделаны вырезы для «уток». На один из концов последних свободно надвигается вытяжная труба, благодаря чему сильно ускоряется испарение; в стык между уткой и ее вытяжной трубой вставляют полоску фильтровальной бумаги для удаления сгущающейся воды, или подбирают вытяжную трубку такой ширины, чтобы капли конденсата могли удобно стекать.

¹ Rothmund, Z. f. physik. Ch. 69, 530 (1909). Здесь также бумажный фильтр при достаточно грубых частицах может быть заменен стеклянным диском (сравн. с прим. на стр. 287).

² Яковкин, Z. f. physik. Ch. 29, 626 (1899). См. стр. 180

Огонь держится настолько низко, чтобы не происходило кипения. После того, как вся видимая вода испарится, нагревают сильнее, при чем форма «уток» не допускает потери от разбрызгивания, которая почти всегда имеет место. Если утки предварительно были обработаны водяным паром, то они при употреблении сохраняют свой вес в пределах нескольких десятых миллиграмма. ¹

Вместо того, чтобы нагревать на голом огне, можно нагревать утки на подстилке из магнезии, чтобы равномерно распределялось тепло. Механически приставшую магнезию можно удалять разбавленной соляной кислотой с последующим мытьем и сушкой (Stas).

Немного сложный, однако очень хорошо действующий аппарат описывают Richards и Forbes. ²

Соли, которые при высыхании легко разлагаются, как хлористый магний и другие, лучше определять аналитически: хлориды, например, титрованием раствором AgNO_3 (азотнокислого серебра).

Далее часто, особенно в тех случаях, где дело идет о чистых растворах, могут быть с успехом применены физические методы анализа растворов. Так, например, можно для ряда разбавленных растворов исследуемого вещества определить отношение между содержанием вещества и удельным весом — для растворов, приготовленных синтетическим путем; привести насыщенный раствор прибавлением отвешенного количества воды в область исследованных концентраций и по удельному весу и интерполяционной кривой, составленной на основании предыдущих определений, найти содержание разбавленного, а вместе с тем и концентрированного раствора. Такой метод рекомендуется тогда, когда необходимо произвести целый ряд определений для одного и того же вещества.

Особенно изящен метод определения концентрации погруженным поплавком (стр. 186). Запасаются подходящим поплавком и калибруют его, всыпая отвешенное количество соли в стакан и прибавляя воды, пока он не повиснет в жидкости. Взвешиванием стакана определяют состав раствора. После этого в сухой стакан наливают раствор и опускают в него поплавок и до тех пор прибавляют воды, пока поплавок не повиснет в растворе. Вес всего раствора, помноженный на раз навсегда найденный показатель состава стандартного раствора, дает непосредственно содержание соли в растворе. Единственное обстоятельство, требующее осторожности, — это поддержание постоянной температуры с точностью до $0,05^\circ$.

Точно так же, как удельный вес, для определения состава может служить каждое другое легко и точно измеримое свойство, меняющееся с концентрацией раствора: например, температура кипения, капиллярность, показатель преломления и т. п.

При очень трудно растворимых солях особенно полезно измерение э л е к т р о п р о в о д н о с т и, так как оно позволяет точно определять

¹ Относительно уток из кварцевого стекла см. Askensay, Z. f. Elektrochem. 21, 165 (1915).

² Z. f. anorg. Ch. 55, 35 (1907).

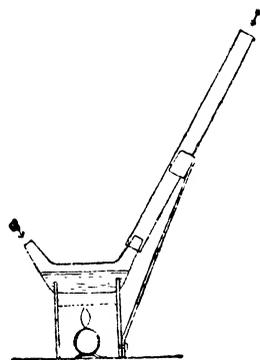


Рис. 260.
«Утка» для выпаривания растворов.

меньшие количества соли, чем непосредственный анализ или определение удельного веса. Подробности см. в главе «Электропроводность». При концентрированных растворах можно поступать так, что измеряют электропроводность для определенного состава и затем данный раствор разбавляют до тех, пор пока не получится опять та же электропроводность. Если погрузить так называемые подвесные электроды в большой стакан, то в нем можно легко осуществить разведение до определенной электропроводности. Вычисление остается то же, что и при погруженном поплавке. И в этом случае надо строго следить за температурой, так как на каждый градус температуры электропроводность меняется в круглых цифрах на 2%. Во многих случаях, когда неприменимы другие методы, можно прибегнуть для анализа к измерению электродвижущих сил. Подробности см. в главе «Электродвижущая сила».

О рефрактометрическом определении растворимости см. Osaka. ¹

Сложные случаи с более чем одной солью см. у van't Hoff'a «Bildung der ozeanischen Salzablagerungen»; E. Jänecke «Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre» (1908); П. П. Федотьев, ² Определение растворимости с помощью ультрамикроскопа W. Biltz'a; ³ о работе с нефелометром см. статьи Stas'a и Richards'a ⁴ об определении атомных весов.

Определение растворимости при высоких температурах производят в закрытых сосудах, при чем для ряда синтетических смесей определяют температуру, при которой твердое вещество растворяется нацело ⁵ (см. стр. 285).

Результаты определения растворимости в большинстве случаев даются в содержании количеств соли на 100 частей воды в форме таблиц и графиков, при чем температуры наносятся на ось абсцисс, а растворимости — на ось ординат. Более целесообразен один из следующих способов выражения: грамм-молекулы соли на 1000 г воды; или грамм-молекулы соли в 1000 мл насыщенного раствора; или грамм-молекулы соли на одну грамм-молекулу воды; или грамм-молекулы воды на 1 грамм-молекулу соли; или грамм-молекулы соли на 1 грамм-молекулу раствора; или грамм-молекулы раствора на одну грамм-молекулу соли. Смотри по специальной цели исследования — можно предпочесть тот или другой способ выражения. При этом рекомендуется перечислять вещества с кристаллизационной водой на безводное состояние, так как содержание кристаллизационной воды не является строго определенной величиной, но меняется с температурой и в связи с другими обстоятельствами. ⁶

Определение концентрации ионов по уменьшению растворимости. Растворимость трудно растворимой соли уменьшается в присутствии избытка одного из ионов. Если трудно растворимую соль практически можно

¹ Ch. Z. II, 93 (1909); далее Getman, Am. Chem. Journ. 41, 344 (1909).

² Z. f. physik. Ch. 49, 162 (1904).

³ Z. f. physik. Ch. 58, 288 (1907).

⁴ Z. f. anorg. Chem. 8, 269 (1895); Am. Chem. Journ. 35, 510 (1906).

⁵ См. Курилов, Z. f. physik. Ch. 24, 442 (1897). О прецизионной аппаратуре см. Cohen, de Meester и Moesveld, Z. f. physik. Ch. 112, 150 (1924). Об определении растворимости под высоким давлением см. H. Pitschel, Diss. Leipzig, 1916.

⁶ О перечислении данных концентрации, см., напр., Hoffmann, Atomprozente und Gewichtsprozente (Halle 1912, W. Knapp).

считать нацело диссоциированной, то уменьшение растворимости находится в простом соотношении с концентрацией прибавленного иона. Таким образом можно приблизительно определить концентрацию данного иона в смеси. См. Noyes и Abbott, ¹ далее Noyes с учениками; ² Arrhenius. ³

Определение теплоты растворения из температурных коэффициентов растворимости. Для трудно растворимых веществ существует следующее соотношение:

$$\log c_1 - \log c_2 = 0,219 QM \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Здесь c_1 и c_2 обозначают растворимости при абсолютных температурах T_1 и T_2 , \log —обыкновенный логарифм, Q —количество теплоты в калориях (глава 13), которое поглощается одним граммом вещества при растворении, M —молекулярный вес растворенного вещества в растворе (см. следующую главу). Так как в равенство входит только о т н о ш е н и е растворимостей, то все равно, в каких единицах будет выражено c . См. полемику van Laar-Noyes; ⁴ Rothmund. ⁵

Определения растворимости изменяющихся веществ должны производиться для точности тем быстрее, чем больше скорость превращения. ⁶

Если превращение совершается в растворе, то скорость растворения нужно увеличить, создавая очень большую поверхность (тонкий порошок, сильное перемешивание), а скорость превращения в растворе надо стремиться уменьшить понижением температуры (иногда с помощью прибавок).

Если твердый осадок переходит в более устойчивую модификацию, то скорость превращения пропорциональна величине поверхности более устойчивой фазы, поэтому можно с помощью по возможности полного удаления последней сильно замедлить превращение.

Во всех подобных случаях следует особенно подумать о том, чтобы подойти к состоянию (приблизительного) равновесия с обеих сторон, дабы избавить себя от грубых ошибок.

Коэффициент распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Если растворенное вещество имеет одинаковый молярный вес в обоих растворителях, то отношение концентраций в известных пределах не зависит от абсолютной концентрации и в виду этого (для трудно растворимых веществ) равно отношению растворимостей.

Поэтому коэффициент распределения может быть определен из растворимостей в обоих находящихся в равновесии друг с другом растворителях. Прямое определение его производится так, что смесь обеих жидкостей взбалтывают в делительной воронке с твердым веществом, и обе жидкие фазы отделяют друг от друга и анализируют.

Если коэффициент распределения известен, то можно наоборот взбалтыванием со второй несмешивающейся жидкостью определить концентрацию данного вещества в первой жидкости (см. напр., Calvert, ⁷ где

¹ Z. f. physik. Ch. 16, 125 (1895).

² Там же том 26 и 27.

³ Там же 31, 221 (1899).

⁴ Z. f. physik. Ch. 35, 11 (1900).

⁵ «Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung». (Leipzig 1907), стр. 44.

⁶ То же относится ко всем измерениям изменяющихся во времени веществ. См. главу «Химическая динамика».

⁷ Z. f. physik. Ch. 38, 519 (1901).

процитированы более ранние работы Nernst'a, Roloff'a, Яковкина; см также Hantzsch и Vagt¹, Rothmund и Drucker;² Morse;³ Sherril.⁴

Ошибки могут происходить от недостаточного разделения слоев, когда коэффициент распределения сильно отличается от единицы. Может случиться, что даже прозрачная часть жидкости содержит маленькие капельки второй фазы, поэтому нужно избегать образования очень мелких капелек, и не следует сильно встряхивать. Разделение совершается лучше или хуже, в зависимости от данной комбинации жидкостей. Вода хорошо отделяется от бензола и эфира, значительно хуже от хлороформа, анилина, высших жирных кислот; очень плохо — от фенола. Заметное влияние оказывает здесь температура.

Капельки, приставшие к стенкам сосуда в другой фазе, не мешают, если они не попадают в пипетку. При введении пипетки в нижний слой нужно слегка вдвухать воздух, пока она не пройдет поверхность раздела.

Лучше применять закрытые пипетки (рис. 261), конец которых после введения отламывается в *a*, или пипетки, снабженные не скользящей стеклянным шлифом, который после ее введения в жидкость можно разнять; или употребляют делительные воронки. Обычно конец *a* отламывается и пипетку надо делать заново; если же сделаны метки, то пипетку не ломают и она может применяться много раз.

Оба растворителя должны отвечать требованию возможно малой смешиваемости друг с другом. Следующие парные комбинации при комнатной температуре в высокой мере удовлетворяют этому требованию, например:

Вода и бензол⁵ (и гомологи), парафин, амилен, триолеин, сероуглерод, четыреххлористый углерод, далее также толуидин, хлороформ, бромформ, нитробензол, эфир, высшие эфиры и кетоны, масла.

Ацетон и изобутилизобутират.

Муравьиная кислота и парафиновое масло.

Если две среды *A* и *B* смешиваются друг с другом, но не смешиваются с третьей средой *C*, то можно определить распределение вещества в системах $A : C$ и $B : C$, а затем вычислить отношение обоих значений при одинаковой концентрации для *C*. Такие соотношения можно составить, исходя из вышеприведенного.

Однако и эти комбинации нельзя считать вполне несмешиваемыми. Насколько это может иметь значение, подлежит учету в каждом отдельном случае.

¹ Z. f. physik. Ch. 38, 705 (1901).

² Там же 46, 827 (1904).

³ Там же 41, 709 (1902).

⁴ Там же 43, 705 (1903). См. также W. Herz в Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen (5 изд., 1923).

⁵ Бензол растворяет при комнатной температуре не более 0,06% воды, нефть еще меньше (Groschuff, Z. f. Elektrochem. 17, 384 (1911)).

⁶ Яковкин, Z. f. physik. Ch. 67, 317 (1909).

⁷ MacEwen, J. Chem. Soc. London 124, 2279 (1923); 125, 1484 (1924).

Определение молярного веса

А. Газы и пары

Определение молярного веса газов основано на уравнении состояния идеального газа $p v = n R T$, где p выражает давление, v — объем (в литрах), T — абсолютную температуру, R — газовую постоянную, n — число молей в объеме v . Молярный вес $M = g : n$, если g означает число граммов газа. Если p , v и g измерены при определенной температуре, то M можно найти из уравнения:

$$M = \frac{R T}{p \cdot v} \cdot g.$$

$\frac{g}{v}$, так же как и $\frac{p}{R T} = \frac{p}{R T}$, называется плотностью газа или объемной концентрацией.

Под плотностью газа обычно понимают отношение веса газа к весу воздуха, кислорода или водорода того же объема v , при тех же значениях p и T , или при $T = 273^\circ$ и $p = 1$ атмосфере. 1 литр кислорода под 45° широты на уровне моря, при $T = 273^\circ$ и $p = 760$ мм Hg весит 1,4289 г; 1 литр воздуха — 1,2928 г, 1 литр водорода — 0,08987 г. Так как молекулярный вес воздуха, в зависимости от его состава, в среднем надо принять равным 28,94, то отсюда, напр., для сернистого газа, где $g : v$ при нормальных условиях найдено равным 2,9266, $M = 28,94 \frac{2,9266}{1,2928} = 65,5$ (несколько выше теоретической величины 64,07).

Метод истечения. Для быстрых определений, где не требуется большая точность, годится метод Bunsena — определение плотности газа по времени его истечения. По Graham'у и Bunsen'у время истечения газа через узкое отверстие, при прочих равных условиях, пропорционально квадратному корню из плотности.²

Для такого рода определений плотности служат трубки, снабженные двумя метками и сверху закрытые тонкой платиновой пластинкой, в которой имеется очень маленькое отверстие. Приборы различаются ме-

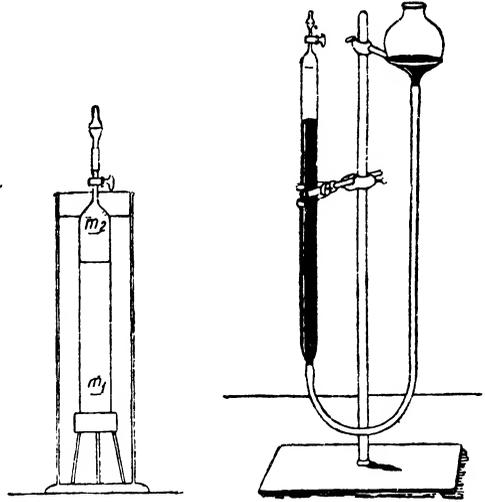


Рис. 262. Прибор с водой в качестве запорной жидкости.

Рис. 263. Прибор для определения молярного веса с ртутным запором.

¹ О величине ее, выраженной в различных единицах, ср. таблицы в конце книги. Если p измерено в атмосферах, v — в литрах, то R равно 0,08207.

² Теоретическое обоснование, вытекающее из гидродинамических законов, см. W. Ostwald, Z. f. phys. Ch. 2, 81 (1888).

жду собой в зависимости от того, какая жидкость, — вода или ртуть, — употребляется в качестве запорной жидкости (см. рис. 262 или 263).

При измерениях трубки наполняют газом до нижней метки, затем открывают кран и наблюдают при помощи секундомера время, которое требуется для того, чтобы жидкость поднялась от нижней метки до верхней. Непосредственно перед каждой серией опытов определяется постоянная прибора таким путем, что газ, плотность которого известна (напр., воздух) заставляют повторно несколько раз истекать из прибора при тех же условиях, что и в основном опыте (разность уровней), и замечают требуемое для этого время.

Плотность воздуха, отнесенную к кислороду = 32, при такого рода определениях можно принять равной 28,9.

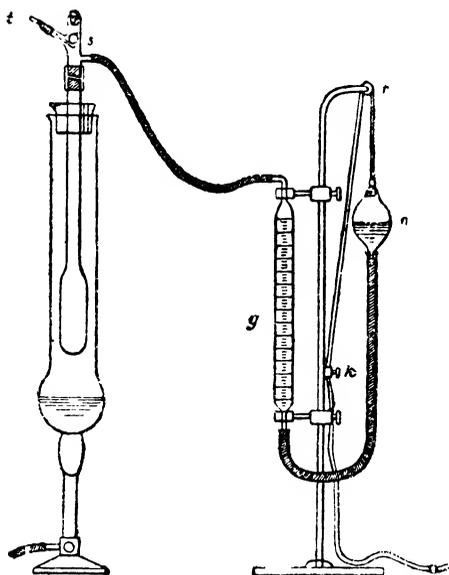


Рис. 264.

Прибор для определения плотности пара по методу вытеснения.

конденсируется на измерительных трубках, так что v получается слишком малым, а молекулярный вес — слишком большим. Предложенное автором устройство прибора с некоторыми незначительными поправками состоит в следующем (см. рис. 264). Для нагревания служит цилиндр с припаянным к нему снизу шарообразным расширением, в котором служащие для нагревания жидкости — вода, анилин, метилсалицилат, антрацен, ртуть, сера — должны кипеть таким образом, чтобы пары их конденсировались в верхней трети цилиндра. Сосуд для испарения содержит на дне немного асбеста, чтобы падающие шарики вещества или кусочки стеклянной па-

Etich¹ разработал этот метод для высоких температур (до 2000°). В качестве материала для такого рода определений употребляются фарфор, платина, иридий; металлы покрываются, если это необходимо, глазурью.

Определение плотности пара по методу вытеснения. Из многочисленных предложенных для этой цели аппаратов — наиболее удобным и наиболее пригодным для приблизительных определений (с отклонениями от 3—5%) является аппарат V. Meyer'a. Как известно, он основан на том, что образующийся пар вытесняет равный объем воздуха того же давления и той же температуры; этот воздух измеряется затем при комнатной температуре и при данном показании барометра. Метод этот дает правильные результаты только при быстром испарении, потому что в противном случае пар диффундирует в верхнюю часть, выходит вместе с воздухом,

¹ Monatsh. Ch. 24, 47 (1903); 26 505 (1905); «Применение автоматического определения времени» у Lux, Mech.-Zeitung 1911, 57. Об аппарате для паров труднолетучих веществ ср. Volmer, Z. f. angew. Ch. 34, 150 (1921), см. также эту книгу гл. 9, стр. 220.

лочки, которыми раздробляются стеклянные ампулки, не разбили его. Сосуд для испарения заканчивается узким горлышком без расширения наверху. К этому горлышку присоединено приспособление для опускания вещества вниз, которое состоит из стеклянной палочки t , насаженной в трубке при помощи каучука, так что она становится подвижной и может выдвигаться, чтобы освободить проход для шарика s с веществом. Спротивоположной стороны находится короткая трубка для отвода газа, которая соединена при помощи длинного толстостенного каучука с малым просветом (1—2 мм) с измерительным прибором.

При опыте наполненный веществом ампулка помещается на надлежащее место, и нагревательная часть прибора приводится в действие, при чем та часть прибора, которая служит для опускания вещества, остается не закрытой пробкой; вода в измерительной трубке доводится до нулевой черты; когда температура установится, прибор закрывается пробкой; при этом еще некоторое время наблюдают за тем, чтобы уровень воды оставался неизменным или, если нужно, регулируют его, и затем, вытягивая стеклянную палочку t , дают шарiku возможность упасть. Сейчас же начинается вытеснение воздуха в измерительную трубку; при чем соответственно опускают сосуд с водой n и затем, когда через несколько минут уровень воды в трубке делается постоянным, производят отсчет. Найденный объем воздуха соответствует объему пара с поправкой на температуру в газовой бюретке.

Вещество, если дело идет о твердом теле, вводится плотными кусочками, которые, если это необходимо, приготавливают прессованием, или по V. Meyer'у, в ведерках из сплава Wood'a.¹ Жидкости насасываются в предварительно взвешенные ампулки с двумя острыми концами, которые потом запаиваются. Если острия узкие и тонкие, их легко удается заплавить. Желательно, чтобы шарики были заполнены по возможности целиком, чтобы они лопались потом уже просто от расширения жидкости, а не при ее испарении.

Другой очень употребительный способ состоит в том, что одно острие закупоривают до наполнения жидкостью, погружая его в расплавленный металл Wood'a, затем ампулку заполняют обычным способом, попеременным нагреванием и охлаждением, а затем заплавляют и другой конец. Ампулка тарируется, разумеется, после наложения металлической пробки.

Запайвание ампулек производится простым «затапливанием» ее оттянутого конца при размягчении его в пламени, или «оттягиванием», т. е. расплавлением трубочки на соответственном месте и оттягиванием кончика пинцетом. Этот способ — самый точный, но при этом не надо забывать — при взвешивании наполненного шарика класть на весы и этот оттянутый кончик, предварительно освободив его нагреванием от небольшого количества остающейся в нем жидкости. Если мы имеем дело с легко летучими жидкостями, как например, эфиром, и то ампулку удастся заплавить только в том случае, если держать пинцетом, и не касаться рукой шарика; еще легче запаивать, охлаждая льдом шарик ампулки во время нагревания стекла.

Если заплавлять ампулку обыкновенной формы без потери вещества затруднительно, ее можно приготовить такой формы, как показано

¹ Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 313 (1890).

на рис. 265. С ампулкой такой формы очень удобно работать после наполнения шарика. Загнутую и оттянутую часть надо запаивать возможно ближе к шарикю, напр. в *a*, чтобы остающийся отросток был возможно меньше; при наполнении шарика при помощи насасывания конец перпендикулярно погружается в жидкость.¹

При определении по способу V. Meyer'a не требуется отмечать температуру бани для нагревания: она должна только поддерживаться постоянной. В уравнение входит только комнатная температура, при которой производится отсчет в измерительной трубке. Температуру замечают по термометру, подвешенному на штативе прибора. Ошибка в 1 градус при определении температуры обуславливает ошибку плотности в 0,3%.

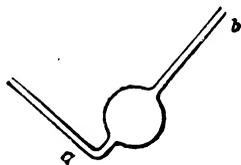


Рис. 265. Ампулка.

Nernst,² применяя иридий, сделал этот способ пригодным для очень высоких температур (2000°).

Относительно одновременных определений плотности пара и температур см. Mensching und Meyer,³ H. Biltz,⁴ где приведены также и литературные данные; Porter;⁵ затем H. Biltz «Praxis der Molekelgewichtbestimmung» (Берлин — 1898), Windisch, «Die Bestimmung des Molekulargewichts» (Берлин, 1892). Относительно определений плотности пара под уменьшенным давлением: Schall,⁶ затем Bleier и Kohn.⁷

Метод Dumas. Несколько грамм вещества погружают в колбу с узким вытянутым горлом, вместимостью от 30 до 200 мл, затем колбу помещают в баню, температура которой должна быть по меньшей мере на 20° выше температуры кипения вещества. Когда пары перестанут выделяться, горлышко колбы прогревают по длине его для того, чтобы испарить осевшую на нем жидкость, и затем конец заплавляют, отмечая при этом температуру и показания барометра. Определение веса вещества производится большей частью таким же способом, как это было показано на странице 191 при описании взвешивания постоянных газов.

Такой способ определения веса пара совершенно нецелесообразен: им следовало бы пользоваться только в случаях крайней необходимости. Так как способ Dumas применяется большей частью для трудно летучих веществ, которые при комнатной температуре или при 0° имеют очень низкую, почти неизмеримую упругость пара, то лучше всего действовать таким образом: после запаивания горлышка колбы опускают его острый конец вниз, охлаждают его, чтобы пар сконденсировался в остром конце, и это острие потом вторично запаивают вместе с находящимся там веществом. При определении веса требуется взвесить отпаянный конец (вместе с веществом), отрезать его и, удалив вещество посредством нагревания, снова взвесить его. Поступая таким образом, можно избежать многочисленных источников ошибок.

¹ Об опытах с веществами, представляющими экспериментальные трудности, такими, напр., как яды, см. работу Bunsen'a с какодилом.

² Z. f. Elektrochem. 13, 623 (1903); Loewenstein, Z. f. phys. Ch. 54, 707 (1906).

³ Z. f. phys. Ch. 1, 145 (1887).

⁴ Там же 19, 385 (1896).

⁵ J. Am. Chem. Soc. 34, 1290 (1912).

⁶ Berl. Dtsch. chem. Ges. 23, 919 (1890).

⁷ Monatsh. Ch. 20, 999 (1899).

Непосредственное определение плотности можно заменить, где это допустимо, химико-аналитическими методами, которые часто дают возможность производить гораздо более точные измерения, чем это делается путем взвешивания. Так, например, если нужно определить плотность пара иода, можно колбу, где находится определенное количество его в виде пара, сполоснуть раствором иодистого калия и затем оттитровать тиосульфатом. Этот способ дает гораздо более точные результаты, чем взвешивание, потому что в этом случае можно работать при помощи $1/100$ норм. раствора с точностью до одной капли, т. е. до $1/20$ мл, следовательно до 0,006 мг J, тогда как взвешивание колбы и определение веса воздуха можно едва провести с точностью до 1 миллиграмма. Еще благоприятнее складываются обстоятельства при веществах с малым молекулярным весом, которые могут быть переведены в соединения с высоким молекулярным весом.

Метод Gay-Lussac'a и Hoffmann'a. Трубка шириной в 2—3 см и высотой примерно в 90 см, снабженная по длине делениями и прокалбированная, осторожно наполняется ртутью и устанавливается в ванну. На трубку надевается муфта, которой придана несколько необычная форма, как показано на рис. 266. Муфта снизу сужена, однако так, чтобы измерительная трубка свободно входила в нее; сверху она закрывается пробкой, имеющей снизу выдолбленное углубление, которое удерживает измерительную трубку по оси муфты; в пробку вставляется отводящая пар трубочка *d*. Муфта внизу погружена на несколько сантиметров в ртуть; она может быть соединена с измерительной трубкой при помощи широкого каучука.

Если муфта должна служить для трубочек различной длины, то можно через пробку сверху ввести подвижную палочку с воронкообразным расширением, направленным вниз, которое и поддерживает трубку (рис. 267).

В начале опыта жидкость, отвешенная в маленькой, целиком заполненной трубочке с притертой стеклянной пробочкой, вводится в трубку снизу через ванну со ртутью. В случае легко испаряющихся жидкостей трубку надо держать как можно более косо, чтобы она по возможности была совершенно заполнена ртутью, потому что в противном случае ртуть, быстро вырываясь из трубки, может ее разорвать.

Затем в муфту пропускается пар. Смотря по требуемой температуре, выбираются различные жидкости. Так как пар анализируемого вещества находится в трубке под уменьшенным давлением, в муфте не требуется температуры, превышающей обыкновенную точку кипения вещества: она может даже быть значительно ниже последней, если подобрать соответственные условия (большой объем, малое количество вещества).

В этом обстоятельстве кроется значительное практическое преимущество, потому что все пары, насыщающие пространство, дают более или менее резкие отклонения от идеального газового состояния; с понижением давления, однако, эти отклонения уменьшаются. За температуру опыта можно с достаточной степенью точности принять точку кипения нагревающей жидкости. Объем отсчитывается по делениям на трубке, при чем надо принимать во внимание расширение стекла от нагревания.

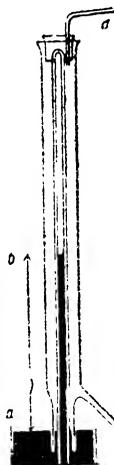


Рис. 266.
Прибор
Гей - Люс-
сак а - Гоф-
мана для
определения
молекуляр-
ного веса.

Давление равно барометрическому за вычетом высоты столба ртути ab , при этом нельзя упускать из виду, что последняя отсчитывается при более высокой температуре по миллиметровой шкале на стекле, и потому нужно вводить соответствующую поправку. Кроме того, выше 100° надо еще учитывать давление паров ртути.

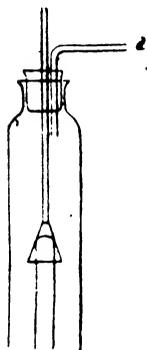


Рис. 267.

Держатель
измеритель-
ной трубки.

Последняя поправка очень неточна, так как пары ртути диффундируют очень медленно и потому только через сравнительно долгое время (примерно 4—5 час., смотря по температуре и давлению) оказывают свое полное парциальное давление. Для определений средней точности ($\pm 2\%$) при вычислении давления паров ртути можно принимать в расчет половину теоретического значения. Для точных определений надо поправку устанавливать экспериментально; ср. Young.¹

При парах, почти насыщающих пространство, и при малом давлении конденсация пленки вещества на стекле может вызвать кажущееся повышение плотности пара.² Если давление невелико, нужно со стенок тщательно удалять посторонние газы, особенно пары воды.

Насыщения можно достичь в гораздо более короткое время, если, согласно Ramsay и Steele,³ трубку наверху устроить таким образом, чтобы можно было бы туда вводить маленькую каплю ртути.

Давление паров ртути в миллиметрах ртутного столба

100°	0,3	160°	4,0	220°	32,0	280°	156,3	340°	555,5
110	0,4	170	6,0	230	42,8	290	196,8	350	670,0
120	0,7	180	8,7	240	56,6	300	245,8	360	802,6
130	1,1	190	12,3	250	74,1	310	304,7	370	956,3
140	1,8	200	17,2	260	95,9	320	374,8	380	1133,0
150	2,6	210	23,6	270	123,0	330	457,8	390	1335,4

Подробности относительно точности предложенных до сих пор методов можно найти у Ramsay и Steele (l. c.), у Haupt'a⁴ и особенно у Drucker'a и Ullmann'a,⁵ количественно исследовавших адсорбцию стенок; ⁶ величина и влияние этого явления таковы, что им нельзя пренебрегать.

Это влияние может быть определено путем изменения величины поверхности измерительного сосуда. Пусть чистое вещество в первый раз взято при данных давлении и температуре в количестве g_1 , в сосуде, объем которого v_1 , а поверхность f_1 ; во втором опыте, при тех же давлениях и температуре пусть соответствующие значения равны g_2 , v_2 и f_2 . Тогда количество вещества, сконцентрированного (адсорбированного) на стенке, в первом случае x_1 , во втором x_2 .

¹ Z. f. phys. Ch. 29, 210 (1898).

² Насыщенные пары никогда не представляют собою идеальных газов. При атмосферном давлении их плотность обычно увеличена на 1—2%.

³ Z. f. phys. Ch. 44, 348 (1903).

⁴ Z. f. phys. Ch. 48, 713 (1904).

⁵ Z. f. phys. Ch. 74, 567 (1910).

⁶ См. A. S. Coolidge, J. Am. chem. Soc. 50, 2166 (1928); A. Eucken u. L. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) 5, 452 (1929).

Очевидно, что истинная плотность пара $d = \frac{g_1 - x_1}{v_1} = \frac{g_2 - x_2}{v_2}$, а так как количество вещества, адсорбированного единицей поверхности, должно быть одним и тем же в обоих случаях, то

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{f_1}{f_2} = \varrho;$$

отсюда

$$x_2 = \frac{g_1 v_2 - g_2 v_1}{\varrho v_2 - v_1}$$

и аналогичное выражение для x_1 .

Повидимому очень пригодный метод, требующий применения простых средств, дал Ph. Blackman.¹

Калибрование газовых измерительных трубок. Газовые измерительные трубки, как и всякую другую измерительную посуду, нужно калибровать по возможности при тех же самых условиях, при которых они находятся в работе.

В измерительном приборе (рис. 264—стр. 294) в методе V. Meyer'a — вытесняемый воздух улавливается над водой, поэтому здесь применимы все правила для калибрования бюреток, которые даны на стр. 176. Измерительные трубки в аппарате Gay-Lussac-Hoffmann'a должны выверяться сухими с помощью ртути. Работа производится по Bunsen'у таким образом: короткая, толстостенная, с одной стороны заплавленная, с другой — имеющая плоско отшлифованный конец трубка вместимостью от 2 до 10 мл (смотря по вместимости исследуемых трубок) заполняется ртутью (избегать пузырьков воздуха) и сверху надавливается плоско отшлифованной стеклянной пластинкой, а затем ртуть выливается в калибруемую трубку, поставленную открытым концом вверх. Потряхиванием освобождаются от пузырьков воздуха и отсчитывают по миллиметровым делениям уровень ртути. Затем вводится вторая порция ртути, снова отсчитывается ее уровень и т. д. После того, как объем измерительной трубки определен взвешиванием введенного количества ртути (стр. 172), можно составить таблицу, которая показывает отвечающую каждому отсчету емкость трубки.

Удобства ради можно вычислить объемы, соответствующие целым сантиметрам шкалы, и составить себе маленькие интерполяционные таблички (подобные тем, которые употребляются в логарифмических таблицах), чтобы можно было высчитывать миллиметры и десятые доли их.

До расчета таблицы надо принять во внимание, что ртутный мениск во время калибрования имеет или может иметь обратное положение сравнительно с тем, который наблюдается при употреблении трубки.

Емкость поэтому при пользовании трубкой больше на двойное кольцевое пространство, заключенное между мениском и горизонтальной плоскостью, касательной к нему.

Для вычисления *в с о т м е н и с к а* Bunsen выравнивал мениск после отсчета прибавлением капли слабого раствора сулемы и еще раз делал измерение. Для широких трубок, однако, этот сам по себе простой

¹ Z. f. phys. Ch. 63, 48 и 635 (1908).

способ не пригоден. Winkler ¹ поэтому вводил поправку просто непосредственным измерением высот, не прибегая к помощи Bunsen'овского приема. По его способу надо вычитать, при радиусе трубки равном a миллиметров, из высоты мениска t мм при сухой, f мм — при влажной ртути, а именно:

a	2	4	6	8	10	12
t	0,4	0,58	0,60	0,56	0,50	0,43
f	0,54	0,71	0,75	0,71	0,65	0,56

Для менисков воды Winkler тоже дал поправку.

Scheel и Heuse ² и Palacios ³ вычисляли непосредственно, свободно стоящие в воздухе на концах трубок, ртутные мениски. Обозначив через x радиус трубки через y — высоту мениска в миллиметрах, можно объемы φ в куб. миллиметрах получить практически с достаточной точностью (примерно до 2%) из уравнения

$$\varphi = x \cdot y (2,77x - 4,5y^{-0,13}).$$

Относительно большей точности см. оригинал.

Надо к тому же еще не упускать из виду, что природа окружающего газа или жидкости оказывает влияние на поверхностное натяжение и тем самым на форму мениска. ⁴

Б. Растворы

Общая часть. Если концентрация раствора изменяется обратимым образом, то в результате изменения осмотического давления производится работа, которая при прочих равных условиях

¹ Z. f. anal. Ch. 40, 403 (1901); Z. f. angew. Chem. 719 (1903) Ср. с этим Göskel, Z. f. angew. Ch. 49 (1903), который работал другим, не совсем, правда, безупречным, способом. Затем еще подробные таблицы у Schalkwijk, Versl. Ak. Wet. Amsterdam 9, 462 и 512 (1900), рефер. Z. phys. Ch. 42, 114 (1903).

² Ann. d. Phys. (4) 33, 291 (1910).

³ Trab. d. Lab. de Investig. Fisicas № 61 и 63 (1919).

⁴ Теоретические выводы у Lohnstein, Ann. Physik (4) 33, 296 (1910); de Haas, Comm. Lab. Leiden № 127a и 127b; Verschaffelt, Pr. Acad. Amsterdam 21, 836 (1919).

Для узких трубок мениск часто принимают за полушар с радиусом x , равным радиусу трубки. Для широких трубок его вычисляют как плоскость. Эти величины для приблизительного вычисления не всегда являются удовлетворительными. Более точно, принимая во внимание и поверхностное натяжение, и силу тяготения, вычислять мениск как шаровой сегмент $\left[\varphi = \frac{\pi}{6} \cdot y \cdot (3x^2 + y^2) \right]$ или как параболоид вращения $\left[\varphi = \frac{\pi}{2} \cdot x^2 \cdot y \right]$.

Самое точное вычисление мениска возможно лишь в том случае, если определены несколько точек поверхности мениска, тогда, принимая его за отрезок эллипсоида вращения, его вычисляют по формуле:

$$\varphi = \frac{\pi}{3} y (a^2 - a \sqrt{a^2 - x^2} + x^2)$$

где a — полуось на абсциссе x .

Точную формулу, однако, можно вывести только с учетом поверхностного натяжения, которое в свою очередь зависит от употребляемой жидкости (ср. гл. 10).

для эквимольных количеств растворенных веществ одинакова. На этом общем положении основываются все методы определения молекулярных весов в растворах. Они дают, следовательно, только общую молярную концентрацию раствора и лишь непрямым путем — молярный вес. «Определения молярных весов» не решают вопроса о каком-либо образовании соединений с растворителем.

Основные формулы для разведенных растворов с большим избытком растворителя те же, что и для газов. В уравнении на стр. 293 *p* означает величину осмотического давления.

Осмотическое давление можно измерять очень точно и опираясь на него можно было бы делать очень точные определения молекулярных весов, если бы для каждого отдельного случая имелись безусловно надежные мембраны, а именно совершенно не пропускающие растворенное вещество, и наоборот, легко пропускающие растворитель. Для электролитов это гокак раз не наблюдается, поэтому этот метод может быть применяем лишь в исключительных случаях.¹

Другие методы определения молярных весов отличаются друг от друга только различием в приемах изменения концентраций растворов и потому требуют соответственно различающихся между собой экспериментальных установок. Но из всех многочисленных и разнообразных способов только два приобрели большое практическое значение, благодаря тому, что они в сущности дают возможность производить измерения точным и легко доступным даже для мало опытных экспериментаторов приемом. Методы эти следующие: определения изменений точки замерзания и точки кипения растворов.²

Метод понижения точки замерзания. Употребляемый чаще всего для этого способа аппарат Beckmann'a³ состоит из толстостенной пробирки *A* (рис. 268) с боковой отводной трубкой, помещаемой в более широкую трубку *B* половинной длины, которая служит воздушной муфтой. Все это укрепляется через крышку в толстостенном стакане *C*; последний служит для поддержания температуры на несколько градусов ниже, точки плавления растворителя. Для этой цели он наполняется водой, льдом, охладительной смесью и т. д. На внутреннюю трубку насаживается пробка с двумя отверстиями — в одно вставляется термометр, в другое — легко подвижная мешалка.

Для бóльшей подвижности мешалки в пробку вставляется стеклянная или металлическая трубочка, по которой движется при перемешивании раствора стержень или рукоятка мешалки. Мешалка состоит из стеклян-

¹ Ср. об этом Findlay, *Osmotic pressure* (1914); H. N. Morse, ряд работ *Am. Chem. J.* 1901 — 1911; Berkeley и Hartley, *Ch. Ztrbl.* (II, 712, 1916).

² Относительно методов, основанных на уменьшении растворимости, см. Nernst: *Z. phys. Ch.* 6, 573 (1890) и Tollaczko, там же 20, 389 (1897).

³ *Z. f. phys. Ch.* 2, 638; 7, 323; 15, 656; 21, 239. О новых формах прибора ср. повторные обсуждения Weumann'a в том же журнале. Raoult, *Z. f. phys. Ch.* 27, 617 (1898), предложил в качестве охладительной бани испаряющийся эфир или сероуглерод; см. также Guye и Bogdan, *J. Chim. phys.* 1, 385 (1903); Ruff и Fischer, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 36, 418 (1903); Wo. Ostwald, *Grundriss der Kolloidchemie*, 1 часть (Dresden, Th. Steinkopff); дальнейшая литература у, Landolt-Börnstein, таблицы, V издание, 1923. G. Fuchs, *Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Methode*, Leipzig у Engelmann (1895), стр. 41; H. Biltz, K. Windtich — ср. стр. 296.

ного стерженька, к которому снизу припаяно горизонтальное кольцо из толстой платиновой проволоки. Более дешевы и несколько не хуже мешалки, сделанные сплошь из стекла. Надо следить за тем, чтобы при помешивании не задевать шарика термометра. Термометр снабжен делениями до сотых долей градуса и приспособлениями, которые будут описаны ниже.

Определение начинают с того, что отвешенное количество растворителя вносят в трубку А, после чего температуру бани устанавливают на несколько градусов ниже точки плавления растворителя. Вынув сосуд из воздушной муфты, погружают его непосредственно в баню¹ и таким образом понижают температуру растворителя приблизительно до точки плавления. Затем быстро, но тщательно очищают сосуд снаружи и вкладывают его в воздушную муфту, остающуюся все время в бане; медленно помешивая, дают растворителю переохладиться ($0,5 - 2^\circ$) и затем сильным помешиванием или при помощи затравки (см. дальше) вызывают его замерзание. При непрерывном помешивании (примерно 1 ход мешалки в секунду) наблюдают за термометром, который перед каждым отсчетом надо встряхивать, для чего достаточно постукивания пальцем на уровне мениска. Ртуть вначале поднимается быстро, затем все медленнее и, наконец, останавливается. В случае чистого растворителя температура эта остается постоянной и представляет собой точку плавления или замерзания растворителя; в остальных случаях температура медленно падает по мере того, как происходит затвердевание.

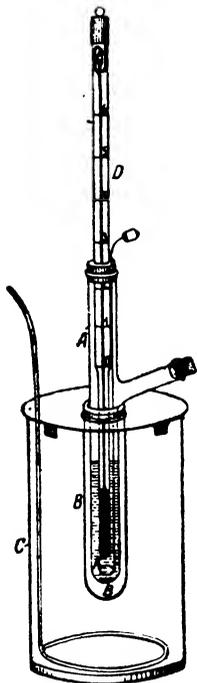


Рис. 268.

Аппарат Бекмана.

Точка замерзания растворителя определяется под ряд несколько раз, при чем каждый раз необходимо расплавлять образующийся лед. После этого сосуд, в котором происходит замораживание, вынимают, в жидкий растворитель вносят испытуемое вещество в определенном количестве, растворяют его помешиванием и повторяют опыт замораживания тем же способом, как и с чистым растворителем. Как и в первом случае, определяют точку замерзания сначала приближенно, переохлаждают на $0,5 - 2^\circ$, а затем вызывают затвердевание. Температура и здесь внезапно быстро подымается, но не остается постоянной, а постепенно падает в связи с тем, что раствор по мере вымораживания концентрируется. Отмечать при этом надо самую высокую температуру. Разница между точкой замерзания чистого растворителя и точкой замерзания раствора и есть понижение точки замерзания.

Определение повторяется много раз все с тем же раствором (каждый раз лед надо расплавлять), а затем и при различных концентрациях, получаемых путем дальнейшего добавления вещества к исследуемому раствору.

¹ Для чего в крышке охлаждающей бани имеется отверстие.

Термометр Вексмана¹. Так как в описываемом методе измеряются лишь очень небольшие температурные изменения, то совершенно достаточной является шкала примерно в 6°. Чтобы пользоваться одним и тем же термометром для различных температур, Вексманн² предложил верхний конец капилляра изогнуть и снабдить расширением (рис. 269) при помощи которого можно удалять из ртутного резервуара любые количества ртути. Установка на желаемую температуру производится при помощи следующих манипуляций: термометр поворачивают верхней частью вниз и переводят постукиванием запасную ртуть в верхний конец расширения, после этого осторожно поворачивают термометр в обычное положение и нагревают сосуд (рукой, или в бане, или даже, если это необходимо, на пламени горелки), пока ртутная нитка не соединится с ртутью, находящейся в расширении. После этого медленно охлаждают термометр в водяной бане на 2—3° выше требуемой температуры заморозания. Если требуются температуры ниже температуры водопроводной воды, то прибавляют к воде лед. Температура в бане отмечается по обыкновенному термометру (лучше всего с делениями на $\frac{1}{10}^\circ$), который для этой цели подвешивается при помощи проволоки к термометру Вексмана (между ними прослаиваются куски пробки) так, что оба термометра почти соприкасаются. Как только желательная температура достигнута, излишек ртути отделяют от ртутной нити, держа термометр в одной руке, а другой рукой постукивая по месту сгиба. Для большей уверенности пробуют проверить еще раз в бане, устанавливается ли ртутная нить на точке заморозания растворителя в верхней части шкалы.

В некоторых термометрах при охлаждении нить всегда обрывается, или конец нити застревает в сгибе капилляра. Такие термометры лучше всего сразу возвращать обратно поставщику, как негодные. Иногда, при большом терпении, удастся быстрым проталкиванием ртути через сгиб капилляра и последующим медленным охлаждением прогнать стоящие в сгибе микроскопические пузырьки воздуха и таким образом исправить повреждение. Негодными также являются и термометры, у которых переход из капилляра в расширение не постепенный, а крутой. Рис. 270 показывает неправильную, рис. 271 — правильную форму.

В последнее время запасный сосудик снабжают добавочным делением, чтобы облегчить отмеривание количества ртути.²

Так как количество ртути в шарике, в зависимости от температуры, при которой производится работа, бывает различным, то нужно при точных работах учитывать переменную величину градусного деления. Если принять во внимание расширение ртути и шарика, то оказывается, что термометр, правильный при 0°, имеет при 100° деления градусов на 1,6% меньшие. G r ü t z m a c h e r³ дал для наиболее употреби-

¹ Специальная форма «метастатического» термометра или термометра «W a l f e r d i n ' a ».

² Подробности см. у В е с к м а n n, Z. f. phys. Ch. 51, 329 (1905).

³ Z. f. Instr. 16, 202 (1896).



Рис. 269.

Метастатический термометр Вексмана.

тельных размеров таблицу, которая помимо вышеуказанной поправки содержит еще перечисление на водородную шкалу (см. следующую ниже таблицу).

Например, если при сравнении с выверенным (отнесенным к водородной шкале) нормальным термометром найдено, что интервалу температуры от 20,000° С до 25,000° С отвечают 4,904 градуса шкалы Вексмана так, что следовательно 1 градус равен по величине—1,019° С, то ко всем числам нижеследующей таблицы надо прибавить 0,019°, чтобы получить таблицу, отвечающую данному термометру Вексмана. Таким образом термометр Вексмана можно сделать пригодным для измерения малых температурных изменений при любых температурах при помощи одного только сравнения его с нормальным термометром. При этом предполагается, конечно, что термометр Вексмана калиброван согласно указаниям в главе 4.

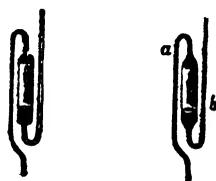


Рис. 270. Неправильная форма капилляра с расширением.
Рис. 271. Правильная форма капилляра с расширением.

Величина градуса в °С

В интервале температур	При нацело выступающей нити	При нацело погруженной нити
— 35 до 30	0,982	0,981
0 — 5	1,000	1,002
20 — 25	1,009	1,009
45 — 50	1,020	1,016
95 — 100	1,037	1,026
145 — 150	1,050	1,032
195 — 200	1,058	1,033
245 — 250	1,060	1,039

Приготовление растворов. Растворы готовятся по весу. Сначала тарируется пустой сосуд для замораживания с запасной пробкой на весах, которые показывают сотые доли грамма; лучше всего таким образом: его ставят в стакан, вливают туда растворитель до высоты примерно в 6 см,¹ снова закрывают и отвешивают с точностью до нескольких сантиграммов.² Для этой цели имеется несколько меток, которые указывают обычные количества наиболее употребительных растворителей.

Вещество вносится, если это твердое тело, в форме мелкого порошка, помещенного в длинную узкую пробирку так, что его можно всыпать непосредственно в жидкость без того, чтобы чтонибудь попало в боковую отводную трубку. Пробирка эта, предварительно взвешенная, взвешивается еще раз после опыта. Применение лепешек в том виде, как они употребляются при определении точки кипения, в большинстве случаев нецелесообразно, потому что они обычно очень медленно растворяются. Очень употребителен способ, при котором мелко раздробленное вещество растворяется с какой-нибудь летучей и нерастворяющей его жидкостью (например, соль со спиртом), и затем жидкости дают испариться; при этом образуются маленькие комочки, которые взвешиваются, не разваливаясь и, кроме того, быстро растворяются. Очень удобны также плетенки из частой

¹ Шарик термометра должен быть погружен нацело.

² Проще и с достаточной точностью отмеривать при помощи пипетки. В этом случае необходимо учитывать удельный вес жидкости (растворителя).

платиновой сетки с очень мелкими отверстиями для отвешивания и для внесения в сосуд порошкообразных веществ. Жидкости вводятся в изогнутых пипетках вида, показанного на рис. 272; вязкие жидкости — в сосудах с клапаном (рис. 273).

Количество отвешенного вещества должно быть рассчитано таким образом, чтобы получилось понижение, равное $0,2^\circ - 0,5^\circ$, что, в среднем, вызывается $0,2$ граммами вещества. Взвешивание должно производиться с точностью примерно до $\frac{1}{2}\%$.

Затравки. Многие жидкости могут быть сильно переохлаждены без того, чтобы наступило произвольное замерзание. В таких случаях так же, как и в тех, где желатель-но регулировать степень переохлаждения, очень выгодно вызывать замерзание искусственно, прикасаясь к переохлажденной жидкости небольшим количеством затвердевшего вещества. Для этой цели нужно

каплю растворителя заморозить в оттянутой стеклянной трубке. Так как капля жидкости легко отваливается от трубки, то лучше последнюю вытянуть в длинную нить и свернуть потом эту нить на маленьком пламени в неплотный клубок (рис. 274), или снабдить стеклянную трубочку снизу комочком стеклянной ваты. Стеклянная трубка укрепляется через пробку в пробирке, которая погружается в охлаждающую смесь. Для этой цели в крышке охлаждающей бани имеется соответствующее отверстие.

Чтобы вызвать замерзание в желательный момент, открывают пробку боковой трубки, вынимают мешалку из переохлажденной жидкости, приводят ее на один момент через эту боковую трубку в соприкосновение с затвердевшей каплей на стеклянной палочке и погружают затем мешалку обратно в жидкость. Выделяющийся лед, при помощи сильного перемешивания, приводят в мелкодробленное состояние.

В жидкостях, которые плавятся при комнатной температуре, надо эти операции проделывать очень быстро.

Микроспособ. В тех случаях, когда имеются лишь малые количества вещества, необходимо работать с уменьшенными приборами. В аппарате, изображенном на рис. 275, можно обойтись ¹ с $1,5$ мл раствора. Термометр у такого аппарата разделен на $0,02$ доли и имеет или неизменяющуюся шкалу или «метастатическое» приспособление. При этом, вследствие

¹ R. Burian и С. Drucker, Ztrblt. f. Physiologie 23, № 22 (1910). См. также Salge, Z. f. Kinderheilk. 1, 126 (1911); 34, 331 (1922), который ограничивается $0,5$ мл и употребляет при этом термозлемент.

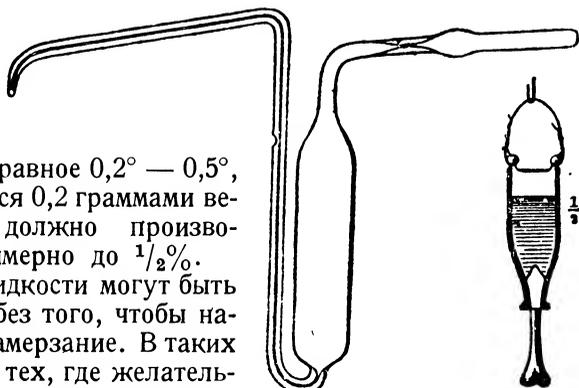


Рис. 272.

Пипетка для навесок жидкостей.



Рис. 273.

Сосудик с клапаном для вязких жидкостей.

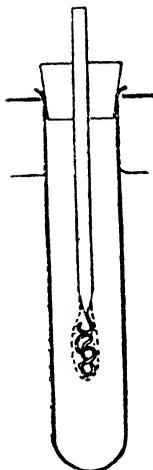


Рис. 274.

Стеклянная палочка с затравкой.

более сильного теплообмена, надо строго следить за тем, чтобы температура охладительной бани не была бы ниже точки замерзания больше чем на 2° .

Еще гораздо меньших количеств вещества требует способ, который основан на наблюдениях за явлением плавления.¹

В широком Weinhold'овском стакане охлаждают жидкость, служащую баней (водный раствор глицерина или раствор соли), при помощи широкого змеевика. По оси его помещен термометр Beckmann'a,

между ним и змеевиком движется механически приводимая в движение стеклянная мешалка в форме кольца. Испытуемое вещество находится в тонкостенной капиллярной трубочке, просветом примерно в 1 мм (трубочка для определения точки плавления), прикрепленной при помощи каучукового кольца к шартику термометра.

В начале опыта в трубочку помещают, стараясь не задеть за ее стенки, несколько кубических миллилитров чистого растворителя и затем погружают ее в сильную охлаждающую смесь, так что капелька сейчас же затвердевает; затем прикрепляют трубочку к термометру, выносят термометр в охлажденную ниже точки плавления баню и начинают перемешивать (примерно 1 подъем мешалки в секунду; когда температура дойдет до $0,2^{\circ}$ ниже точки плавления — второе медленнее). Точку плавления наблюдают при помощи лупы с большим фокусным расстоянием и маленькой лампочкой накалывания; точка плавления дает себя знать в тот момент, когда гладкая поверхность льда превращается в вогнутый мениск, или при большем диаметре — когда по краю образуется кольцо жидкости. Заметив показание термометра, определение это повторяют, при чем мешалку останавливают как раз вблизи раньше найденной точки. Температура остается некоторое время постоянной. После этого вызывают охлаждение примерно на $0,3^{\circ}$ ниже определяемой точки плавления раствора, которая в большинстве случаев приблизительно известна, и, оставив мешалку примерно на $0,1^{\circ}$ ниже этой точки, приливают слой раствора около 3 мм высотой прямо на лед.² При этом на стенках и на льду выступают кристаллики; плавление их можно снова наблюдать по поднятию температуры. При осторожной работе можно установить разницу с точностью приблизительно до $\pm 0,01^{\circ}$.

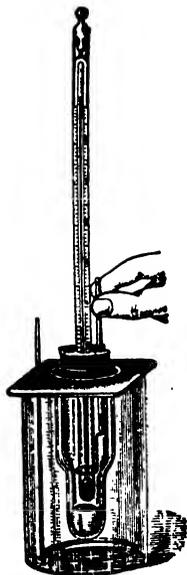


Рис. 275.

Прибор для малых количеств вещества.

¹ Drucker и E. Schreiner, Biol. Ctrblt. 33 (1913).

Уточненный способ, с применением термоэлемента и панцирного гальванометра, — см. W. Dieter, Arch. Augenheilk. 96, 179 (1915). Rast. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 1051, 3727 (1922) применил этот принцип к камфоре в качестве растворителя, так как ее большая постоянная депрессии (см. стр. 309) дает возможность работать с более грубыми термометрами и менее тщательной регулировкой температуры: $0,1^{\circ}$ отсчитывается хорошо — более точный отсчет производить бесцельно, так как воспроизведение температуры здесь затруднительнее, чем у воды. См. также F. A. Mason, рефер Chem. Ztrbl. 2938 1, (1926); H. Jögg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 1141 (1927).

² Трубочка пипетки предварительно перед выливанием раствора должна быть охлаждена в течение примерно 10 сек.

Модификация этого метода дана Rast'ом. ¹

Гигроскопические растворители, такие, как нитробензол, ледяная уксусная кислота и фенол, изменяют свою точку плавления в присутствии даже следов воды, которые попадают в них во время опыта. При малом молекулярном весе воды уже небольшие количества ее оказывают сравнительно большое влияние. Чтобы устранить это затруднение,

Бескманн дал следующее приспособление (рис. 276): мешалка вводится через широкую трубку, через которую в продолжение всего опыта пропускается сухой воздух, а влажный воздух удаляется через ту же трубку, окружающую стержень мешалки. В шариковом аппарате *F*, который насажен на эту трубку, находится несколько капель концентрированной серной кислоты;

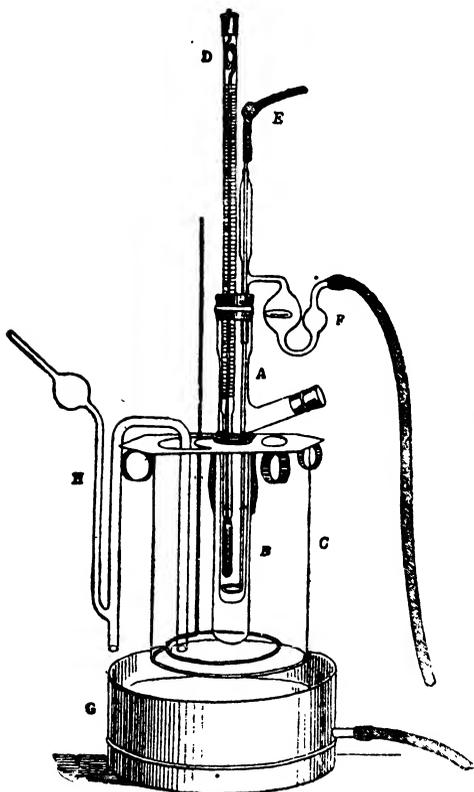


Рис. 276.

Аппарат с приспособлением для предохранения от влажности.



Рис. 277.

Ртутный затвор для мешалки.

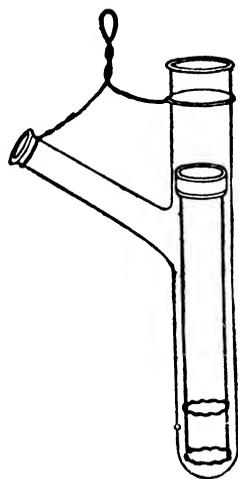


Рис. 278.

Электромагнитная мешалка.

разбрызгивание устраняется поперечным листочком, находящимся в большем шарике.

Воздух, предварительно высушенный пропусканием через сушильную колонку, насыщается при помощи водяного насоса. *E* — рукоятка из каучука, *H* — сифон для более удобного удаления жидкости, скопляющейся на дне; стекающая жидкость собирается в чашке *G*, в которую весь прибор помещен во время работы. Ток воздуха должен быть довольно медленным. Другой способ предохранения от влажности состоит в показанном на рис. 277—ртутном затворе. Для той же цели может служить наконечник и особая мешалка, приводимая в движение элек-

¹ Ber. d. D. Chem. Gesel. 55, 1051 (1922).

т р о м а г н и т о м (рис. 278), которая и для других случаев (в неводных растворах) представляет во многих отношениях большие удобства. Она состоит из тонкого железного кольца, которое нацело покрыто тонкой листовой платиной или эмалью и к которому на двух платиновых проволочках прикреплена собственно мешалка, тоже из платины или никкеля. Для периодического замыкания и размыкания тока (из батарей термолементов или из аккумулятора) в электромагните (рис. 279), полюса

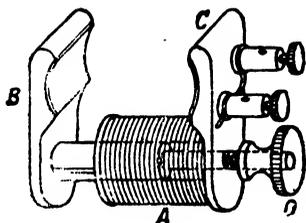


Рис. 279.
Электромагнит.

которого охватывают верхнюю часть сосуда для замораживания, — Вексмэнн предложил прерыватель, приводящийся в действие при помощи метронома Mälz'l'я. Более дешевым приспособлением являются обыкновенные стенные часы, маятник которых снизу снабжен платиновой проволокой, попеременно касающейся двух расположенных по сторонам платиновых контактов *p* (рис. 280); таким путем периодически замыкается ток аккумулятора *A* в электромагните *E*. Чтобы уменьшить искру, образующуюся при размыкании цепи, параллельно к месту перерыва цепи включается электролитический конденсатор *K* (описание конструкции которого имеется в главе об электропроводности). Электромагнит своими полюсами должен быть насажен на верхний край мешалки, находящейся в покое. ¹ Вполне пригодный в р а щ а ю щ и й с я п р е р ы в а т е л ь можно приготовить из любого игрушечного электрического мотора на два вольта, если насадить на его ось шайбу, снабженную контактным кольцом, и подводить ток при помощи скользящих пружин.

Для растворов, чувствительных к кислороду, употребляются вспомогательные приспособления, подобные тем, которыми пользуются при работе с гигроскопическими растворами (ср. напр. Helff). ²

Вычисление результатов опыта. Найденное понижение точки замерзания Δ при одном и том же растворителе пропорционально численному значению концентрации, т. е. отношению молей $n : (n + N)$, что в разведенных растворах соответствует $n : N$. Заменяв n и N отношением веса к молекулярному весу (стр. 293), получим при введении постоянной

$$M = E \frac{s}{\Delta L},$$

где M — молекулярный вес растворенного вещества, s — его вес в грам-

¹ Вексмэнн. Z. f. phys. Ch. 44, 161 (1904). Относительно других форм см. у Нантцсх'а, Z. f. phys. Ch. 61, 257 (1900); Oddo und Scandola, там же 62, 243 (1908); Lespieau, Bull. Soc. Ch. France (4), 3, 613 (1908). О других защитных приспособлениях (свиной пузырь) ср. V. Meyer und Auwers, Ber. Dtsch Chem. Ges. 21, 701 (1888).

² Z. f. physik. Ch. 12, 196 (1893); (фосфор, как растворитель).

мах, L — вес растворителя в килограммах и Δ — наблюдаемое понижение температуры; E — постоянная, которая зависит от природы растворителя (см. дальше).

Общая молярная концентрация раствора, т. е. число молей растворенного тела в 1000 г раствора (m), или соответственно число молей растворенного вещества в литре раствора (c), вычисляется приближенно по формуле

$$m = \frac{\Delta}{E}, \quad c = \varphi \cdot \frac{\Delta}{E},$$

где φ — удельный объем растворителя. Осмотическое давление P растворенного вещества при абсолютной температуре вычисляется в атмосферах из уравнения:

$$P = 0,082 \, cT.$$

Если растворенное вещество частично диссоциирует на k составных частей, степень диссоциации a получается из формулы

$$a = \frac{M_{\text{теор.}} - M_{\text{найд.}}}{M_{\text{найд.}}(k-1)} = \frac{\Delta_{\text{найд.}} - \Delta_{\text{теор.}}}{\Delta_{\text{теор.}}(k-1)},$$

где $M_{\text{теор.}}$ — молекулярный вес, выведенный из химической формулы. Если растворенное вещество частично r раз полимеризовано, то полимеризованная часть равна

$$\beta = \frac{r}{r-1} \cdot \frac{M_{\text{найд.}} - M_{\text{теор.}}}{M_{\text{найд.}}} = \frac{r}{r-1} \cdot \frac{\Delta_{\text{теор.}} - \Delta_{\text{найд.}}}{\Delta_{\text{теор.}}},$$

Вода, алифатические соединения, содержащие кислород, в частности гидроксильные и карбоксильные группы, имеют в качестве растворителей большую «диссоциирующую силу», чем углеводороды, но в свою очередь имеют тенденцию образовывать полимерные вещества, если сами растворены в углеводородах (Beckmann).

В следующей таблице сопоставлены значения E и температуры плавления t целого ряда наиболее употребительных растворителей.

	E	t°
Вода	1,860	0
Бензол	5,13	5,493 ¹
Нафталин	6,9	80,1
Фенантрен	12,0	96,3
Фенол	7,3 — 7,8	42
Ледян. уксусн. кисл.	3,9	16,67
Нитробензол	6,89 ²	5,67 ³
р.-Толуидин	5,2	42
Уретан	5,1	49
Этиленбромид	12,5	9,98 ⁴
Формаид	3,90	1,82 ⁵
Камфора	40	174

¹ Richards, J. Am. Ch. Soc. 41, 2024 (1919). В вакууме на 0,003° выше, чем в воздухе; насыщенный водой — на 0,095° ниже.

² Roberts и Bury. По Beckmann'у и Lockemann — абсолютно сухой 8,0 — 8,4. Z. f. phys. Ch. 60, 397 (1907);

³ Moles, Z. f. phys. Ch. 80, 534 (1912); Roberts и Bury, J. Chem. Soc. London 123, 2037 (1923); Brown и Bury, там же 125, 2219; Sidgwick и Ewbank, там же 125, 2268 (1924).

⁴ Moles, l. c.

⁵ Walden, Z. f. phys. Ch. 46, 145 (1903); Z. anor. Ch. 74, 310 (1912). Даль-

Постоянная $E = \frac{2T^2}{W}$, где T — абсолютная температура плавления, W — теплота плавления растворителя, так что понижение точки замерзания, которое вызывается веществом с известным молекулярным весом, может быть использовано для определения теплоты плавления растворителя (ср. глава 13). Ледяная уксусная кислота должна быть совершенно сухой, фенол — бесцветным. Нужно употреблять только совершенно свободный от тиофена «бензол для определений молекулярного веса».

Точность определения молекулярных весов по вышеприведенному методу ¹ равняется в среднем 3%. Соответственно с этим точность, с которой нужно устанавливать величины s , Δ и L , должна достигать 1%. Если учесть изменение концентрации, вызываемое выделением льда, то ошибка, особенно при работе с водными растворами электролитов, легко может быть сведена к 1%.

Такую поправку легко вычислить. Если c — теплоемкость, жидкости, λ — теплота затвердевания при расчете на один грамм и ϑ — переохлаждение в градусах Цельсия, то часть r раствора, которая затвердевает при устранении переохлаждения, равна

$$r = \frac{c}{\lambda} \cdot \vartheta.$$

Для воды $c = 1$, $\lambda = 79,67$; на каждый градус переохлаждения, остающийся раствор концентрируется, следовательно, на $\frac{1}{80} = 1,25\%$, и вместо прежней величины p надо считать

$$p \left(1 + \frac{c}{\lambda} \vartheta \right).$$

Для этиленбромида, уксусной кислоты, бензола, нафталина $\frac{c}{\lambda}$ достигает, в круглых цифрах, 1,1‰; для нитробензола — 1,6‰, для фенола — 2‰, для p -толуидина — 1‰.

Вымораживание твердых растворов. Обыкновенно вымораживается чистый растворитель. Если затвердевший растворитель и растворяет прибавленное вещество, то при затвердевании выделяется твердый раствор, содержание которого увеличивается с концентрацией жидкого раствора. Молекулярный вес оказывается тогда слишком большим, и в простые формулы для вычисления молекулярных весов должны быть введены соответственные поправки. ² Формула $\Delta = Et$ в этом случае заменя-

нейшие данные см. также у Landolt - Börnstein, Таблицы, 5-е издание (1923). Бензол, насыщенный водой (ср. прим. 1, стр. 309), показывает точку замерзания на 0,1° ниже. Он растворяет, подобно другим органическим растворителям, довольно большое количество воздуха. Насыщенный, например, азотом, замерзает примерно на 0,2° ниже. Растворители, содержащие воду (нитробензол, формамид, бромистый этилен, уксусная кислота) дают неверные результаты. Теоретическое объяснение этих случаев (их можно рассматривать как нечистые растворители — смеси) см. у Drucker'a в руководстве по физике Geiger-Scheel — Handbuch d. Physik, Bd. X, стр. 453 и 456. Экспериментальные данные см. Moles и Gomez, Z. phys. Ch. 40, 531 (1912); Winter, там же 60, 563 (1907); Scheuer, там же 72, 512 (1910); Walden, Z. anorg. Chemie 74, 310 (1912).

¹ О точных измерениях см. стр. 311 и сл.

² Подробности, между прочим, у Beokmann'a Z. phys. Ch. 22, 609 (1897); Rothmund, там же 24, 705 (1897); de-Kock, там же 48, 129 (1904).

ется формулой $\Delta = E(m_1 - m_2)$, где m_1 относится к жидкому, а m_2 — к твердому раствору.

Точки замерзания и понижение точек замерзания очень концентрированных растворов определяются по Rolff'у¹ лучше всего таким образом, что, как и при определениях растворимости, устанавливается состав раствора, который при данной температуре находится в равновесии со льдом. Требуемые постоянные температуры получаются при помощи криогидратов.

Вычисление «молярных весов» при определениях такого рода в высококонцентрированных растворах имеет лишь относительное значение, потому что, как известно, пропорциональность между молярной концентрацией и осмотическим давлением существует лишь в разведенных растворах. При вычислениях осмотического давления в концентрированных растворах по точке замерзания необходимо учитывать выделяющуюся теплоту разведения. Точные формулы см. у Rolff (l. c.), где имеются литературные указания на относящиеся сюда теоретические работы Ewan'a, Dieterici, Nernst'a.

Определения точки замерзания в смесях растворителей. Те же соображения следует высказать и об определении молекулярного веса в таких смесях растворителей, в которых только один компонент вымораживается, напр. в водно-спиртовых смесях. В таких случаях можно определять эмпирически постоянно формулы при помощи «стандартного» вещества, однако и этот способ теоретически должно считать сомнительным.²

Низкие температуры.³ В качестве охлаждающей бани лучше всего употреблять Weinhold'овский или Dewar'овский сосуд (ср. стр. 107); его наполняют каким-нибудь незамерзающим веществом — спиртом, петролейным эфиром, толуолом — и охлаждают при помощи змеевика. Для измерения температуры лучше всего пользоваться электрическим термометром сопротивления или термоэлектрическим столбиком (ср. главу 19); рекомендуется работать в закрытом сосуде и с электрической мешалкой (стр. 308).

Высокие температуры. Выше 200° часто пользуются электрическими печами, в качестве бань для нагревания (ср. стр. 116); температуру измеряют тоже электрическим путем.⁴

Так как E , в случае, если теплота плавления не велика, растет пропорционально квадрату температуры, то эффекты при равных молярных концентрациях значительно больше, чем при обыкновенных растворителях. Это преимущество становится однако не существенным, в виду меньшего постоянства температуры и большей чувствительности к загрязнениям.⁵

¹ Z. physikal. Chem. 18, 572 (1895).

² Ср. напр. A b e g g. Z. f. phys. Ch. 15, 256 (1894); см. примеч. 5, стр. 309.

³ B e c k m a n n и W a e n t i g, Z. f. anorg. Ch. 67, 22 (1910); 74; 302 (1911).

⁴ Ср., напр., M o r g a n и B e n s o n, Z. f. anorg. Ch. 55, 261 (1907); M o r g a n и O w e n, там же 56, 168 (1908); F o o t e и L e v i, Am. chem. J. 37, 494 (1907); S t e r n, Z. f. phys. Ch. 65, 667 (1907); F. M. J a e g e r, Physikochemische Messungen bei höheren Temperaturen. M a t t h e w s, J. Am. chem. Soc. 39, 1125 (1917).

⁵ Что замечается уже при обыкновенных температурах. В случае воды легко можно работать с точностью до 0,001°. Бензол, у которого в три раза большая постоянная депрессии, отнюдь не обеспечивает втрое большую точность, а гораздо меньшую. Еще меньшая точность достигается работой с камфорой ($E = 40$).

Точный способ. ¹ Вышеописанный метод выработан главным образом с расчетом на лабораторную практику, для которой самым существенным является употребление по возможности малых количеств вещества при умеренной точности результатов, так как при этом во многих случаях вопрос идет лишь о выборе между различными кратными эмпирического молекулярного веса. Если желательна большая точность, ² какая требуется, например, для теоретических выводов, особенно в разведенных водных растворах, то необходимо принимать во внимание два источника ошибок, именно — теплообмен с окружающей средой и изменение концентрации, которое вызывается вымораживанием растворителя (ср. стр. 309).

Первый источник ошибок уничтожается по Raoult'ю лучше всего следующим путем: температура охладительной бани выбирается такой, чтобы «температура сходимости» и температура замерзания совпадали бы между собой. Под «температурой сходимости» разумеется та температура, которую приняло бы содержимое сосуда для замерзания при данной охладительной бане и при данной скорости размешивания, не замерзая.

Температура сходимости в данном приборе зависит в первую очередь от температуры бани для охлаждения таким образом, что разница между обеими температурами приблизительно постоянна. В приборе Beckmann'a обыкновенных размеров температура сходимости лежит, например, — при температурах близких к 0° и при скорости перемешивания равной примерно 1 ходу в секунду, — приблизительно на 0,3° выше температуры бани. Скорость охлаждения достигает тогда примерно 0,06° в минуту для разницы в 1°.

Между наблюдаемой температурой замерзания B , истинной температурой замерзания W и температурой сходимости K имеется следующее соотношение:

$$W - B = (A - B - K),$$

где A — константа, показывающая, во сколько раз изменяется наблюдаемая точка замерзания при изменении температуры сходимости в 1°. Для водных растворов солей постоянная прибора Beckmann'a приблизительно равна 0,0005° на градус. На рис. 281 графически показана зависимость между W , B и K , и температурой бани (Bd). Из формулы и рисунка следует, что наблюдаемая температура замерзания идентична с истинной, если наблюдаемая температура замерзания совпадает с температурой сходимости. Поправка тогда отпадает.

Приборы для точных измерений, которые даны были Abegg'ом, Raoult'ем, Wildermann'ом, Loomis, Ponsot, Hausrath'ом, Roth'ом, Jahn и

¹ Nernst и Abegg, Z. f. phys. Ch. 15, 681 (1894); Raoult, там же 27, 617 (1898); Abegg, там же 20, 207 (1896); Wildermann, там же 19, 63 (1896); 46, 51 (1903); Loomis, Wied. Ann. 51, 500 (1894); 60, 527 (1897); Z. f. phys. Ch. 32, 599 (1900); W. A. Roth, Z. f. phys. Ch. 79, 602 (1912); Flügel, там же 79, 585 (1912); Hausrath, Ann. d. Phys. (4) 9, 546 (1902); H. Jahn, Z. f. phys. Ch. 50, 139 (1905); 59, 35 (1907); Bedford, Proc. Roy. Soc. 83A, 459 (1910); Harkins, Hall и Roberts, J. Am. Chem. Soc. 38, 2643, 2674 (1916); Adams, там же 37, 481 (1915); Rodebush, там же 40, 1204 (1918); Novorka и Rodebush, там же 47, 1614 (1925); Randall и Vanselow, там же 46, 2418 (1924); 49, 647 (1927); Abel, Redlich и v. Lengyel, Z. physikal. Ch. 132, 189 (1928).

² Или скорость затвердевания раствора очень мала.

другими, (ср. стр. 312, прим. 1), более или менее широко предусматривают все эти соображения. Тем не менее приборы эти имеют тот недостаток, что при желании получить при пользовании ими хорошие результаты требуется практически постоянно проверять их, потому что даже малые различия в методе работы и в форме аппарата оказывают значительное влияние на температуру сходимости, установку термометра и т. д. При работе с этими тонкими инструментами у одного исследователя могут получиться великолепно совпадающие между собой в целой серии опытов результаты, между тем другой экспериментатор получает совершенно иные результаты, тоже между собой хорошо совпадающие. В каждом случае при работе по одному из этих методов рекомендуется эмпирически выверить аппарат. Для этой цели просто измеряют растворы, для которых различными авторами найдены совпадающие с теорией данные. Лучшее всего в случае воды за нормальный объект такого рода брать мочевины. Найденная таким способом постоянная депрессии кладется в основу всех дальнейших вычислений опытных результатов, независимо от того, совпадает ли она с теоретически вычисленной. При таком способе не только получаются хорошие результаты, но и выдвигается определение отдельных поправок на различные части аппарата и на различные способы работы.

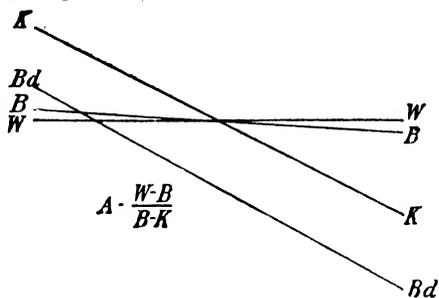


Рис. 281.

Кривая температуры сходимости.

Разумеется, при этом необходимо по возможности работать всегда одним и тем же способом.

Аналитический способ. Более удачным и при тщательной работе одинаково точным является метод, рекомендованный Walker'ом и Robertson'ом, ¹ а также Richards'ом. ²

Dewar'овский сосуд (или, за неимением такового, в обыкновенный стакан, снабженный каким-нибудь приспособлением для сохранения тепла) вводят скобленный или расколотый чистый лед, прибавляют охлажденный почти до точки замерзания раствор, хорошо перемешивают обе части и опускают термометр, вставленный в крышку стакана. Предварительно таким же способом исследуют чистую воду. Во время установки термометра, вызываемой легким постукиванием его, можно производить перемешивание, но только периодически, время от времени и не так продолжительно, как обычно; кроме того, мешалка не должна быть металлической. После отсчета температуры для анализа берется некоторое количество раствора, находящегося вокруг шарика термометра. Способ, при помощи которого это делается, тоже должен быть эмпирически проверен (см. выше). Еще удобнее частично заморозить самый раствор при перемешивании в соответственном сосуде, а затем мелкий лед с остатком жидкости вылить в Dewar'овский сосуд.

¹ Рефер. Z. phys. Ch. 47, 373 (1904).

² Z. phys. Ch. 44, 563 (1903); ср. также P r y t z, Ann. d. Phys. (4) 7, 882 (1902); R o l o f f, Z. phys. Ch. 18, 572 (1895); D r u c k e r, Z. phys. Ch. 96, 381 (1920).

Преимущество этого способа, являющегося почти идентичным с тем, которым в прежнее время пользовался Rüdorff и другие экспериментаторы, состоит в том, что при этом последнем уменьшается теплообмен с окружающей средой, устраняется возникающая при перемешивании теплота и используется регулирующее действие больших количеств льда; при помощи больших количеств льда имеющиеся уже или возникающие тепловые эффекты компенсируются, разумеется, гораздо скорее, чем при помощи малых количеств, какими в большинстве случаев пользуются при других методах. Так как точные измерения всегда требуют последующих анализов, то нет никаких оснований работать с малым количеством льда.

При всех обстоятельствах выгоднее работать дифференциальным методом (ср. вышеуказанные работы Hausrath'a, Jahn'a и особенно Hall'a и Harkins'a), при котором раствор и чистый растворитель помещают в одинаковые охлаждаемые муфты. Температура при этом измеряется при помощи термобатареи (ср. главу 19), места спая которой находятся попеременно в обеих жидкостях. Благодаря такому методу многие поправки отпадают. Bedford¹ пользовался при своих очень точных измерениях двумя электрическими термометрами сопротивления.

Точность, с которой могут быть при этом измеряемы понижения температуры замерзания с учетом всех источников ошибок и с получением совпадающих результатов, достигает при ртутных термометрах $0,001^{\circ}$ — $0,0005^{\circ}$. Поэтому все основные величины должны быть известны с соответственной степенью точности. Если понижение, например, равняется $0,1^{\circ}$, то величина градуса деления, так же как и концентрация раствора, должны быть известны с точностью до $0,1\%$. Электрические термометры позволяют точно определять различия температур до 10^{-6} градуса.

Методы кипения. Второй способ определения молекулярных весов основан на том положении, что упругость пара растворителя при растворении в нем каких либо веществ понижается пропорционально их содержанию и при том для молярных количеств различных веществ — на одинаковую величину. В связи с трудностями, с какими сопряжено определение упругости пара по статическому методу, особенно в растворах, до сих пор не выработано ни одного более или менее удобного и надежного статического метода для данной цели. Beckmann'у² мы обязаны динамическим методом, основанным на измерениях повышения точки кипения.

Обе новые формы аппарата Beckmann'a существенно отличаются друг от друга только теплоизоляцией от окружающей среды. В остальном все приспособления, которые будут описаны ниже, могут быть использованы в обоих приборах.

1) Аппарат с воздушной муфтой (рис. 282) служит преимущественно для не очень высоко кипящих жидкостей (примерно до 60°). Сосуд для кипения *A* имеет форму пробирки с одним или двумя боковыми отводами. Воздушная муфта состоит из одного или двух концентрических, с обеих сторон открытых стеклянных цилиндров (*G*), которые стоят на асбестовой пластинке *L* и сверху прикрываются слюдяной или асбестовой пластин-

¹ Proc. Roy. Soc. A 83, 459 (1910).

² Z. phys. Ch. 4, 593; 8, 223; 15, 661; 18, 492; 21, 245; 40, 129 (1902) и след. тома до 79, 865 (1917).

кой *S*. Отверстие нижней асбестовой пластинки *L* защищено проволочной сеткой *D*₁, чтобы уберечь нижнюю часть сосуда для кипячения от непосредственного действия пламени. Чтобы избежать воздушных течений, полезно, смочив асбестовые пластины *S* и *L*, надавить их на стеклянный цилиндр с тем, чтобы на них образовались кольцеобразные углубления. Та же цель достигается при помощи наклеенных асбестовых колец. Полезно также отверстие в пластинках *L* и *S*, в которое вставляется сосуд для кипячения, плотно заложить асбестовой ватой или уплотнить при помощи навернутых полос асбестовой бумаги.¹

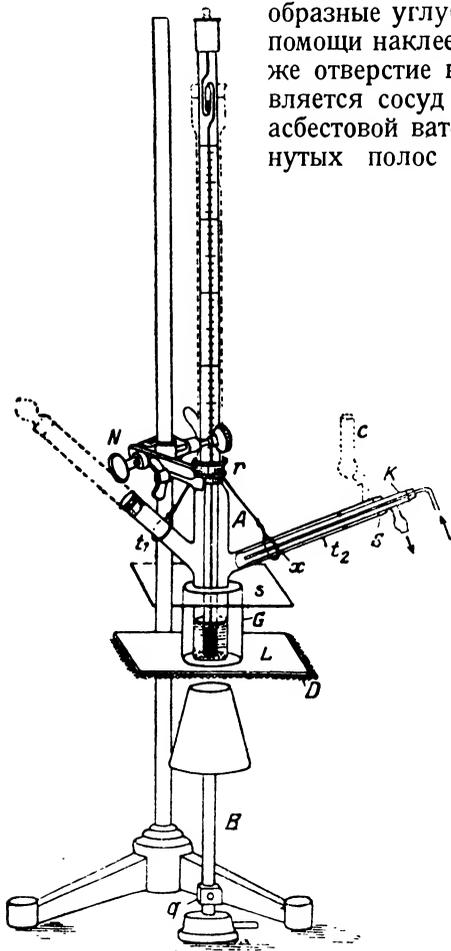


Рис. 282.

Аппарат с воздушной муфтой.

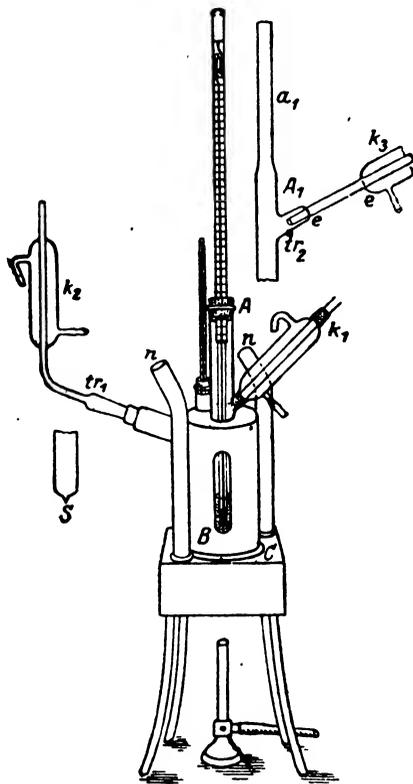


Рис. 283.

Аппарат с паровой муфтой.

2) Аппарат Вексмана с фарфоровой паровой муфтой показан на рис. 283. Муфта наполняется слоем растворителя высотой в несколько сантиметров; туда же прибавляется немного бус или кусочков стеатита, чтобы облегчить кипение. Муфта помещается в нагревательной коробке *C* из асбеста, снабженной большим числом асбестовых колец и проволочных

¹ Об особом термометре для данной цели см. A. W. Menzies, J., Am.Chem. Soc. 43, 2309, 2314 (1921).

сенок, которые могут по мере надобности подводить большое количество тепла то к сосуду для кипячения *A*, то к паровой муфте. Чтобы устранить воздушные течения по длине сосуда для кипячения, сосуд этот обернут полосой из асбестовой бумаги, но так, чтобы он мог входить без трения в пустое пространство паровой муфты. Для того, чтобы можно было контролировать кипение, муфта пронизана горизонтальными трубками, с приклеенными к ним слюдяными пластинками (рис. 284). Вместо фарфоровых муфт гораздо употребительнее более дешевые и прозрачные, правда легко бьющиеся, стеклянные муфты.

3) На ряду с этими следует указать еще и на прибор для кипячения с электрическим нагреванием (Bigelow). Для удержания тепла служит муфта из ваты или лучше Weinhold-Dewar'овский вакуумный сосуд. На рис. 285 *a*, — вакуумная муфта, *b* — сосуд для кипячения, *c* — нагревательная проволока из платины, *d* — вата или асбестовые волокна, которые устраняют воздушные течения. Впоследствии Beckmann стал вплавлять нагревательную стеклянную спираль в стеклянное дно сосуда.¹ Применяя переменный ток высокой частоты, можно работать также и с растворами электролитов.² Ср. также Knecht и Bates.³

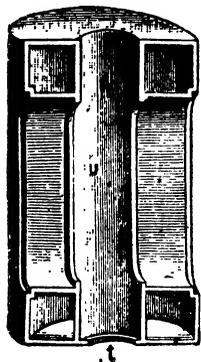


Рис. 284.

Паровая муфта.
(Вертикальный
разрез).

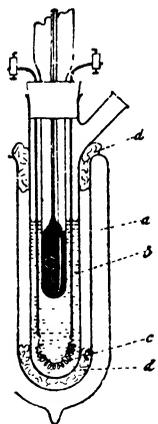


Рис. 285.

Сосуд для кипячения с электрическим нагревом.

Обращаться с термометром при этом нужно совершенно так же, как и при методе замораживания, следует только принять во внимание, что необходимо иметь несколько градусов в запасе наверху. Избыток ртути поэтому удаляется при температуре, которая лежит на 5° — 6° выше точки кипения чистого растворителя. Правильное кипение является самым важным условием при производстве опыта; заслуга Beckmann'a в данном случае состоит главным образом в том, что он научил определять точки кипения, применяя различные облегчающие кипение наполнители и при погруженном термометре. Самое главное по этому вопросу приведено уже на стр. 221. В более старых аппаратах Beckmann пользовался в качестве облегчающего кипение приспособления толстой платиновой проволокой, впаянной в дно сосуда для кипения. Место впаи защищено снаружи приклеенным кусочком асбестовой бумаги.⁴ В этом случае в качестве наполнителя употребляется слой очищенных бус, (для тарирования) высотой в 4—5 см. В настоящее время применяются в качестве веществ,

кипения чистого растворителя. Правильное кипение является самым важным условием при производстве опыта; заслуга Beckmann'a в данном случае состоит главным образом в том, что он научил определять точки кипения, применяя различные облегчающие кипение наполнители и при погруженном термометре. Самое главное по этому вопросу приведено уже на стр. 221. В более старых аппаратах Beckmann пользовался в качестве облегчающего кипение приспособления толстой платиновой проволокой, впаянной в дно сосуда для кипения. Место впаи защищено снаружи приклеенным кусочком асбестовой бумаги.⁴ В этом случае в качестве наполнителя употребляется слой очищенных бус, (для тарирования) высотой в 4—5 см. В настоящее время применяются в качестве веществ,

¹ Z. phys. Ch. 63, 187 (1908).

² Z. phys. Ch. 78, 177 (1912).

³ J. chem. Soc., London 101, 1189 (1912).

⁴ При частом употреблении целесообразно и внутри сосуда место впаи защищать при помощи стеклянной или асбестовой ваты от царапин, причиняемых наполнителем.

облегчающих кипение (если раствор это переносит),¹ фарфоровые или стеклянные шарики, или также описанные на стр. 225 платиновые тетраэдры. Около 20 — 30 таких тетраэдров достаточно, чтобы устранить перегрев. Сосуд для кипячения может быть тогда соответственно короче. При электрическом кипячении вообще не требуются вещества, облегчающие кипение, однако, при особых условиях, например, в опытах, проводимых под сильно уменьшенным или переменным давлением, затем при длительных опытах они могут оказать серьезные услуги. Кипение должно быть непрерывным, сильным, почти бурным, потому что в противном случае благодаря отсутствию перемешивания температура определяется недостаточно точно. Наполнители не должны касаться шарика термометра. Высота пламени так же, как и количество наполнителя регулируется до тех пор, пока маленькое изменение высоты пламени или прибавление наполнителя не будет вызывать каких-либо заметных изменений точки кипения.¹

Чистота растворителя является существенно необходимым условием для установки постоянства температуры кипения. Так, например, эфир, содержащий воду, показывает медленно поднимающуюся точку кипения, потому что стационарное состояние, отвечающее определенному отношению концентрации эфира к воде в парах и жидкости, устанавливается очень медленно. Работа быстро и, смотря по надобности, учитывая длительные подъемы температуры, можно и при загрязненных или постепенно разлагающихся растворителях получить приемлемые результаты.²

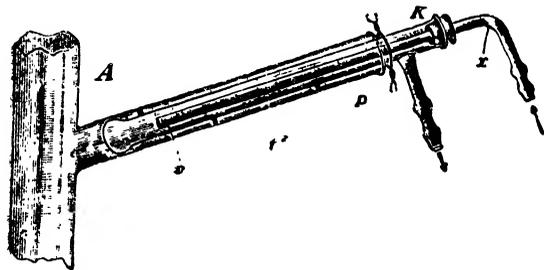


Рис. 287.
Внутренний холодильник.

удается температуру установить в течение примерно 10 минут, при прибавлении вещества через каждые 5 минут. При отсчете надо удовлетвориться точностью приблизительно до $0,005^\circ$, что при повышении точки кипения на $0,2^\circ$ все-таки еще меньше средней ошибки опыта при обыкновенном определении молекулярного веса (3 — 6%). При очень точных измерениях необходимо все части сосуда для кипячения, выступающие из

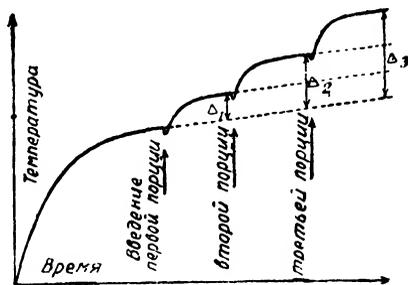


Рис. 286.
Кривая подъема температуры.

¹ В е с к м а н н, Z. phys. Ch. 21, 248 (1896).

² В е с к м а н н, там же 21, 251 (1896).

предохранительной муфты, тщательно уберечь от воздушных токов. Само собой понятно, что и нагревающее пламя тоже должно быть защищено от воздействий воздуха.

Постоянство показаний термометра в значительной мере зависит, особенно при малых количествах жидкости, от х о л о д и л ь н и к а. ¹

При обыкновенных Liebig'овских холодильниках чувствительный термометр, по мере стекания конденсирующейся жидкости, испытывает колебания каждый раз, когда холодные капли попадают в жидкость. Это периодическое стекание может превратиться в непрерывное, если подобрать подходящий внутренний холодильник (рис. 287).

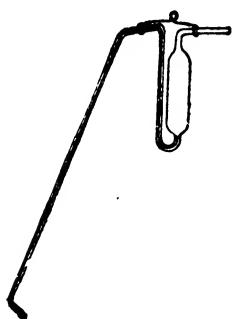


Рис. 288.

Пипетка для взвешивания.

Нижний конец внутреннего холодильника для этой цели делают плоским и снабжают его приводными отрезками; холодильник укрепляется, или, соответственно, подвешивается так, что его нижний конец соприкасается с внутренней стенкой трубки. Вещество в этом случае вводится или при вынудом холодильнике, или, что еще лучше, через особую боковую трубку, в то время как при обыкновенных холодильниках вещество вводится через трубку холодильника. ²

Что касается способов внесения вещества в прибор, то сюда относится, с соответственными изменениями, все, что сказано на стр. 304, остается только еще упомянуть, что пипетки для жидкости целесообразно снабжать длинным концом (рис. 288), при помощи которого они могут пройти через весь холодильник. При методе кипячения очень удобно вносить твердые вещества в форме лепешек. Употребление пресса для получения лепешек понятно без дальнейших пояснений из рис. 289. Первая или первые лепешки выбрасываются, потому что они большею частью загрязнены. Инструмент должен быть всегда сейчас же по употреблении вычищен и должен сохраняться в разобранном виде в эксикаторе. При этом с ним нельзя без перерыва работать, потому что штампующая часть может погнуться.

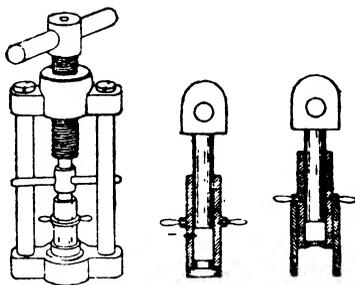


Рис. 289.

Пресс для изготовления лепешек.

Для закрывания приборов для кипячения могут в большинстве случаев служить хорошо высушенные корковые пробки, ради предосторожности их следует предварительно мацерировать в соответственном растворителе. Если пары жидкости не доходят до пробки, то можно употреблять и каучуковую пробку; этого можно между прочим достигнуть удлинением трубок (рис. 283 стр. 3.5 — пунктирные линии), или при помощи приспособлений, описанных на стр. 225.

¹ При пользовании растворителями, которые при комнатной температуре являются твердыми (например, нафталин), через муфту холодильника надо пропускать воду, нагретую выше точки плавления.

² Другие усовершенствования такого рода см. у S m i t s, Z. phys. Ch. 38, 387 (1901).

Вычисление результатов опыта производится по формуле, совершенно аналогичной той, которая применялась при понижении точки замерзания. Если Δ — повышение точки кипения, s — количество вещества, L — количество растворителя и M — искомый молярный вес вещества, то

$$M = E \cdot \frac{s}{\Delta L}.$$

Постоянная E имеет следующие значения: ¹

E	Точка кип. в °C	E	Точка кип. в °C
Этиловый эфир . . . 2,10	35	Ацетон 1,76	50
Бензол 2,70	80	Вода 0,519	100
Хлороформ 3,9	61	Этиленбромид . . . 6,43	132
Сероуглерод . . . 2,40	46	Анилин 3,22	182
Уксусная кислота . 3,00	118	Фенол 3,04	132
Этиловый спирт . . 1,17	78	Нитробензол . . . 5,02	207
Этилацетат 2,70	75		

Величины эти несколько меняются с давлением; они годны для средних показаний барометра.

Изменение барометрического давления во время опыта может помешать проведению опыта (стр. 227). Если B обозначает среднее барометрическое давление, а dB — прирост показания барометра при определении точки кипения раствора сравнительно с показанием барометра при определении точки кипения чистого растворителя, m — молекулярный вес растворителя в парообразном состоянии, то формула с поправкой в этом случае такова:

$$M = E \frac{s}{L \left(\Delta - 1000 \frac{dB}{B} \cdot \frac{E}{m} \right)}.$$

Если в течение всего опыта заставить кипеть ² во втором приборе растворитель, то можно освободиться от влияния барометрических колебаний.

L также требует поправки: в виду того, что часть растворителя во время кипения частью в виде пара, частью в виде стекающей жидкости задерживается в холодильнике, раствор в сосуде кипения оказывается более концентрированным, чем непосредственно после взвешивания. Поэтому при вычислении требуется вводить поправку примерно в 0,2 г, для воды — 0,35 г от веса растворителя. Для контроля полезно раствор после окончания опыта взвесить, чтобы установить большую, если таковая окажется, потерю путем испарения.

Применяя маностат (ср. стр. 227) можно также производить измерения и при ином давлении, чем атмосферное. Подробности имеются в цитированных сообщениях Drucker'а, Вектманн'а и друг. Постоянные E могут быть вычислены из кривых упругости пара, или из измеренных теплот испарения, или же могут быть установлены эмпирически. Этими

¹ Дальнейшие данные см. Landolt - B ö r n s t e i n, Физико-химические таблицы, 5 изд. (1923).

² Ср. S m i t s, Z. phys. Ch. 39, 387 (1901); также R. M e y e r и D e s a m a r i, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 2809 (1909); В e c k m a n n, Z. phys. Ch. 78, 734 (1912).

способами пользуются в тех случаях, когда растворяемое вещество не выдерживает нормальной температуры кипения растворителя.

Общая молярная концентрация раствора, так же, как и осмотическое давление, могут быть вычислены при помощи формул, совершенно аналогичных тем, которые приведены на стр. 309.

Эбуллиоскопия с протекающим раствором. У некоторых растворов и, в особенности, у чистых растворителей трудно избежать «толчков», даже применяя описанные выше предосторожности. Cottrell ¹ поэтому видоизменил прибор Вексмана так, что термометр не погружен в жидкость, а висит несколько выше и омывается струей кипящей жидкости. Его прибор изменен другими экспериментаторами ² частью для работы с небольшими количествами, частью — для работы повышенным давлением. Простая и удобная форма прибора ³ изображена на рис. 290.

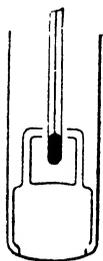


Рис. 290.
Установка для кипячения (с протекающим раствором).

В кипятильник вставлен изготовленный лучше всего из стекла вкладыш, открытый снизу (стеклянные ножки), который, если нужно, немного утяжеляется. В верхнюю часть его впаяны две трубки, загнутые внутрь и расположенные над уровнем жидкости; между загнутыми концами их находится резервуар термометра. Кипящая жидкость периодически выталкивается через эти отростки на термометр, при чем происходит предварительное выравнивание температуры перегретой жидкости во время прохождения по отросткам. Шарик термометра должен быть погружен настолько, чтобы он был защищен от теплопотерь паровой или воздушной рубашкой. Это приспособление совершенно устраняет также конденсацию холодной жидкости на термометре.

Эбуллиоскопия с малыми количествами вещества. Для тех случаев, когда имеется в распоряжении очень мало вещества, предназначенного для растворения, Pregl ⁴ сконструировал прибор Вексмана, в малых размерах который требует всего 1,5 мл раствора. Эта конструкция требует очень точного сохранения определенных условий работы.

Смешанные растворители. Метод, основанный на кипении, может быть применен в некоторых случаях к смесям летучих растворителей.

Постоянная E зависит, конечно, от отношения, в каком смешаны растворители, и если оба растворителя дают нормальные пары, и теплота смешения равна 0, то постоянная эта принимает величину, определяемую из линейного правила смешения.

$$E = \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 q + E_2 (1 - q)}$$

где E_1 и E_2 — обозначают постоянные компонентов при одинаковых

¹ J. Am. Chem. Soc. 41, 721, 1919.

² Washburn и Read, J. Am. Chem. Soc. 41, 729 (1919); Spencer, J. Am. Chem. Soc. 43, 301 (1921); Swietoslawski и Romer, Bl. Soc. chim. France (4) 35, 542 (1924); 41, 717 (1927); Z. physikal. Ch. 130, 286 (1927); C. r. 188, 256, 392 (1929); Rieche, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 2181 (1926); E. Sucharda и B. Bobranski, реф. Chem. Ztrblt. 1927, 11, 719; H. Rupe и H. N. Wassiljeff, Helv. Chim. Acta, 11, 713 (1928).

³ F. R u s c h, Ann. Physik (4) 85, 647 (1928); см. также A. W. Menzies, J. Am. Chem. Soc. 43, 2314 (1921).

⁴ Описание см. в Abderhaldens Hand. d. biologischen Arbeitsmethoden. Abt. III, Teil A, Heft 4.

температурах, q — весовую долю первой составной части смеси. Это можно выразить еще следующим образом.

$$E = \frac{RT^2}{w},$$

где w определяется через отдельные теплоты испарения по формуле: ¹

$$w = w_1 q + (1 - q) w_2.$$

Независимо от вышеуказанной оговорки, необходимо еще, чтобы растворенное вещество не изменяло отношения парциальных давлений. ²

Растворы летучих веществ. Приведенные на стр. 32) формулы, по которым вычисляется повышение точек кипения, предполагают, что растворенное вещество не летуче. Если же изучаемое вещество имеет некоторую заметную упругость пара, то вычисление так же, как и при одновременном вымерзании твердых растворов, надо вести иначе (стр. 30). Тогда ³ на место общего давления (обыкновенно атмосферное давление) выступает парциальное давление растворителя, которое должно быть установлено отдельными опытами, а вместо концентрации растворенного вещества — принимается концентрация, уменьшенная на количество вещества, перешедшего в пар. Обе величины могут быть получены из определения состава пара (см. об этом главу «Растворимость»). Отклонение от пропорциональной зависимости между изменениями точки кипения и концентрацией и тут указывает на то, что растворенному веществу нужно приписать в растворе иной, молекулярный чем вес в парообразном состоянии. ⁴

Определение повышения точки кипения при помощи метода струи пара.

Если пропускать в раствор пары его растворителя, то эти пары будут конденсироваться в растворе до тех пор, пока раствор не достигнет своей собственной температуры кипения, потому что тогда собственная упругость пара раствора делается равной упругости пара чистого растворителя, кипящего ниже раствора на величину повышения температуры кипения. Дальнейшее пропускание пара не меняет больше температуры. На этом принципе основан данный Sakurai ⁵ и дальше разработанный Landsberger'ом ⁶, Beckmann'ом ⁷ и другими способ, который мы здесь опишем по данным Beckmann'a. Сосуд для кипячения (рис. 291) состоит из двух главных частей: нижней, которая содержит растворитель (около 20 мл) и верхней — для раствора. Нижний сосуд имеет боковой отвод для капилляра, через который прогоняется воздух для облегчения кипения. Эта отводная трубка служит одновременно предохранительной трубкой. Отсюда пар идет через особую трубку в верхний сосуд, выходя из него конденсируется в трубке холодильника и оттуда возвращается при помощи сифона обратно в нижний сосуд. Верхний сосуд имеет цилин-

¹ Nernst - R o l o f f, Z. phys. Ch. 11, 1 (1893); относительно теплот испарения смесей см. T u r e r, Journ. Chem. Soc. 101, 1104 (1912).

² В большинстве случаев этого нельзя ожидать. Ср. D r u c k e r и W e i s s - b a c h, Z. phys. Ch. 117, 209 (1925) W. Teubner, Дисс. Leipzig. 1929.

³ Теоретическая разработка таких случаев дана сначала у Nernst'a Z. phys. Ch. 8, 110 (1891). Более поздняя литература цитирована в общих рассуждениях Beckmann и Liesche, там же 98, 438 (1921).

⁴ Ср. N e r n s t, Z. f. phys. Ch. 8, 16 (1891); B e c k m a n n, там же 17, 110 (1893); 58, 543 (1907) и позднее.

⁵ J. Ch. Soc. London 61, 994 (1892).

⁶ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 31, 458 (1898).

⁷ Z. phys. Ch. 40, 144 (1902); 44, 161 (1903); 53, 137 (1905); 63, 210 (1908). Там же цитаты из других авторов. Далее R o s a n o f f, L a m b и B r e i t h u t, там же 66, 349 (1909).

дрическую форму, на нем нанесены объемные деления, которые дают возможность отсчитывать изменения концентрации, вызываемые конденсацией. Последние должны быть, разумеется, учтены при вычислениях.

К началу опыта нет необходимости вводить растворитель в верхний сосуд, его можно туда перегнать столько, сколько необходимо во время перегонки; вращая трубку холодильника, дают растворителю возможность непосредственно стекать в сосуд. Исследуемое вещество вводят, остановив нагревание, через боковую трубку. Трубка для кипячения должна быть достаточно длинной, чтобы можно было получить несколько разведений с различными количествами растворителя, не вводя

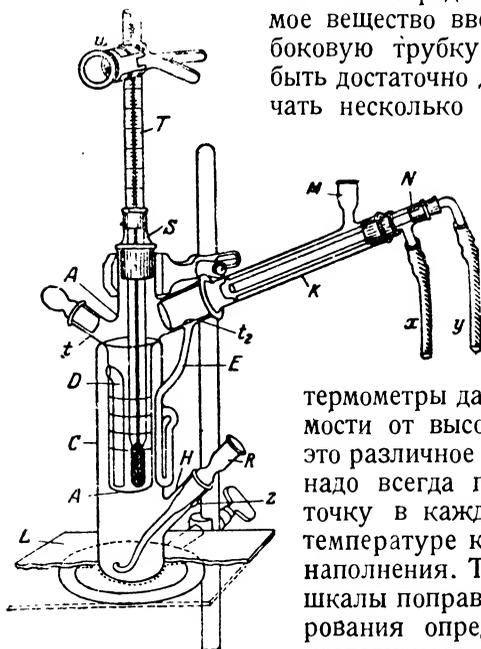


Рис 291. Сосуд для кипячения.

нового количества вещества; начинать надо при этом с самой высокой концентрации. Для этого, однако, нужно повышение точки кипения относить всегда к одинаковому уровню чистого растворителя, потому что чувствительные

термометры дают различные показания в зависимости от высоты наполнения. Чтобы определить это различное влияние для каждого термометра, надо всегда прежде всего установить нулевую точку в каждом растворителе при одинаковой температуре кипения, но при различной высоте наполнения. Тогда из найденной таким образом шкалы поправок можно при помощи интерполирования определить величину эту для каждого исследуемого раствора (при этом не принимается во внимание разница плотностей раствора и растворителя, однако при большом интервале концентраций она делается заметной). Для определения концентрации перед опытом выверяют шкалу высот определением объема с опущенным термометром при помощи наполнения измеренными объемами жидкости. Такого рода прием гарантирует приблизительно ту же точность, что и при вышеописанных методах.¹

В последнее время Menzies² описал некоторые другие методы работы, которые при дальнейшей разработке могут приобрести большое практическое значение.

Метод понижения упругости пара. Статический метод разработан в новейшее время Barger'ом³ и Rast'ом⁴ настоль-

¹ Данный прежде Landsberger'ом прибор может быть составлен из употребительных аппаратов для лабораторной перегонки; он требует, однако, значительно большего количества растворителя. Ср. с этим еще Sieverts в Staeblers Handb. der Arbeitsmethoden, Bd. III.

² Z. phys. Ch. 76, 231 (1912); J. Am. Chem. Soc. 32, 1615 (1910); 43, 2314 (1921).

³ Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 1754 (1904); J. chem. Soc. London 85, 286 (1904); 87, 1042, 1756 (1905).

⁴ Ber. D chem Ges. 54, 1979 (1921); Z. physiol. Ch. 126, 100 (1923) Ср. также Садиков и Михайлов (реф. Ztrib. 1924. II, 1960) и Rast в Abderhalden «Handb.» Abt. III. A, вып. 4.

ко подробно, что дает вполне удовлетворительные результаты и хотя требует большой затраты времени, но зато годен для работы с очень малыми количествами вещества. Исследуемый раствор вносится в очень тонкую капиллярную трубку, а затем туда же вносится для сравнения отделенный от первого раствора короткой воздушной прослойкой еще столбик раствора подходящей концентрации и в том же растворе; затем устанавливается, в каком направлении совершается перенос растворителя. При помощи изменения эталонного раствора можно найти ту концентрацию, которая имеет равную с неизвестным раствором упругость пара, откуда тотчас же можно вывести молярную концентрацию и по стр. 293 молекулярный вес. Raast предложил такой прием: из стеклянной трубки вытягивается тонкая трубочка, 0,5 мм диаметром, в нее с одной стороны втягивают раствор, погружая в него трубочку, затем вводят маленький пузырек воздуха (около 3 мм) и затем стандартный раствор для сравнения; после этого заплавляют оба конца трубочки: вытягиванием в пламени гобелки таким образом, чтобы оба столбика жидкости не могли произвольно перемещаться. Укрепляют трубочку на стеклянной пластинке, снабженной меткой, кладут ее в длинную плоскую чашку — стеклянную пластинку с прикрепленными полосками — и покрывают водой. Затем при помощи микроскопа с окулярными делениями наблюдают, какой из столбиков растет: растущий имеет высшую концентрацию. Во второй трубочке производят сравнение с другой концентрацией и продолжают это до тех пор, пока растворы для сравнения большей и меньшей концентрации сделаются в достаточной мере близкими. Продолжительность опыта зависит от упругости пара растворителя колеблется от нескольких часов до нескольких дней.

Если предоставлен свободный выбор, то лучше брать легко летучие растворители — петролейный эфир, эфир, ацетон, сероуглерод. Целесообразно готовить эталонные растворы с каким-нибудь окрашенным веществом, — например, азобензолом, чтобы легче устранить возможные ошибки. Если такие определения приходится делать часто, следует иметь в запасе шкалу таких стандартных растворов.

Динамические измерения такого рода можно производить и с одной каплей раствора, подвешенной на кварцевых пружинных весах (см. гл. 3, стр. 75) в пространстве, заполненном насыщенными парами растворителя.¹

Статический метод с манометром в настоящее время и для обыкновенных температур мог бы быть достаточно чувствительным,² однако, пока еще он представляет порядочные неудобства, так как приборы должны делаться безвоздушными.³

Динамический метод может применяться двояким способом: или можно, соединив Вескманн'овский или ему подобный кипяточный прибор с насосом, воздушной камерой и манометром, измерять разность давлений, которая необходима, чтобы раствор и раство-

¹ R. Wh. Gray и H. Whitaker, реф. Chem. Ztrbl. 1, 1340, (1927).

² Frazer Lovelace и др. Z. phys. Ch. 89, 155 (1914); J. Am. Chem. Soc. 36, 2439 (1914); 38, 315 (1916); 42, 1793 (1920); 43, 102 (1921); 45, 2930 (1923). Ср. более старые исследования Smits, Z. phys. Ch. 39, 404 (1902). Дальнейшие литературные указания у Jüttner, там же 38, 76 (1901).

³ О влиянии адсорбированного воздуха на ошибки опыта ср. Menzies, J. Am. Chem. Soc. 42, 1951 (1920) (см. так же стр. 187).

ритель кипели при одинаковой температуре, ¹ или можно использовать метод увлечения паров (ср. стр. 267).

Последний метод разработан для водных растворов J. Walker'ом, ² для спиртовых—позднее Will и Bredig'ом ³. В основе его лежит тот факт, что растворимость жидкости в индифферентном газе пропорциональна упругости ее пара.

Ток индифферентного газа пропускается подряд через два калиаппарата (рис. 238А) с исследуемым раствором и затем через два таких же калиаппарата с чистым растворителем. Газ насыщается сначала до упругости пара раствора, а затем берет из растворителя недостающую до полного насыщения часть пара.

В растворителях с большим молекулярным весом насыщение наступает сравнительно медленно; в таких случаях по возможности медленно пропускают более легкий газ (водород, гремучий газ, очищенный светильный газ) через целый ряд расположенных друг за другом абсорбционных аппаратов с раствором и растворителем. Почти неизменяющийся вес последнего аппарата с растворителем или соответственным раствором является ценным указанием, при помощи которого контролируется полное насыщение.

Очень выгодно бывает весь пар поглотить одним абсорбирующим веществом: если аппарат не пропускает воздуха увеличение веса абсорбирующего вещества должно быть равно сумме уменьшений весов раствора и растворителя. ⁴ Если обозначить потерю в весе раствора через G_L , потерю в весе чистого растворителя через G_M , затем через P_L и P_M — упругости паров раствора и соответственно растворителя, то относительное понижение упругости пара выразится через

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = \frac{G_M}{G_M + G_L}.$$

Так как давление, а вместе с тем и объем газа, который выходит из последнего сосуда с раствором, может заметно отличаться от давления при выходе из растворителя, то соответствующие давления должны быть точно измерены и введены в расчет. В этом лежат главные трудности этого метода.

Формула имеет следующий вид:

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = 1 - \frac{G_L}{G_M + G_L} \cdot \frac{B_L}{B_M},$$

где B_L — упругость смеси газа и пара при выходе из раствора, B_M — при выходе из растворителя. Кроме того при летучих растворителях должно быть еще принято во внимание увеличение объема вследствие образования пара.

¹ Ср. Noyes u. Ablott, Z. phys. Ch. 23, 63 (1897); Goodwin u. Burgers, там же 28, 99 (1899); Beckmann, Fuchs u. Gernhardt, l. c.

² Z. phys. Ch. 2, 602 (1888).

³ Ber. chem. Ges. 22, 1084 (1889); ср. также Orndorff и Carrell, J. Phys. Ch. 1, 753 (1898); Krauskopf, там же 14, 489 (1910); Derby, Daniels u. Gutsche, J. Am. Chem. Soc. 36, 713 (1914).

⁴ Надо избегать присутствия адсорбирующих поверхностей, как, например, фильтров из стеклянной ваты или асбеста между сосудами (ср. Menzies, J. Am. Chem. Soc. 42, 978 (1920), где можно также найти цитаты из литературы). Об анализе пара с помощью газо-интерферометра ср. Berl и Ray, Ber. Deutsch. chem. Ges. 57, 829 (1924).

Полная формула гласит:

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = 1 - \frac{\frac{G_L}{G_V + G_L} \cdot \frac{B_L}{B_M}}{1 - \frac{P_M}{B_M} \cdot \frac{G_M}{G_M + G_L}}$$

Упругость пара растворителя P_M входит в правой части в член, выражающ. и поправку, и может быть поэтому взята из таблицы.

Относительному понижению упругости пара пропорционально молярное отношение:

$$\frac{\text{Моли растворенного вещества}}{\text{Моли растворителя} + \text{моли растворенного вещества}}$$

и в разведенных растворах отношение:

$$\frac{\text{Моли растворенного вещества}}{\text{Моли растворителя}}$$

из чего выводятся все остальные величины.

Так как относительное понижение упругости пара в довольно широких пределах не зависит от температуры, то вовсе не требуется поддерживать температуру неизменной в течение всего опыта, продолжающегося свыше 6 — 12 часов. Однако, все аппараты в каждое данное время должны иметь равные температуры. Поэтому нужно озаботиться, чтобы аппараты не подвергались каким-либо внезапным и односторонним температурным влияниям. Для этой цели их окружают предохранительными стенками из плохих проводников тепла или помещают их полностью в большую водяную баню.

Способ точки росы. Если пары находятся при температуре насыщения, то они конденсируются в твердое или жидкое состояние. Если, следовательно, жидкость отдает пары растворителя при температуре t' и парциальном давлении p' , и пары попадут на стенку, поддерживаемую постоянно при температуре кипения t чистого растворителя и при давлении p' , то они конденсируются, так как при этой температуре они насыщены над чистым растворителем. Соответствующее данному случаю давление насыщения $p = p'$ известно из таблиц или формул. Раствор доводят до кипения и в его пары вводят полированную металлическую трубку, температура которой извне точно регулируется так, что она понижается от точки, лежащей выше t' , до тех пор, пока при температуре t не появится различимый снаружи налет росы. Этим способом общеизвестное определение точки росы превращено в дифференциальный метод, дающий возможность непосредственно определять повышение точки

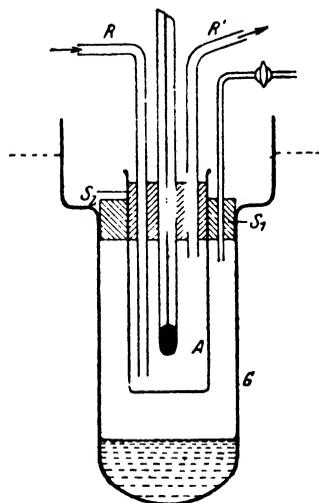


Рис. 292. Установка для определения точки росы.

кипения $t'—t$. По J. W. Mc Bain и C. S. Salmon'y ¹ работа производится следующим образом.

В прозрачном термостате (рис. 292), температура которого точно известна, находится содержащая раствор широкая стеклянная трубка G , закрытая сверху пробкой S_1 . В эту последнюю вставлена серебряная трубка A , ополиторованная до блеска и отсасывающая трубка, при помощи которой можно создавать любое общее давление. A , со своей стороны, закрыто пробкой S_2 с термометром и трубками RR' , направленными к другому термостату с быстро изменяющейся температурой, при помощи которого, пользуясь сильным насосом, можно, просасывая воздух сквозь всю систему, поддерживать в A любую температуру в данном интервале времени. Снаружи наблюдают, образуется ли на A налет, и меняют температуру в A до появления последнего.

Измерение удается с точностью до $0,01^\circ$. Это соответствует, при воде и рабочей температуре в 90° , в работе авторов определению осмотической концентрации с точностью до $0,02$ молей/г.

Для того, чтобы сделать наблюдение еще более отчетливым, Mc Bain и Salmon так обрабатывали края A , что на них не появлялся налет. Тогда получается контрастная картина явления. Повидимому, того же можно достичь, удлиняя стенки A кверху при помощи вставленных металлических колец, чтобы при изменении температуры в A , она не сразу выравнивалась по всему объему.

Вместо этой статической установки можно, но при большем расходе вещества, применять нижеследующую — динамическую, предложенную V. Halban и Siedentopf'ом. ² Тут масса газа, смешанного с парами, т. е. подготовленная примерно по способу J. Walker'a (стр. 324) протекает по трубке, вдоль которой температура падает (рис. 293). Роса появляется в том именно месте трубки, где господствует температура конденсации. Способ этот предназначен прежде всего для отделения твердых веществ, где давление паров выводится на основании кривой возгонки, но его можно применять также для определения температуры кипения. Кроме того, он пригоден и для различных других целей.

Рис. 293. Установка для определения точки росы по методу с протекающим газом.

Латунный стержень M (длиной 60 см, диаметром 2,5 см) до метки U погружен в жидкость в бане K подходящей низкой температуры (эфир, CO_2 , углекислота); верхний конец его впаян в резервуар W , поддерживаемый постоянно при более высокой температуре (лед). Стержень окружен стеклянной трубкой R , диаметром в 5 см, закрытой сверху и снизу резиновой кольцевой пробкой S' . Испытуемый газ поступает через холодильник

¹ J. Am. Chem. Soc. 42, 428 (1920); Pr. Roy. Soc. A 97, 45 (1920). Панее: Cum mings, J. Chem. Soc. London 95, 1772 (1909). См. также Carrière и Ducasse, C. r. 183, 1281 (1926); A. N. C. Bennett, J. physical. Chem. 31, 890 (1927); J. R. J. Hepburn, Pr. physic. Soc. London 40, 249 (1928).

² Z. angew. Ch. 40, 661 (1927). См. также M. Holtzmann, Physikal. Z. 25, 443 (1924); 27, 114 (1926).

(S) и при W принимает температуру последнего. Скорость струи в этих условиях будет около 5 л/мин. Для равномерности струи газ до входа в R проходит сквозь сито E ; для той же цели внизу сделано соответствующее приспособление A у места отвода газа. Средняя часть стержня снабжена гравированными делениями и отполирована до блеска (даже вызолочена). В верхнем конце высверлено отверстие, в которое налита ртуть, что дает возможность вставить туда термометр.

Сначала пропускают сухой¹ воздух (или свежее-высушенный испытуемый газ) для удаления всей воды, затем наполняют охладительные бани и вводят испытуемый газ. Вскоре начинает образовываться снизу пленка росы, которая через полчаса останавливается на каком-либо делении. Отсчитывают это деление, заставляют пленку опуститься, впуская сухой воздух, и дают ей образоваться вновь, чтобы повторить опыт.

Калибрование производится газом известного состава. (Можно в этом случае, повысив концентрацию, сдвинуть границу пленки вверх и затем передвинуть вниз, чтобы получить два крайних значения, между которыми лежит истинное.) По целому ряду значений, соответствующих различному содержанию паров, строят кривую и по ней отсчитывают неизвестные промежуточные значения.

Эта установка пригодна для любого вещества, но только для одного одновременно.² Достижимая точность колеблется, в среднем, около нескольких процентов. Установка особенно пригодна для очень малых количеств, для которых другие методы непригодны, — для непрерывного контроля, — например, технического определения влажности.

Глава 13

Калориметрические работы

Общая часть. Количества тепла, выделяемые или поглощаемые при химических и физических процессах, определяются большей частью произведением температуры измерительного аппарата или калориметра на его полную теплоемкость; точность измерений в равной мере зависит от точности определения каждой из этих двух величин, поэтому совершенно бесполезно, как это часто делается, определять изменения температуры с большой точностью, если полная теплоемкость недостаточно известна, и наоборот.

Принципиально возможны различные способы измерений; можно определять при известной полной теплоемкости C изменение температуры Δt , или же количественно так компенсировать тепловой эффект, чтобы температура оставалась постоянной. В некоторых случаях, где тепловой эффект не вызывает изменения температуры (теплота плавления, теплота испарения), изменяются другие величины, например, объем системы, и тогда количество тепла может быть измерено по этим

¹ «Сухой» здесь везде означает «свободный от конденсирующихся паров, в особенности паров исследуемого вещества».

² По данным авторов, если известно весовое содержание, можно определить и упругость паров. Для этого необходимо знать распределение температур в стержне. Температуры определяют в особом опыте с помощью термоэлементов (см. «Теплопроводность», гл. 10, стр. 247 и сл.).

изменениям. Все это должно, разумеется, ложиться в основу конструкции калориметров (см. ледяной калориметр).

Измерения температуры описаны в гл. 4. Для калориметрических целей очень удобны ртутные термометры деленные на 0.01 градуса, а также бекмановские термометры (с изменяемым ртутным наполнением); подробности относительно их употребления приведены в главе об определении молекулярных весов. Испытание калориметрического термометра сводится к его калиброванию и к определению значения градуса. Лучше всего производить это при помощи сравнения с проверенным нормальным термометром, при чем надо обращать внимание на то, чтобы была проверена возможно большая часть шкалы.

Так как вышеописанные термометры служат только для измерения разностей температуры, а не для определения абсолютных ее значений, то нанесение точки плавления льда (с помощью маленького расширения капилляра), что часто прodelывается на калориметрических термометрах, является излишним.

Постукивание перед отсчетом показаний термометра для преодоления капиллярного сопротивления и производство, где возможно, отсчетов при повышающейся температуре — являются и здесь очень важным условием для получения точных данных. При пользовании термометрами с очень узким капилляром лучше всего в продолжение всего опыта непрерывно постукивать по ним сбоку, для чего, между прочим, можно пользоваться молоточком, приводимым в движение электромагнитом.

Наиболее подходящими для калориметрических целей являются термометры сопротивления и термоэлектрические элементы. Платиновые термометры сопротивления дают возможность получать очень большую точность при измерениях температуры и показывают точнее среднюю температуру калориметра при подходящей намотке проволоки сопротивления, чем ртутные термометры. Кроме того они являются более удобными еще и благодаря возможности избегать при пользовании ими поправки на выступающий столбик и инерцию.¹ То же относится и к термоэлементам, состоящим из многих сплавов.

Точность калориметрических измерений. Вследствие трудности, которую представляет собой учет теплового обмена калориметра с окружающей средой, ввиду неточности определения полной теплоемкости, т. е. водяного эквивалента калориметра и его содержимого и, наконец, вследствие источника ошибок, связанного с употреблением ртутного термометра, очень трудно добиться, чтобы ошибка при калориметрических определениях была меньше, чем 10/100; если не принимать во внимание все эти обстоятельства, она может достигать 1% и быть даже больше.² Наиболее точные определения дают погрешность до 0,3, в исключительных случаях до 0,1%.

Калориметр. Получать большие количества вещества, требуемые для калориметрических опытов, в чистом состоянии, является довольно трудной задачей, и потому приходится употреблять малые количества и, соответственно этому, малые калориметры.

¹ W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Z. Instr. 26, 241 (1906); 27, 117 (1907).

² Подробности относительно точности калориметрических измерений вообще и точности в отдельных случаях, так же как и относительно поправок — см. в исследованиях W. P. White, The modern Calorimeter (New York, 1928).

Однако, как-раз именно в применении малых калориметров лежит значительный источник ошибок старых работ, и это необходимо подчеркнуть. Исследования Berthelot, специально касающиеся этого вопроса, показывают, что нерационально брать калориметры вместимостью меньше $\frac{1}{2}$ литра; при меньших количествах зависимость их теплового состояния от окружающей среды настолько велика, что точное вычисление поправки на излучение во многих случаях невозможно.

Смотря по тому, для чего применяется калориметр, — материалы, из которых приготавливаются калориметры, могут быть очень различными. Лучше всего — платина, благодаря ее неизменяемости, химической устойчивости и малой теплоемкости. В очень многих случаях можно удовольствоваться более дешевым никкелем, вполне применимым для воды и нейтральных или щелочных растворов. Хорошо применимы серебряные калориметрические сосуды, если их позолотить в местах соприкосновения с жидкостью. В общем довольно пригодные стеклянные калориметры (химические стаканы) — из-за требуемой малой толщины стенок — во многих случаях слишком ломки и представляют собой кроме того то неудобство, что вследствие плохой теплопроводности стекла температура несмоченных жидкостью краев очень неопределенна. Если отрезать загнутый край, то этот источник ошибки может быть значительно понижен. Этот недостаток очень заметен в случае сосудов Dewar'a-Weinhold'a.

Калориметрические сосуды почти всегда имеют цилиндрическую форму с круговым, а в некоторых случаях — с эллиптическим поперечным сечением. Во всех случаях полезно калориметр снабжать крышкой из соответственного материала, чтобы по возможности ограничить испарение жидкости (воды), являющееся существенной причиной температурных изменений; на этом же основании сосуд рекомендуется делать более высоким, чем широким, однако, не слишком, потому что надо принимать во внимание тепловой обмен.

Очень существенной частью каждого калориметра является мешалка, имеющая целью производить постоянное перемешивание содержимого, благодаря чему возможно устанавливать полное выравнивание температуры в каждый данный момент. В зависимости от общей конструкции мешалка имеет различные формы.

При непродолжительных опытах и при измерениях средней точности в большинстве случаев достаточно перемешивать содержимое калориметра перед каждым отсчетом его показаний; термометр надо подвешивать так, чтобы он мог свободно двигаться, и чтобы резервуар его был погружен почти до дна сосуда.¹ При точных опытах нужно пользоваться специальной непрерывно действующей мешалкой; вообще говоря, более полное перемешивание достигается обратно-поступательной мешалкой (с ходом вверх и вниз), чем с вращающейся; однако при этой последней опасность испарения меньше. Весьма удобна винтовая мешалка, вращающаяся в вертикальной трубке, открытой сверху и снизу, и вызывающая в ней ток жидкости, направленный снизу вверх.

Простейшей формой обратно-поступательной мешалки является пластинка-диск, почти заполняющий поперечное сечение калориметра и снаб-

¹ В хорошо перемешиваемых жидкостях термометр может находиться близко к поверхности. Если показания термометра зависят от интенсивности перемешивания, то это значит, что он помещен слишком высоко.

женный необходимыми отверстиями для вставления сосуда с термометром и других приборов. Значительно совершеннее достигается перемешивание, если наложить несколько пластин друг на друга; при этом в пластинках, кроме отверстий для приборов, имеется еще ряд маленьких отверстий.

Berthelot ввел винтообразную мешалку, получившую большое распространение, но ее значительно труднее изготовить, и потому она гораздо дороже ¹.

Приводить в действие рукой приспособление для перемешивания можно только при отдельных опытах, но при сколь-нибудь продолжительной работе весьма желателен механический привод. Для этой цели могут служить мощные часовые механизмы, маленькие электромоторы, турбинки и т. п. (ср. стр. 108) со шнуровой передачей на ступенчатый шкив; соответственным подбором диаметра шкива можно при данной скорости мотора легко достигнуть требуемого темпа мешалки. Для регулирования высоты хода мешалки, движущийся вверх и вниз, служит передвижной кривошип или коленчатый вал, который может быть приспособлен самыми разнообразными способами. Проще и удобнее

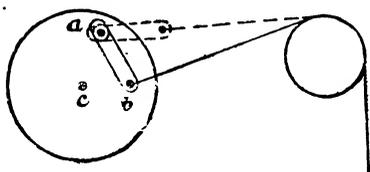


Рис. 294. Перестановливающийся эксцентрик для обратно-поступательной мешалки.

всего приделать к шнуровому шкиву полосу (рис. 294), могущую вращаться вокруг *a* и наглухо закрепляемую при помощи гайки, в то время как штифт кривошипа находится в *b*. Смотря по положению, придаваемой полоске, можно менять высоту ее хода от 0 до двойной ее длины, так как высота хода равна удвоенному расстоянию штифта *b* до центра (высота хода = $2 \cdot cb$).

Перенос движения кривошипа на мешалку производится при помощи шнура и блока, при чем вес мешалки при помощи противовеса компенсируется настолько, насколько это совместимо с требуемой скоростью хода мешалки вниз.

При очень точных измерениях скорость мешалки должна быть постоянной (вследствие развивающейся благодаря трению теплоте). Целесообразно соединить мотор с центробежным регулятором, прерывающим ток при превышении определенной скорости в электромоторе, или приток газа в моторах, работающих горячим ² воздухом.

Полная теплоемкость калориметра. Второй фактор, знание которого необходимо для вычисления калориметрических данных,—полная теплоемкость калориметра, ³—слагается из теплоемкости прибора и его содержимого. Сначала будет идти речь о первой величине.

Полная теплоемкость, т. е. произведение массы на удельную теплоемкость *c*, или соответствующая сумма таких произведений в случае, если несколько различных веществ участвуют в процессе изменения тем-

¹ Применение такой мешалки так же, как целый ряд практических указаний о калориметрических измерениях,— см. в очень ценной (за исключением теоретической части) книге Berthelot, *Traité pratique de calorimétrie chimique*, Paris 1893. Относительно испытания действия мешалки ср. W. A. Roth, *Z. physikal. Ch.* **110**, 57 (1924).

² Ср. S m a l e, *Wied. Ann.* **57**, 219 (1896).

³ Под полной теплоемкостью здесь, так же как и в дальнейшем, понимается произведение удельной теплоемкости на вес вещества, соотв. в сложной системе—сумма всех таких произведений для отдельных составляющих систему тел.

пературы,—зависит, в свою очередь, от температуры. Это надо принимать во внимание в случае, если изменение температуры достаточно велико. Если истинная удельная теплоемкость данного вещества c_0 при t_0 и c_w при t_1 , то c_w можно представить при помощи ряда:

$$c_w = c_0 + \alpha (t_1 - t_0) + \beta (t_1 - t_0)^2 + \gamma (t_1 - t_0)^3 \dots$$

Так как эти величины измеряются в большинстве случаев не при постоянной t , а выводятся из конечных изменений температур $t_1 - t_0$, $t_2 - t_0$, то делением полученного или отданного количества тепла на соответствующее изменение температуры получают не c_w при t_1 или при t_2 , но несколько отклоняющуюся от этого величину c_m , среднюю удельную теплоемкость между t_1 и t_0 (или t_2 и t_0). Эта последняя связана с c_0 при t_1 (и соответственно при t_2 и т. д.) общей зависимостью следующего вида:

$$c_m = c_0 + \frac{\alpha}{2} (t_1 - t_0) + \frac{\beta}{3} (t_1 - t_0)^2 + \frac{\gamma}{4} (t_1 - t_0)^3 \dots$$

где постоянные коэффициенты α , β , $\gamma \dots$ совпадают с коэффициентами для c_0 . Отсюда можно легко сделать пересчет от c_m к c_w .

У газов нужно кроме того различать удельную теплоемкость при постоянном объеме c_v и при постоянном давлении c_p и кроме того еще удельную теплоемкость насыщенного пара, т. е. пара, находящегося в равновесии с соответствующей конденсированной фазой (жидкостью или твердым телом) (ср. учебники термодинамики).

Если c — удельная теплоемкость материала, из которого изготовлены калориметр и мешалка, а g — вес частей, принимающих участие в температурных изменениях, то полная теплоемкость калориметра равняется cg , и эту величину и надо ввести в вычисления. В большинстве случаев отдельные части калориметра состоят из различных веществ, так что следует вычислять сумму членов $c_1g_1 + c_2g_2 + c_3g_3 \dots$ вместо простого произведения cg . [Эта сумма $K = \sum c_i g_i$ обычно называется также водным эквивалентом (Wasserwert, équivalent en eau) калориметра. Действительно, численно эта величина K — величина полной теплоемкости — равна весу воды, требующему для своего нагревания от 0° до 100° (или на 1° вблизи $t = 15^\circ$ в зависимости от определения калории) такого же количества тепла, что и весь калориметр. *Ред.*].

Ниже приведены удельные теплоемкости наиболее часто встречающихся «калориметрических материалов», отнесенные к комнатной температуре:

Алюминий	0,214	Никкель	0.106
Платина	0.0320	Железо	0,105 — 0.109
Ртуть	0.0332	Сталь	0.114
Серебро	0.0556	Обыкновенное стекло	0.19
Латунь	0.091	Термометрическое стекло (16 ^{III} , 59 ^{III})	0.20
Медь	0,0911	Фарфор	0.26
Нейзильбер, манганин, константан	0,094 — 0.098		

Числа эти относятся к чистым металлам при 18° ; при 100° удельная теплоемкость ртути на 1% меньше, у остальных веществ больше, а именно: у никкеля на 9%, у остальных металлов и сплавов больше на 2—5%.

Наибольшие затруднения представляет собой определение теплоемкости термометра, потому что невозможно определить вес стекла и ртути отдельно. Здесь помогает то благоприятное обстоятельство, что перечисленные на равные объемы теплоемкости стекла и ртути практически равны, именно, округленно 0,47 кал./мл.¹ Поэтому требуется определить только объем резервуара термометра, и затем умножением на 0,47 можно получить искомое значение. Это измерение производится просто таким образом, что стакан с во.ой тарируют на весах (с точностью до 0,01 г), термометр, подвешенный на штативе, погружают до места припоя ртутного резервуара и определяют прирост веса, который получает стакан по закону Архимеда. Можно просто измерить объем резервуара погружением в измерительный цилиндр с водой. Величина эта при несплошных термометрах с капилляром, впаянным в стеклянную оболочку, всегда преуменьшена, потому что нагревается также еще и часть стеклянной оболочки термометра и капилляра. Эту маленькую поправку очень трудно учесть. В сплошных термометрах (штаб-термометрах), приготовляемых специально для калориметрических целей, вес стекла и ртути сообщается поставщиком [и для французских штаб-термометров Vaudoin, Tonnelot, указывается на самом термометре. *Ред.*]. Наконец, теплоемкость термометра можно определять еще и таким калориметрическим методом: сначала довести его до известной более высокой температуры, а затем определить количество тепла, которое он сообщает заданному малому количеству воды.

Некоторая неточность при всех измерениях получается по той причине, что не все части калориметра находятся в непосредственном соприкосновении с жидким содержимым его, особенно верхний край и крышка калориметра,² часть рукоятки, на которой укреплена мешалка, и верхняя часть термометра; эти части принимают участие в изменениях температуры, но лишь посредством теплопроводности, что всегда более или менее вредит определениям. Здесь применимо общее правило — эти сомнительные части делать по возможности очень малыми. Однако возможным здесь ошибкам вряд ли нужно придавать значение, если можно работать при количествах калориметрической жидкости больших, чем 500 г, и при большой высоте заполнения; в этих условиях легко можно исключить заметное влияние ошибок, приняв некоторые предосторожности, так как ошибки эти составляют не больше 0,001 полной теплоемкости. Благодаря несовершенной теплопроводности эта неточность бывает весьма чувствительной при стеклянных калориметрах; ее можно избежать, определяя эмпирически теплоемкость при определенной высоте уровня жидкости или путем введения тела с известным количеством теплоты, или путем нагревания калориметра электрическим током (стр. стр. 351).

Гораздо значительнее влияние, оказываемые на конечные результаты теплоемкостью калориметрической жидкости. Оно тем значительнее, что удельная теплоемкость различных жидкостей не всегда достаточно точно известна. Проще всего дело обстоит, если калориметрической жидкостью является вода. Хотя очень высокая теплоемкость воды обуславливает соответственно меньшее изменение температуры для равных

¹ Это правило не ограничивается только стеклом и ртутью, но применимо приближенно также и к многим другим веществам, особенно в твердом состоянии.

² О крышках см. стр. 347.

количеств тепла, но так как приготовление очень чувствительных термометров в настоящее время уже не представляет особых трудностей, и так как внушающие опасения ошибки следует искать не столько в отсутствии чувствительности этих термометров, сколько в температурном обмене калориметра с окружающей средой, то это не имеет большого значения; гораздо важнее то обстоятельство, что воду легко получить чистой, и что удельная теплоемкость ее, так же как изменения последней с температурой, определены с большой точностью.

Из других веществ в качестве калориметрических жидкостей пригоднее всего, в первую очередь, толуол и ксилол, благодаря их малой теплоемкости (приблизительно 0,4),¹ их малой упругости пара и легкости получения их в больших количествах и сравнительно чистыми.² К сожалению, их удельная теплоемкость, так же как ее температурный коэффициент, известны еще недостаточно точно, что, однако, не имеет большого значения при эмпирических определениях теплоемкости, если соблюдать те же условия работы, что и при окончатальных опытах. Можно применять также и ртуть и парафиновое масло (*paraffinum liquidum album*) [или вазелиновое масло — *oleum vaselini medicinalis. Ped.*], последние из-за высокой вязкости лишь при условии сильно действующей вращающейся мешалки. При температуре выше 100° целесообразно нагревать его предварительно некоторое время до высокой температуры, чтобы удалить летучие составные части. Предложенный Griffiths'ом и тщательно им изученный анилин имеет тот недостаток, что малые изменения содержания в нем воды вызывают очень большие изменения в удельной теплоемкости, а также его легкую окисляемость.

Во многих случаях, особенно там, где вопрос идет о реакциях между разбавленными растворами, реагирующая среда сама служит калориметрической жидкостью, и наблюдаемое изменение температуры должно быть помножено на ее полную теплоемкость. Термохимика только в редких случаях, именно в случаях применения концентрированных растворов, утруждали себя определением этих теплоемкостей и обходились, в большинстве случаев, простейшими приближенными допущениями. Например, Thomsen³ предполагал, что теплоемкость раствора равна теплоемкости содержащейся в нем воды. Такими рассуждениями во многих случаях можно достигнуть совершенно удовлетворительного приближения к истине, однако в растворах, содержащих около 100 молей воды на 1 моль растворенного вещества, следовательно, приблизительно 0,5-молярных, ошибки как в ту, так и в другую сторону могут достигать 3%. Эти ошибки значительно превышают погрешности, вызываемые отсчетом показаний термометра, и должны быть по возможности сведены на нет. Так как при одних и тех же реакциях они обратно пропорциональны разбавлению, то их можно значительно снизить, применяя возможно более разбавленные растворы, благодаря чему достигаются, наряду с преимуществами в теоретическом отношении (напр., полная электролитическая диссоциация), еще и практические выгоды — уменьшение требуемых количеств вещества при возможности применять большие ко-

¹ Малая теплоемкость может оказаться и недостатком, так как, при прочих равных условиях, большее изменение температуры при малой теплоемкости увеличивает теплообмен (см. ниже) и зависимость от окружающих условий.

² Ср. Schottky, Z. physikal. Ch. 64, 425 (1908).

³ Thermochem. Unters. I, Лейпциг, 1885 г.

личества жидкости. Применение 0,1 — 0,05 н. растворов при пользовании термометром с делениями на 0,001 дает возможность, например, определять теплоты нейтрализации с точностью до 0,2%.

По Berthelot (l. c.), для определения теплоемкости растворов применяется тот же способ расчета, но с той разницей, что теплоемкость своих растворов он принимает равной теплоемкости того же объема воды. Степень приближения примерно та же, что и при способе расчета по Thomsen'у.¹

Единица количества тепла. Обычное прежнее определение калории как количества тепла, которое надо сообщить 1 грамму воды, чтобы нагреть его от 0 до 1°, имеет лишь фиктивное значение и практически никогда в такой форме не осуществляется. Гораздо чаще применяется на практике в Германии 15-градусная калория; в Америке в настоящее время чаще всего 18- или 20- градусная калория (приблизительно на 1/100 меньшая). [Это — те же единицы, но определенные вблизи $t = 15^\circ$ (или $18^\circ, 20^\circ$). *Ред.*].

Рациональнее предложенная Bunsen'ом средняя калория, не зависящая от выбранной температуры и специальной термометрической шкалы; это — сотая часть количества тепла, потребного для нагревания 1 г воды от 0° до 100°. Долгое время соотношение между средней «теоретической» и практической калориями не было точно установлено. В целом ряде новых работ с достаточной точностью определено как это соотношение, так и величина калории в «абсолютных» единицах.

Среднюю калорию нужно считать равной в пределах 1/100 15-градусной калории.

Количество тепла, требующееся для нагревания 1 г воды от $(t - 1/2)^\circ$ до $(t + 1/2)^\circ$ водородной термодинамической шкалы

t°	В 15-ти градусных калориях	В джоулях	t°	В 15-ти градусных калориях	В джоулях
0	1,005	4,205	30	0,9979	4,175
5	1,0030	4,197	35	0,9979	4,175
10	1,0013	4,190	40	0,9981	4,176
15	1,000	4,184	45	0,9987	4,179
20	0,9990	4,180	50	0,9996	4,183
25	0,9983	4,177			

Наиболее вероятным значением величины 15°-ной калории (14,5°—15,5°) в единицах работы является:

$$4,184_2 \times 10^7 \text{ эрг} = 4,184_2 \text{ джоуля.}$$

Эта «малая калория» (граммкалория) является для термохимических целей слишком малой единицей. Например, теплота нейтрализации 1 моля соляной кислоты едким натром равняется 13 740 калорий с точностью примерно до ± 30 калорий. Поэтому гораздо рациональнее тер-

¹ Cp. Thomsen, Pogg. Ann. 142, 337 (1871); Marignac, Lieb. Ann. Suppl. 8, 335 (1871).

мохимические данные (перечисленные на 1 моль) реагирующих веществ выражать в единицах в 1 000 раз больших. Определяемая так калория (в большинстве случаев обозначаемая Cal, k al или б. кал., большая калория, килограммкалория) есть количество тепла, потребное для нагревания 10 г воды от 0° до 100°.

Если требуется выразить количество тепла в абсолютных единицах, то джоуль для термодимических целей оказывается на том же основании слишком малой единицей. Целесообразнее является кило-джоуль = = 1 000 джоулей, сокращенное обозначение *kJ*:

$$1\ 000\ \text{кал.} = 1\ \text{б. кал.} = 4184\ \text{kJ};\ 1\ \text{kJ} = 0,2390\ \text{б. кал.}$$

С целью повсеместного проведения абсолютной системы мер выражение тепловых эффектов в калориях должно быть отброшено и заменено выражением их в абсолютных единицах—*kJ*.¹

В настоящее время это принято в тех случаях, когда калориметр калибруется электрическим путем.

Тепловой обмен с окружающей средой. Так как не существует веществ, являющихся абсолютными непроводниками тепла, то между калориметром и окружающей средой во время измерения всегда происходит теплообмен. Его величина различна в зависимости от конструкции и условий опыта. Для точного вычисления искомого теплового эффекта необходимо точно знать величину этого теплообмена, определяя ее при каждом опыте.²

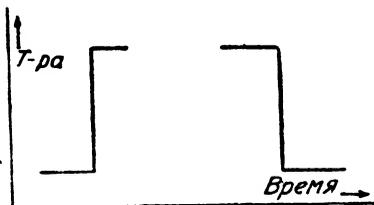


Рис. 295. Идеальный ход температуры.

Ход температуры калориметра во времени из-за теплообмена с внешней средой никогда не соответствует идеальному графику, состоящему из трех взаимно-перпендикулярных прямых (рис. 295), в котором вертикальная часть в точности соответствует правильному скачку температуры. Реальный график отвечает одной из шести типичных кривых, изображенных на рис. 296. В них t_0 обозначает (постоянную) температуру окружающей среды, кривая дает ход температуры калориметра. Пусть при *a* начата реакция; окончание ее при *b* не может быть резко установлено. В случаях I, II и III t_0 лежит выше начальной температуры калориметра, в случаях IV, V, VI — ниже; в I, II, IV при реакции выделяется тепло, при III, V, VI — тепло поглощается. Наклон и кривизна зависят от величины и скорости выделения теплоты, от теплоемкости, скорости теплообмена и других обстоятельств. Чем острее перегибы при *a* и *b* и чем меньше кривизна кривых левее *a* и правее *b*,

¹ Ostwald, «Grundriss der allgem. Chemie»; Ostwald, «Grundlinien der anorganischen Chemie»; некоторые работы Физ.-Техн. Гос. Института в Берлине [напр., В. Jaeger u. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Physik.-Tech. Reichsanstalt III, 269 (1900)]; Holborn, Scheel u. Henning «Wärmetabellen», Braunschweig (1919).

² Было предложено называть калориметры, у которых теплообмен фактически равен нулю, адиабатическими, а обыкновенные — с малым, но заметным теплообменом — меродиабатическими [White, J. Am. Chem. Soc. 40, 388 (1918)]. Те калориметры, при которых вообще не происходит изменения температуры называются изотермическими.

тем точнее можно произвести расчет. Поэтому характер кривых II и VI при всех условиях является наиболее неблагоприятным.¹

Существенными причинами теплового обмена с окружающей средой являются: излучение, теплопроводность, конвекционные токи через воздух и испарение.² Излучение можно понизить полированием металлических стенок, полезно также вставлять очень хорошо отполированный металлический экран не толще 0,1 мм между калориметром и оболочкой.³ Чтобы уменьшить теплопроводность твердых частей, калориметрический сосуд ставят на маленькие ножки из плохо проводящего

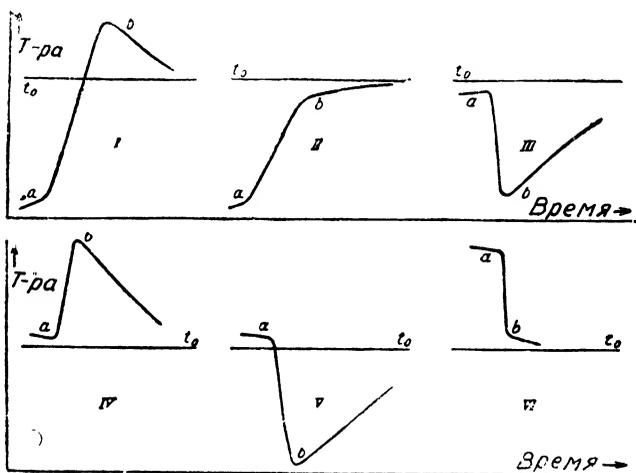


Рис. 296. Типичные случаи реального хода термометра в калориметре.

вещества. Теплопроводность через воздух уменьшается, если толщина воздушного слоя не выходит за пределы некоторых практически определяемых границ (1 — 1,7 см);⁴ конвекция понижается, если промежуточное воздушное пространство делать закрытым. Наконец, испарению противодействует употребление оболочки с температурой более высокой, чем температура калориметра (Richards). При употреблении в качестве калориметрической жидкости воды с вращающейся мешалкой, полезным оказывается тонкий слой парафинавого масла на воде.

Так как все эти влияния не могут быть сведены к одному общему принципу и не могут быть заранее выражены количественно, то рекомен-

¹ Так как выделение тепла в большинстве случаев сначала происходит быстро, а к концу реакции медленно, то температура калориметра сначала изменяется медленно, затем все скорее и наконец опять медленно. Иногда выгодно сделать течение процесса более прямолинейным—способ, указанный W. A. R o t h'ом (Z. Elektrochemie 31, 456, 1925). Состоит он в том, что сначала заставляют теплоту поглощаться твердой эвтектической смесью; эта последняя сначала отдает лишь небольшую часть тепла окружающей среде, используя большую часть в качестве теплоты плавления и постепенно отдавая ее потом калориметру. Температура затвердевания смеси должна лежать, само собой разумеется, выше температуры самого калориметра.

² Тепло, вызываемое перемешиванием в калориметре, только в редких случаях может достигать значительных размеров. [R o e s l e r, Am. Chem. J. 44, 80 (1910); V e r k a d e, Rec. trav. Pays-Bas 41, 253 (1922)].

³ Главное назначение экрана заключается в уменьшении конвекции.

⁴ Ср. W h i t e, J. Amer. Chem. Soc. 40, 379 и 1891 (1918), так же как и цитированную там литературу.

дуются при точных измерениях работать постоянно в одинаковых условиях и эмпирически определять тепловой обмен, вводя в калориметр известные количества тепла через определенное время. Кроме того в процессе теплообмена¹ надо принимать во внимание инерцию термометра, т. е. задержку в установлении его показаний.

Соответственно всему сказанному, конструкция калориметров должна отвечать форме, данной на рис. 297.

С — калориметрический сосуд, поставленный на конуса из дерева, пробки или другого плохопроводящего вещества, в предохранительном цилиндре *S*; оба сделаны из блестяще полированного металла. *M* — водяная оболочка, составленная из двух коаксиальных цилиндров, наружные поверхности которых тоже полированы, и между этими цилиндрами имеется пространство для значительного количества воды.² *T* — термометр; *R* — мешалка. Здесь не приведен еще целый ряд калориметрических приспособлений, которые в зависимости от цели работы можно различным образом видоизменять. Промежуточное пространство *S* сверху закрывается ватой.

Часто калориметр достаточно поместить в широкий полированный снаружи цилиндр, а промежуточное пространство между обоими сосудами заполнить ватой или т. п. Действие различных тепловых изоляторов не очень сильно отличается между собой. По Nusselt'у,³ пробка, шерсть и шелк одинаковы по своему действию; несколько хуже вата, опилки, уголь, кизельгур и значительно хуже — асбест. По новейшим исследованиям большую изоляционную способность имеет также ткань из стеклянных нитей. Воздушные слои только тогда хорошо изолируют, когда конвекция исключена или сильно ограничена. Сосуды Weinhold-Dewar'a с двойными стенками и эвакуированным между ними пространством, применяемые для сохранения жидкого воздуха (ср. стр. 107), очень пригодны, как в качестве калориметрических сосудов,⁴ если водяной эквивалент определять эмпирически, так и в качестве предохранительных оболочек. Лучше всего применять сосуды с посеребренными

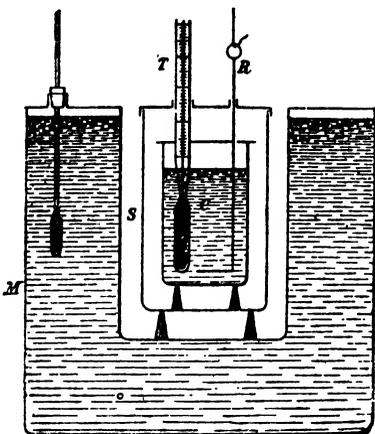


Рис. 297. Простой калориметр.

¹ Относительно скорости установки и инерции термометров ср. Z: Instr. 31, 227 (1911); Roth, ср. стр. 412 (см. также гл. 4, стр. 84).

² Если температуру водяной рубашки необходимо регулировать или поддерживать постоянной, например, если она отличается от комнатной, то поступают по правилам, выработанным для термостатов (см. гл. 5).

³ Forschungsarbeiten a. d. Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 63/64 (1909). Относительно изоляции при низкой температуре ср. H. Gröber, Диссертация, Мюнхен (Техн. Училище) 1908 г. О теплопроводности и излучающей способности металлов, землстых и воскообразных веществ ср. Melmer, Wien. Ak. Ber. 120, 269 (1911); Wamslер, Mitt. über Forsch.-Arb. d. Ver. Deutsch. Ingenieure. Вып. 98 и 99 (1911). Ср. также стр. 97 след.

⁴ Ср. Voipriani u. Rümelin, Physikal. Z. 15, 152 (1914); Korof, Ann. Physik (4) 36, 49 (1921). Относительно действия и рода воздушных течений ср. White, Physic. Rev. 10, 743 (1917).

стенками. Изготавливаются также сосуды с двойной вакуумной оболочкой, спаянные в одно целое. Водяной эквивалент изменяется с высотой наполнения.

Несмотря на эти меры предосторожности, нужно при каждом калориметрическом измерении определять теплообмен с окружающей средой. Проще всего тот случай, когда температурный ход калориметра линейен во времени. В этом случае опыт регулируется таким образом, чтобы начальная температура опыта была настолько же ниже точки, при которой тепловой обмен с окружающей средой равен нулю, насколько он затем поднимается выше этой точки (при отрицательных тепловых эффектах — наоборот). Тогда поправка, которую требуется сделать, тоже равна нулю, потому что она состоит из двух равных значений противоположного знака (Rumford).

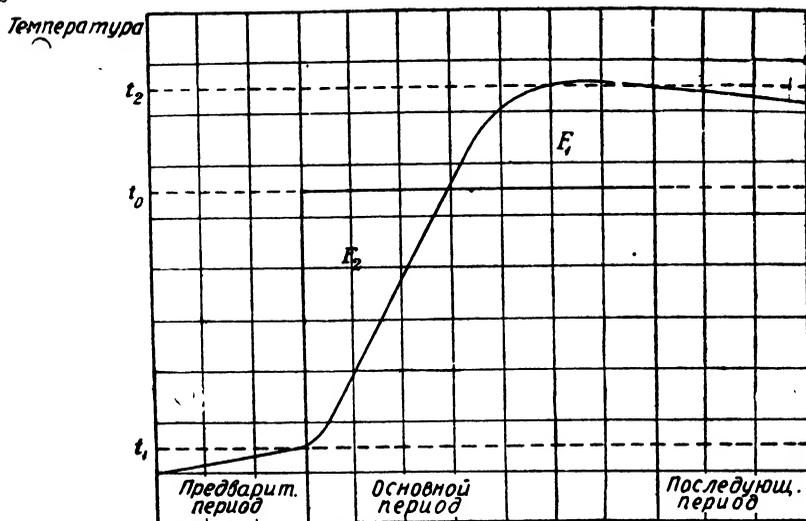


Рис. 298. Наблюдаемый ход температуры.

Этого, однако, почти никогда не удастся осуществить, и приходится применять более сложный метод.

Обычно начинают с предварительного периода, в продолжение которого наблюдают показания термометра калориметра через правильные промежутки времени, например, через 30 сек., и таким образом узнают ход температуры калориметра за этот период. Этот ход может быть достаточно близок к линейному, и потому можно легко вычислить в определенный момент времени, когда реакция уже идет, температуру, которую нельзя наблюдать непосредственно в этот момент. Затем в определенный момент, после одного из отсчетов, начинают реакцию (главный период). Наблюдение продолжается: сначала температура изменяется быстро, потом медленнее, пока, наконец, когда процесс закончился, ход снова становится равномерным.

Наблюдения в продолжение этого заключительного периода должны продолжаться по меньшей мере столько же времени, сколько наблюдения перед началом самого опыта до наступления равномерного изменения.

Таким образом определяется температурный обмен между калориметром и окружающей его средой как вблизи низшей, так и вблизи высшей из всех температур. Если для таких малых температурных разностей, с какими здесь мы имеем дело, сделать вполне допустимое предположение, что тепловой обмен калориметра пропорционален разности его температуры и «температуры окружающей среды» (закон охлаждения Newton'a), — когда эта разность = 0, тепловой обмен отсутствует, — то можно легко вычислить, какова была бы максимальная температура калориметра, если бы вообще не происходило никакого теплообмена.

Тепловой обмен с окружающей средой можно определить графически или вычислением. Графический метод¹ основывается на том, что изменение температуры, вызванное тепловым эффектом и теплообменом, может быть представлено интегралом и измерено как площадь диаграммы, если температуру калориметра t нанести графически как функцию времени τ (рис. 298). Если t_0 — постоянная температура окружающей среды, а a — характерная для калориметра константа («коэффициент охлаждения»), то по закону охлаждения Newton'a²:

$$\frac{dt}{d\tau} = -a(t - t_0);$$

a и t_0 получаются из предварительного и последующего периода (ср. следующий дальше численный пример); a имеет значение изменения температуры калориметра в единицу времени при разности температур калориметра и окружающей среды в 1° .

Вызванное тепловым обменом с окружающей средой изменение температуры калориметра между двумя произвольно выбранными временами τ_1 и τ_2 предварительного и последующего периода есть:

$$t' = -a \int_{\tau_1}^{\tau_2} (t - t_0) d\tau$$

На рисунке 298 (стр. 338)

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} (t - t_0) d\tau$$

есть разность площадей F_1 и F_2 .

¹ Ср. W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Verh. physikal. Ges. 5, 50 (1903); Ann. Physik 21, 23 (1906); Z. physikal. Ch. 53, 153 (1905).

² Закон Newton'a, собственно, относится к кинетике отдачи или поглощения тепла. Данная выше форма, применяемая на практике, применима, следовательно, лишь для тех случаев, когда теплоемкости во время наблюдения остаются с достаточным приближением постоянными. Во многих случаях приходится обращать внимание на это обстоятельство. Под t следует понимать, строго говоря, температуру внешней стенки калориметра. Чтобы последняя была равна средней температуре всего калориметра и температуре, отсчитанной по термометру, необходимо, чтобы внутри калориметра была обеспечена большая скорость теплообмена (перемешивание, металлическая теплопроводность).

Если температура калориметра сильно отличается от температуры окружающей среды (калориметрия при высоких и низких температурах), то этот способ не всегда оказывается пригодным, — величина a в законе охлаждения большей частью изменяется с температурой (см. стр. 359).

Остается измерить площадь между абсциссой t_1 (начальная температура) и лежащей над ней кривой (ср. измерение площадей, стр. 61) и вычесть площадь прямоугольника

$$(\tau_2 - \tau_1)(t_0 - t_1) = F. \quad \bar{\bar{I}}$$

Исправленное повышение температуры тогда равно:

$$T = (t_2 - t_1) - t'.$$

Способ вычисления легче всего можно проследить на численном примере.

Перед началом самого опыта термометр отсчитывался в течение 9 минут каждые 60 сек.

Отсчитанные температуры были:

Время в мин.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t	18,042;	057;	073;	088;	102;	*118;	131;	145;	160;	173
$\Delta = +$	0,015	16	15	14	16	13	14	15	13	

Как раз в начале 11-ой минуты реакция была пущена в ход, и после этого с начала 12 минуты опять каждые 60 секунд отсчитывалась температура. Отсчеты дали следующие результаты:

Время в мин.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
t	19,8	21,0	21,7	21,9	22,01	22,04	22,04	22,018	21,996	21,970
$\Delta = +$	1,2	+0,7	+0,2	+0,1	+0,03	$\pm 0,00$	$-0,02$	$-0,022$	$-0,026$	

Время в мин.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
t	21,943	917	891	865	839	812	786	760	735	710
$\Delta = -$	0,027	26	26	26	27	26	26	25	25	

Средний тепловой обмен в течение первых 9 минут равняется в град./мин.: $\frac{18,173^\circ - 18,042^\circ}{9} = +0,0146^\circ$.

Температура к началу 11-ой минуты, т. е. к моменту начала реакций, следовательно равна $18,173 + 0,015 = 18,188^\circ$.

Выше показанный тепловой обмен $+0,0146^\circ$ в минуту отвечает средней температуре $\frac{18,173^\circ + 18,042^\circ}{2} = 18,107^\circ$.

Уже начиная с конца 19-ой минуты тепловой обмен делается опять практически постоянным. В продолжение последних 10 мин. обмен равен $\frac{21,710^\circ - 21,970^\circ}{10} = -0,0260^\circ$ в мин.,

а именно при средней температуре в $\frac{21,970^\circ + 21,710^\circ}{2} = 21,840^\circ$.

При изменении температуры на $(21,840 - 18,107)^\circ = 3,733^\circ$ тепловой обмен меняется, следовательно, на $0,0146 - (-0,0260) = 0,0406$. На градус изменение это равняется, следовательно, $\frac{0,0406}{3,733} = 0,0109$ (это коэффициент охлаждения a).¹

¹ В этом примере a — сравнительно велико; его можно, однако сделать значительно меньше, особенно, если применять сосуды Dewar'a. При ряде измерений целесообразнее всего работать с постоянным наполнением оболочки, поддерживая ее температуру, так же, как и температуру комнаты, постоянно на одной высоте. a имеет тогда при одной и той же полной теплоемкости испытуемой жидкости всегда постоянную величину; сильно отклоняющийся результат указывает на наличие ошибки.

Отсюда можно вычислить температуру, при которой не произойдет никакого теплового обмена

$$[18,107 + \frac{0,0146}{0,0109} = 21,840 - \frac{0,0260}{0,0109} = 19,45^\circ$$

(температура окружающей среды t_0). Для других температур t тепловой обмен таким образом $= (19,45 - t) \times 0,0109^\circ$ в минуту.

Из всего этого можно легко вычислить повышения (или понижения) температур от начала реакции (11-ая минута) до того момента, когда установится постоянный теплообмен. Средняя температура в продолжение 11-ой минуты равна, например, $\frac{18,19 + 19,8}{2} = 19,0^\circ$.

Тепловой обмен с окружающей средой равнялся, следовательно, $(19,45 - 19,0) \times 0,011 = 0,45 \times 0,011 = + 0,005^\circ$, т. е. если бы не было никакого обмена, то температура была бы в конце 11-ой минуты на $0,005^\circ$ ниже. Аналогично вычисляется повышение или понижение t° для всех остальных минут. На основании этого расчета выводится следующая таблица:

Время	Средн. темп. t	Тепловой обмен $(19,45 - t) \times 0,0109$	
11-ая минута	19,0	+ 0,45	$\times 0,0109$
12	» 20,4	- 1,0	$\times 0,0109$
13	» 21,4	- 2,0	$\times 0,0109$
14	» 21,8	- 2,4	$\times 0,0109$
15	» 21,95	- 2,50	$\times 0,0109$
16	» 22,02	- 2,57	$\times 0,0109$
17	» 22,04	- 2,59	$\times 0,0109$
18	» 22,03	- 2,58	$\times 0,0109$
19	» 22,01	- 2,56	$\times 0,0109$
20	» 21,98	- 2,53	$\times 0,0109$

$$E = - 20,3 \times 0,0109 = - 0,221$$

Это значит, что, вследствие теплового обмена температура в конце 20-ой минуты на $0,221^\circ$ ниже, чем она была бы, если бы тепловой обмен отсутствовал. При отсутствии теплового обмена, конечно, температура была бы длительно равна $21,970 + 0,221 = 22,191^\circ$, так что повышение температуры, вызванное реакцией, достигает $22,191^\circ - 18,188 = 4,003^\circ$. Указанные вычисления не строго правильны, но пригодны для большинства практических целей. Правильнее следующий способ, основанный на способе наименьших квадратов.¹ Температурный обмен на единицу времени имеет при этом следующий вид:

$$B = \frac{\sum \tau \cdot \sum (t - t_0) - n \sum \tau \cdot (t - t_0)}{(\sum \tau)^2 - n \cdot \sum \tau^2},$$

где τ обозначает время (0, 1, 2... n), t — соответственные температуры (18,042, 18,057...). Для предварительного периода (минуты

¹ Ср. K o h l r a u s c h, Prakt. Physik.

от 0 до 9-й) мы имеем, следовательно, если t_0 положим равным 18,042:

$$\begin{aligned}\sum \tau &= 0 + 1 + 2 \dots + 9 = 45 \\ (\sum \tau)^2 &= 45^2 = 2025 & n &= 10 \\ \sum \tau^2 &= 0 + 1 + 4 + 9 \dots + 81 = 285\end{aligned}$$

$$\sum (t - t_0) = 0,015 + 0,031 + 0,046 \dots + 0,631 = 0,663$$

$$\sum \tau (t - t_0) = 0,0 + 1 \cdot 0,015 + 2 \cdot 0,031 + 3 \cdot 0,046 + \dots + 9 \cdot 0,131 = +14,211,$$

так что

$$B = \frac{45 \cdot 0,663 - 10 \cdot 4,21}{2025 - 10 \cdot 285} = \frac{12,3}{82,5} = +0,0149^\circ,$$

а для последующего периода, начиная с конца 20-ой минуты ($t_0 = 21,970$)

$$\begin{aligned}\sum \tau &= 0 + 1 + 2 \dots + 10 = 55 \\ (\sum \tau)^2 &= 3025 & n &= 11 \\ \sum \tau^2 &= 0 + 1 + 4 + 9 + \dots + 100 = 385\end{aligned}$$

$$\sum (t - t_0) = -(0,027 + 0,053 + 0,079 + \dots + 0,260) = -1,442$$

$$\sum t(t - t_0) = -0 \cdot 0 - (1 \cdot 0,027 + 2 \cdot 0,053 + 3 \cdot 0,079 + \dots + 10 \cdot 0,260) = -10,074,$$

откуда

$$B = \frac{-55 \cdot 1,442 + 11 \cdot 10,074}{3025 - 11 \cdot 385} = -\frac{31,5}{1210} = -0,0260^\circ.$$

Следовательно, практически получается тот же результат.

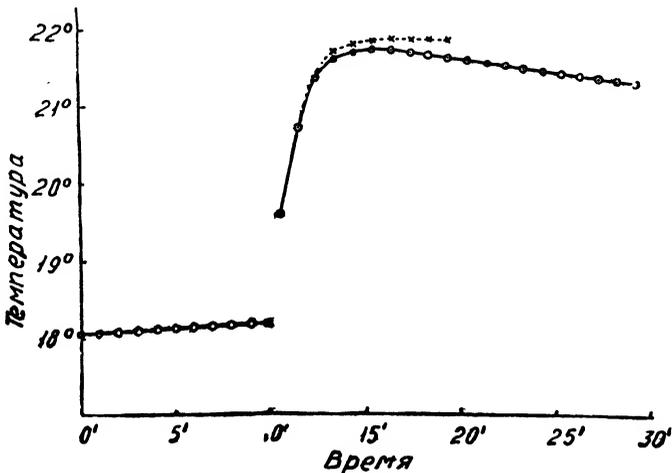


Рис. 299. Вычисленный и наблюдаемый ход температуры.

Рисунок 299 показывает, наряду с истинным ходом температуры, и вычисленный (если бы от начала 11-ой минуты не происходило никакого обмена). Наблюдаемые величины изображены кружками, вычисленные — крестиками.

Если изменение температуры, вызванное реакцией, спадает очень быстро (например, при растворении, нейтрализации, сжигании), можно часто без заметной ошибки найти истинный скачок температуры, экстраполируя плавный ход температурной кривой в обе стороны до середины главного периода. График (рис. 300) показывает этот способ.

Если требуется еще большая точность, например, при определении удельных теплоемкостей, то надо принять во внимание, что теплоемкость всей системы часто бывает больше в конце опыта, чем в начале, так что определенный в начале тепловой обмен в течение опыта заносится в вычисление слишком высоким. Это обстоятельство можно совсем устранить, если к началу опыта урегулировать температуру так, чтобы температурный ход был = 0 (например, таким путем, что всю калориметрическую установку, готовую к опыту, предоставить самой себе до утра). В других случаях это удается, если тепловой обмен перед реакцией ввести в расчет с множителем $\frac{K}{K_1}$, где K — полная теплоемкость системы перед опытом, а K_1 — после опыта.

При более точных измерениях нужно для определения теплового обмена перед опытом и после него применять приведенный на стр. 342 способ расчета. Затем температуру в момент начала реакции (которая играет большую роль в конечном результате) нужно вычислить точнее, экстраполируя ее при помощи каждого измерения предварительного периода и найденного теплового обмена и выводя среднее. В вышеприведенном числовом примере мы имели бы

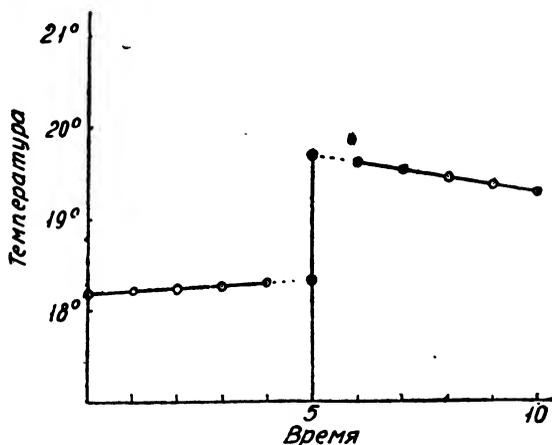


Рис. 300. Линейная экстраполяция при быстрых реакциях.

$$\begin{aligned}
 &18,042 + 10 \times 0,0146 \\
 &18,057 + 9 \times 0,0146 \\
 &18,073 + 8 \times 0,0146 \\
 &18,088 + 7 \times 0,0146 \\
 &18,102 + 6 \times 0,0146 \\
 &18,118 + 5 \times 0,0146 \\
 &18,131 + 4 \times 0,0146 \\
 &18,145 + 3 \times 0,0146 \\
 &18,160 + 2 \times 0,0146 \\
 &18,173 + 1 \times 0,0146
 \end{aligned}$$

$$118,089 + 55 \times 0,0146 = 118,892,$$

следовательно, температура к началу реакции была бы:

$$\frac{118,892}{10} = 11,889.$$

Таким же путем вычисляется температура к началу 21-ой минуты.¹

Если во время предварительного и заключительного периодов не наблюдается пропорциональности между температурой калориметра и временем, то температурный ход калориметра выражают квадратичной формулой и поступают в дальнейшем, как указано выше. Но нужно иметь в виду, что используются для расчетов только те участки кривой, которые оказываются выпуклыми относительно горизонтали, соответствующей температуре окружающей среды t_0 , например, отрезок до τ' и после τ'' на рис. 301.

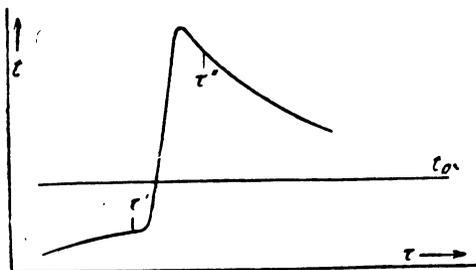


Рис. 301. Не линейный ход при предварительном и конечном периоде.

Под окружающей температурой всегда следует понимать температуру водяной оболочки.

Может случиться, что во время опыта она также изменится; тогда, естественно, изменится и

теплообмен. В этом случае нужно измерять также и температуру оболочки, выражая результаты аналитически или графически; в таких случаях полезно определять разность температур калориметра и оболочки непосредственно дифференциальным способом. Так как этот случай нередко встречается при определении скрытых теплот, то подробнее о нем и будет говориться при рассмотрении теплоты плавления.

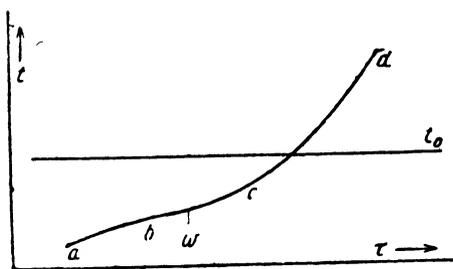


Рис. 302.

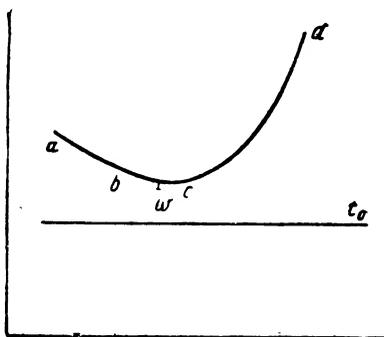


Рис. 303.

Переход предварительного периода в главный.

Бывают такие случаи, когда нельзя с достаточной точностью выбрать время начала реакции (например, при процессах затвердевания или плавления и при автокаталитических реакциях).

Если, например, температура изменяется по рис. 302, где t_0 обозначает окружающую температуру, то за время начала реакции нельзя считать абсциссу точки w , а при течении реакции по рис. 303 — за точку минимума, так как в обоих случаях в этих точках реакция уже начала

¹ Относительно теоретических вопросов, связанных с тепловым обменом, ср. White, Pap. Geophysical Laboratory, 479 (1923); J. Am. Chem. Soc. 40, 379 (1918).

развиваться. Убедиться в этом можно по рис. 304 (соответствующему рис. 302) и рис. 305 (соответствующему рис. 303). От v до a происходит выравнивание температуры с окружающим пространством, которое могло бы протекать и дальше до v' , если не будет начата реакция. Реакция, начинающаяся более или менее резко при a , без выравнивания вызвала бы повышение температуры по кривой asr . Обе кривые, будучи совмещены, дают истинное течение процесса по линии $vawr$. Если теперь сначала, т. е. от v до a , наблюдения производились достаточно точно, то истинное течение уравнительной кривой после a можно экстраполировать и таким образом считать за a точку, в которой расходятся $vawr$ и vav' .

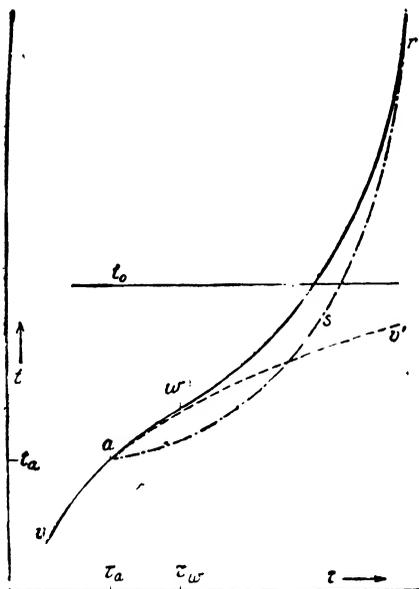


Рис. 304.

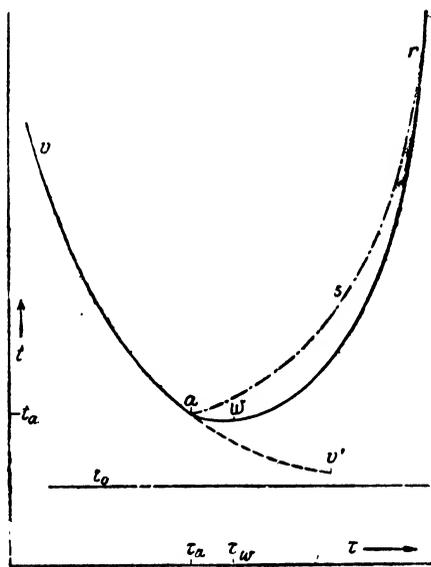


Рис. 305.

Абсциссу τ_a можно считать тогда за время начала реакции. Достоверность этого расчета зависит конечно от точности наблюдений в начале и от кривизны отдельных кривых. Она тем больше, чем быстрее наступает реакция при a ; тогда a оказывается близким к w . Кроме того выгодно, чтобы t_a лежала как можно ближе к t_0 .

Нужно еще раз подчеркнуть, что все сказанное до сих пор относительно теплообмена основано на допущении, что теплоемкость не зависит от температуры. Если нельзя сделать такого допущения, то ее зависимость от температуры должна быть известна; это очень усложняет вычисления.

Адиабатические калориметры. Описанные до сих пор меры предосторожности могут только помочь уменьшить или регулировать теплообмен, но не уничтожают его совершенно. Принципиально возможно совершенно уничтожить его, поддерживая оболочку калориметра и реакционный сосуд всегда при одной и той же температуре. Такой «адиабатический кало-

риметр», введенный Th. W. Richards'ом,¹ требует наличия регулирующего механизма, который работает согласованно с температурой реакционного сосуда. Для этой цели были сконструированы автоматические приспособления, но оказалось, что регулирование от руки при непрерывном наблюдении гораздо удобнее, по меньшей мере для непродолжительных точных измерений, для которых очень часто и применяются эти приборы в настоящее время. Точнее всего равенство температуры калориметра и оболочки поверяется при помощи дифференциального термоэлемента (см. ч. II, гл. 19); оболочка обогревается или электрическим током или химическими методами:² так, напр., используется теплота нейтрализации крепких кислот щелочами (Richards). Оболочку наполняют раствором NaOH вместо воды и из бюретки добавляют струю кислоты, регулируя добавление помощью крана. Если нужно охлаждение, а не нагревание, то в воду вливают подобным же образом концентрированный раствор азотнокислого аммония.³

Метод этот значительно точнее других, но аппаратура громоздка. Иногда необходим даже второй наблюдатель. Рекомендуются пользоваться этим методом только тогда, когда необходимо достигнуть высшей точности (до сих пор — около 0,3 — 0,1‰), или же когда теплообразование происходит настолько медленно, что теплообмен маскирует большую часть его, так что теплообмен нельзя будет рассматривать, как поправочную величину. При применении этого способа в особенности нужно озаботиться исключением по возможности всех термических искажений.

Термические искажения. Здесь идет речь о неравномерном распределении температуры в различных частях прибора. До сих пор принималось, что калориметр и оболочка являются двумя тепловыми резервуарами, каждый из которых имеет определенную вполне одинаковую в разных частях температуру. Это, однако, не вполне точное допущение, так как отдельные части ведут себя различно как в отношении теплопроводности, так и в отношении теплоемкости; кроме того теплота распространяется из реакционного сосуда сначала через стенки нескольких сосудов, затем в воду калориметра и сосуд его, после этого через свободное пространство оболочки и т. д., а иногда еще предварительно проходит сквозь конвекционный экран (см. стр. 336).

Кроме того при перемешивании, которое должно способствовать такому переходу теплоты, также развивается тепло, нуждающееся в равномерном распределении. Итак, время, потребное на то, чтобы свести к «безвредному» минимуму имеющиеся в различных местах калориметра разности температур, вызывает задержку измеряемого значения t° и изменения в теплообмене. Если сделать разность температур калориметра и оболочки очень малой или, как при адиабатическом способе, практически равной нулю, то вышеупомянутые различия будут выравниваться

¹ Z. physikal. Ch. 52, 551 (1905); 59, 532 (1907); 64, 187 (1908). См. также Barry, J. Am. Chem. Soc. 42, 1911 (1920); Bompiani u. Rümelin, Physikal. Z. 15, 152 (1910); Cohen, Moesveld u. Helder mann, Z. physikal. Ch. 109, 100 (1924).

² О непосредственном нагревании жидкости в оболочке переменным током см. F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. 38, 1473 (1916); 46, 906 (1924).

³ V. Wartenberg u. Lerner-Steinberg, Z. physikal. Ch. 122, 113, 121 (1926).

соответственно медленнее, что уменьшит преимущества последнего способа.¹

Кроме хорошего перемешивания, не развивающего большого количества тепла, нужно обращать внимание на особо тщательное покрытие калориметра. Нецелесообразно изолировать его непосредственно сверху, — под изолирующей крышкой нужно предусмотреть пространство для термической выравнивания. Достигается это при помощи тонкой медной или серебряной крышки, которая, как видно² из рис. 306, погружена непосредственно в жидкость калориметра при помощи патрубка *S*. Над этой крышкой находится крышка *D* с двойными стенками и воздушной прослойкой, которая погружена в воду рубашки; и только эта последняя прикрыта изолирующей подушкой *K*. При таком устройстве лучше всего достигается равномерное распределение температур и полная защита от испарения.

Металлический калоримстр. Хорошую теплопроводность металлов можно использовать для таких конструкций калориметров, при которых требуется избегать мешалки. Массивный кусок металла подходящей величины (Cu, Al) прикрепляют к сосуду при помощи соответственно просверленных отверстий. В сосуд погружены объекты для исследования и термометр. Отверстия заполняются передаточной жидкостью или мелкими металлическими стружками; весь металлический кусок снаружи окружается приспособлениями для сохранения тепла. Если известен вес металла и жидкости, то водяной эквивалент тем самым уже дан. Конструкции по этому принципу применялись для точных определений с большим успехом.³

Даже простая установка Nernst'a и Lindemann'a работает достаточно точно. В ней медная болванка вставлена в сосуд Dewar'a с помощью промежуточного слоя из сплава Wood'a. Так как измерять температуру без промежуточной жидкости ртутным термометром нельзя, то приходится пользоваться термоэлементом, для чего требуется зеркальный гальванометр. Другую очень удобную форму описал W. A. Roth.⁴

Удельные теплоемкости твердых и жидких тел. Твердые тела нагреваются в соответствующем термостате, например, при помощи паров кипящих жидкостей; затем переносятся в калориметрическую жидкость и в ней охлаждаются. Если *K* — полная теплоемкость калориметра вместе со всеми добавочными частями, *c* — определяемая удельная теплоемкость, *m* — вес исследуемого тела, *t_a* — начальная, *t_b* — конечная

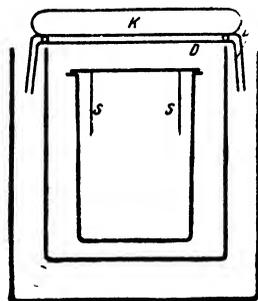


Рис. 306. Защитная крышка для равномерного распределения температуры.

¹ Теорию см. White, The modern Calorimeter.

² Отверстия для мешалки, термометра и т. п. на рисунке не изображены. Рисунок взят у White, J. Am. Chem. Soc. 48, 1149 (1926). О микро-модификации адиабатического калориметра для определения теплот растворения см. G. Lipssett, F. M. J. Johnson u. O. Maass, J. Am. Chem. Soc. 50, 1030 (1928).

³ Nernst u. Lindemann, Ber. Berl. Akad. 433 (1910); Brönsted, Z. Elektrochem. 18, 714 (1912); A. Magnus, Ann. Physik (4) 48, 193 (1915); 70, 303 (1923); Oberhoffer u. Grosse, Stahl u. Eisen, 47, 576 (1927).

⁴ Z. angew. Ch. 40, 734 (1927); Roth u. Bertram, Z. Elektrochem. 35, 300 (1929).

температура калориметра (обе исправленные) и t_m — начальная температура нагретого тела, то

$$K(t_b' - t_a) = c m (t_m - t_b),$$

откуда

$$c = \frac{K(t_b - t_a)}{m(t_m - t_b)}.$$

Отсюда видно, что $t_b - t_a$ и $t_m - t_b$ должны определяться с одинаковой относительной точностью: если, например, $t_b - t_a$ равно 1°C и определено с точностью до $0,001^\circ$, а t_m равно 100° , в то время как t_b лежит при 20° , то требуется определить t_m только с точностью до $0,08^\circ \text{C}$, чтобы в результате получить равные пределы ошибок.

Для нагревания до постоянной начальной температуры лучше всего пользоваться стеклянной паровой муфтой, форма которой приведена на рис. 307; подвод и отвод пара производится при помощи

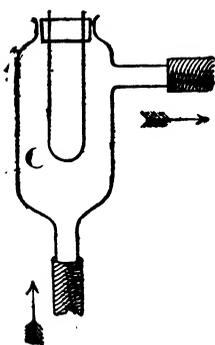


Рис. 307. Паровая рубашка.

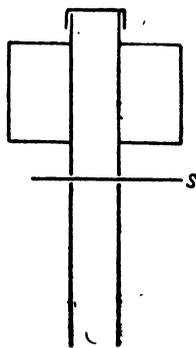


Рис. 308. Схема нагревательной печи.

каучуковых трубок, которыми однако можно пользоваться только для водяного пара. Паровой котел, который заполняется водой или другими соответственно ниже или выше кипящими жидкостями (спирт, толуол, ксилол, анилин), должен быть помещен по возможности дальше от калориметра, лучше всего в соседнем помещении, или же его надо отделить от калориметра хорошо отражающими изолирующими оболочками. Внутренние трубки затыкаются ватой в продолжение нагревания, которое должно продолжаться минимум полчаса.

Перенос тела из внутренней трубки в калориметр производится после удаления пробки опрокидыванием прибора.

Если требуется нагрев до более высоких температур, то лучше всего пользоваться предохранительной оболочкой в форме толстостенного, снаружи хорошо отполированного металлического цилиндра, в котором тело нагревается и из которого нагретое тело должно быть переведено в калориметр так, однако, чтобы последнее не изменило своей температуры за требуемый для этого промежуток времени. Для этой цели часто употребляется устройство, схематически изображенное на рис. 308. Тело укрепляется в верхней трубке, снабженной крышкой и нагревательной муфтой, так чтобы оно могло легко выпасть оттуда; когда оно должно упасть через трубку в помещенный ниже калориметр, — вынимают заслонку S , дают телу упасть и снова закрывают S . Чтобы избежать влияния излучения перед падением тела, помещают предварительно на короткое время нагревательную трубку и калориметр друг над другом.¹ Для этого печь поворачивается на штативе или передвигается по рельсам.

¹ Ср., напр., Schübel, Z. anorg. Ch. 87, 81 (1914); Richter, Z. Instr. 32, 177, 1234 (1912); далее у Eucken, Handb. d. Experimentalphysik, VIII, 1.

Для охлаждения до низких температур служит соответствующий прибор, наполненный смесью твердого угольного ангидрида с эфиром (или другими охлаждающими смесями) или жидким воздухом.

Наиболее удобными для установки любых температур выше комнатной температуры являются электрические термостаты, имеющие очень широкое применение, и все больше и больше входящие в употребление (ср. гл. 5-я); с удобством применима также для нагревания до высоких температур (до 1500°)¹ заключенная в вакууме угольная спираль.

Во многих случаях, например, в случае жидкостей или растворимых твердых веществ, нельзя помещать тело непосредственно в воду калориметра. В таких случаях вещество надо поместить в оболочку, препятствующую соприкосновению тела с водой. Такая оболочка должна по возможности хорошо проводить тепло; поэтому, если твердые тела находятся внутри оболочки в кусках, то для облегчения теплообмена, рекомендуется ввести кроме того в нее еще какую-нибудь жидкость или газ, лучше всего — водород. Теплоемкости всех этих добавочных тел должны быть определены заранее и при тех же условиях и на тех же материалах, как и в основном опыте.² Благоприятное действие оказывает также насаженное снаружи радиальное «оперение» из металлических полосок.

Малые количества жидкости помещают, по Marignac'у, в платиновую колбочку, через пробку которой проходит термометр; Schiff придал платиновому сосуду крестообразное сечение для увеличения его поверхности (и для облегчения теплоотдачи) и употреблял его как мешалку. Нужно озаботиться, особенно при летучих жидкостях, чтобы сосудик этот был по возможности целиком заполнен жидкостью, потому что в противном случае получают ошибки за счет теплоты конденсации образовавшегося пара. U. Behn³ употреблял для определения теплоемкости воды заплавленный платиновый сосудик. Пригодными являются также заплавленные кварцевые сосудики, потому что они переносят, не лопааясь, внезапные изменения температуры.⁴

Теплоемкость жидкостей, доступных в больших количествах, как, напр., растворов солей и т. п., можно определять еще и таким путем: заключающейся в калориметре жидкости подводят известное количество тепла и определяют вызванное этим изменение температуры. Введение этого количества тепла можно производить различными путями. В качестве «калорифера» Andrews'a употребляется термометр с очень большим ртутным резервуаром; верхняя часть термометра имеет две пометки, напр., при 80° и при 20° ; его нагревают выше 80° и дают ему возможно медленнее охладиться (в полированной металлической оболочке или в Dewar'овском сосуде). В тот момент, когда ртуть устанавливается на 80° , его погружают в калориметр и снова вынимают его, когда ртуть проходит через вторую пометку. Количество тепла, которое пере-

¹ P. Oberhoffer, Диссертация, Аахен (1907).

² Ср., напр., Pollitzer, Z. Elektrochem. 17, 5 (1911); Koref, Ann. Physik (4) 36, 49 (1911); Schimpff, Z. physikal. Ch. 71, 257 (1910); Nernst, Ann. Physik (4) 36, 395 (1911); Uucken, Physikal. Z. 10, 587 (1909).

³ Ann. Physik 16, 653 (1905).

⁴ C. Dieterici, An. Physik 16, 593 (1905); A. H. Dixon u. Re-debush, J. Am. Chem. Soc. 49, 1162 (1927).

носятся таким путем, лучше всего определять, наполняя калориметр водой. Если W — количество воды и K — водяной эквивалент калориметра со всеми его частями, то отданное калорифером количество тепла q равно

$$q = (W + K) (t_b - t_a),$$

где t_a — начальная, t_b — конечная температура воды (обе исправленные). Если затем во 2-ом опыте взятое количество жидкости будет W' и повышение температуры $t_b' - t_a'$, то удельная теплоемкость c' жидкости дается уравнением:

$$(W' c' + K) (t_b' - t_a') = q,$$

$$c' = \frac{q - K (t_b' - t_a')}{W' (t_b' - t_a')}.$$

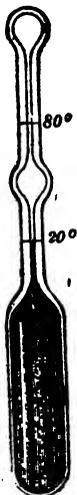


Рис. 309.
Калорифер.

Для того, чтобы содержимое калорифера в момент удаления его из калориметра не обладало внутри заметной разностью температур, опыт должен быть проведен так, чтобы конечная температура калориметрической жидкости была бы примерно на 2° ниже конечной температуры калорифера, следовательно, в вышеприведенном примере была бы приблизительно 18° . См. об этом Pfaundler ¹.

Требуемые для калорифера условия легко вычислить. Если удовлетворяться повышениями температуры на 1° , что легко достижимо при употреблении достаточно чувствительных термометров, то при калориметре емкостью в 0,5 л требуются 500 кал., которые отвечают при изменении температуры калорифера с 80° до 20° количеству тепла $\frac{500}{80} = 8,3$. Так как 1 мл ртути имеет теплоемкость 0,46, то это количество получается при ртутном сосудике, емкостью в 18 мл. Калорифер не нужно делать настоящим термометром: достаточно пометить на рукоятке два штриха, которые обозначают начальную и конечную температуру. Чтобы достигнуть достаточной чувствительности при не очень большой длине верхней части термометра, на капилляре между обоими штрихами делают расширение, благодаря чему калорифер приобретает форму, показанную на рис. 309.

Такого рода прибор весит примерно 250 г; в случае, когда требуется сэкономить это сравнительно большое количество ртути, можно прибор наполнять водой или другой жидкостью. В этом случае нужно применить для передачи такого же количества тепла температурный интервал лишь от 20° до 50° . Хотя благодаря этому и достигается значительное уменьшение веса прибора, однако создается и некоторое неудобство, вызываемое худшей сравнительно с ртутью теплопроводностью. Чтобы устранить это неудобство, можно сосуд термометра делать из металла в форме трубки с насаженным капилляром и всему прибору придать такую форму, чтобы он одновременно мог служить и мешалкой. Относительно калорифера из массивной меди ср. v. Stackelberg. ²

Вместо того чтобы вводить определенное количество тепла при помощи калорифера, можно его получать в калориметре за счет x и m и

¹ Wied. Ann. 67, 439 (1899).

² Z. physikal. Ch. 26, 537 (1898).

ческой или электрической энергии. Первый способ разработан Thomsen'ом в такой форме: в жидкость помещается платиновая колба, внутри которой сжигается отмеренное количество водорода при помощи кислорода.¹ Метод этот требует довольно объемистого аппарата, однако подходящим подбором химических реакций его можно значительно упростить.

Принцип электрического метода состоит в том, что легко измеряемое количество электрической энергии превращается в тепловую энергию при пропускании тока по проволоке, находящейся внутри испытуемой жидкости. В качестве материала для проволоки, нагреваемой электрическим током, лучше всего пригодны сплавы манганина и константана, обладающие исключительно малым температурным коэффициентом удельного сопротивления. Далее пригодны также никкелин, нейзильбер и сплав платины и серебра. Чтобы создать возможно более быструю отдачу тепла окружающей жидкости, удобно применять плоскоотвальцованную проволоку и одновременно пользоваться ею в качестве мешалки. Для этой цели проволоке придают зигзагообразную форму и укрепляют ее в случае надобности на слюдяном кружочке. Концы проволоки ведут к толстым медным стержням, которые служат рукояткой мешалки (рис. 310). Если исследованию подвергаются водные растворы электролитов, нагревательная проволока должна быть изолирована, что достигается покрытием ее тонким слоем раствора каучука или гуттаперчи в бензине или слоем цапонового лака. Прекрасно служит для этой цели настоящий японский лак, который, однако, очень трудно достать.

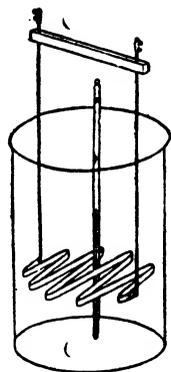


Рис. 310. Нагреватель мешалкой.

Roth² употребляет в таких случаях в качестве нагревательного сопротивления наполненную ртутью капиллярную трубку.

Относительно электрической лампочки накаливания в качестве нагревательного приспособления см. Косх.³

Хотя собственно электрические измерения будут подробно обсуждаться ниже, однако, здесь следует привести вкратце некоторые способы измерения электрической энергии: 1) Если принять, что сопротивление нагревательной проволоки в продолжение опыта остается постоянным, то измерять надо только силу тока и время. Превращенная в теплоту электрическая энергия (E) находится тогда из сопротивления (w) нагретой проволоки и силы тока ($i_{испр.}$) в продолжение каждого интервала времени Δ по формуле $E = w \cdot \sum i_{испр.}^2 \Delta$. 2) Разность потенциалов (π), измеряемая на концах нагревательной проволоки, тоже позволяет вычислить E , а именно: $E = \frac{1}{w} \sum \pi^2 \Delta$.⁴ 3) Если нельзя

¹ Pogg. Ann. 142, 337 (1871).

² Н о b e n, Methoden d. organ. Chemie — 1 том, 2 изд., стр. 983.

³ Zeitschr. f. d. ges. Kälteindustrie 1922, вып. 3.

⁴ При этом вольтметр надо присоединить непосредственно к концам нагревательной проволоки. Его сопротивление w' не должно быть слишком мало, и измеренная сила тока i подлежит исправлению по формуле: $i_{испр.} = i \frac{w'}{w' + w}$.

быть уверенным в том, что сопротивление нагревательной проволоки постоянно, надо измерять одновременно силу тока и разность потенциалов: $E = \sum \pi i_{\text{всп.}} \Delta$. 4) Измерение силы тока может быть заменено здесь (как и в п. 1) измерением разности потенциалов (π_1) на концах известного сопротивления (w_1), через которое проходит тот же ток:

$$E = \sum \pi \frac{\pi_1}{w_1} \Delta.$$

5) Наконец, количество электричества e может быть измерено (при помощи вольтамметра). Тогда $E = e\pi$.

Сила тока и напряжение измеряются либо непосредственно при помощи выверенного измерительного инструмента, либо по так называемому методу компенсации. Как сила тока, так и напряжение должны быть в продолжении всего опыта по возможности постоянными (аккумуляторная батарея большой емкости, добавочное сопротивление). Продолжительность нагрева не должна быть слишком большой для того, чтобы поправка на тепловой обмен не была слишком велика. Поправка может быть уменьшена, если применять Rumford'овский искусственный прием. С другой стороны, продолжительность нагрева не должна быть слишком малой (не менее полминуты), потому что иначе ошибки в определении времени будут слишком велики. Время определяется при помощи выверенного секундомера; очень удобным является приспособление, при помощи которого ток и секундомер могут быть одновременно включены и выключены. Для этой цели можно легко приспособить автоматический арретир Lux'a (см. главу 15).

Требуемое количество энергии видно из следующего примерного расчета. Калориметр содержит примерно 500 г воды. Если удовлетвориться повышением температуры в 1° , то для этого потребуется 500 кал. = 2,1 кдж (килоджоуль) = 2,1 киловольт амперсекунд; если продолжительность нагрева не должна превышать 100 сек., то мощность тока в нагревательной проволоке должна равняться 21 вольтампер (уатт).

Если две различные жидкости будут последовательно друг за другом нагреваться в одном и том же калориметре и с одной и той же нагревательной проволокой, то отношение их удельных теплоемкостей можно определить без знания абсолютного значения употребленных электрических величин.

Для сравнения жидкостей удобно также применение двух по возможности равных калориметров с равными нагревательными сопротивлениями, которые нагреваются одним и тем же током. Если подобрать количества жидкостей таким образом, чтобы повышения температур были приблизительно равными, и калориметры переменить один на другой при втором определении, чтобы устранить некоторое возможное неравенство условий, то в среднем из обоих опытов выпадает теплообмен с окружающей средой, так же как возможные изменения сопротивления проволоки с температурой.¹

¹ Подробности см. у Pfaundler, Wien. Ber. 100, 352 (1891); Schlamp, Wied. Ann. 58, 759 (1896); Griffiths, Phil. Mag. 39, 47 (1895); Magie, Physic. Rev. 9, 65 (1899); 13, 91 (1901); 14, 193 (1902); 17, 105 (1903); Rümelin, Z. physikal. Chem. 58, 449 (1907); v. Steinwehr, там же 38, 185 (1901); Swietoslowski, рефер. Ann. Physik, Beibl. 34, 350 (1910). Следует

Твердые тела могут, так же как и жидкости, нагреваться электрическим методом, если их помещать в хорошо проводящие сосуды.¹

Все эти методы дают среднюю удельную теплоемкость между температурами нагревательного аппарата и калориметра. Так как для теоретических целей часто желательно определять истинные удельные теплоемкости при определенных температурах, то для этой цели разработан целый ряд способов, которые основываются большей частью на том, что хорошо термически изолированному предмету, замкнутому в сосуд известной емкости (который нагревается совместно), подводится некоторое малое измеренное количество электрической энергии, и измеряется возникающее изменение температуры. Если имеются чувствительные приборы для измерения температуры электрическим путем, то можно работать с такими малыми изменениями, что температурный коэффициент удельной теплоемкости не проявляется, т. е. получается истинная удельная теплоемкость.

Так, например, Eucken² и др. в лаборатории Nernst'a работали со следующей установкой (рис. 311). Тело *S* помещается в маленький металлический сосуд *M*, снабженный нагревательной проволокой снаружи или внутри двойной стенки: сосуд этот, по возможности хорошо теплоизолированный, вносится в замкнутый эвакуированный до высокого вакуума стеклянный сосуд *G*. Этот последний находится в термостате с прочно установленной температурой. Для измерения температуры термоэлементов батарея может быть присоединена к *G* или *M* (см.

гл. 18); но так как нагревательная проволока сама меняет свою температуру, то можно из вызванного этим изменения ее сопротивления определять также и изменение температуры (Nernst). Если объект сам является электрическим проводником, — например, если это металл, — то этот способ можно еще упростить. В течение некоторого времени пропускают сильный ток измеренной силы через стержень или толстую проволоку известных размеров. В стержне проделано несколько мелких отверстий, к которым присоединяют места сплавов термоэлементов для определения температуры. Выполненный в такой форме метод имеет тот недостаток, что требуются токи значительной силы, и что необходимо особое исследование нарушений равномерного распределения температуры из-за этих отверстий.³

также упомянуть очень изящный метод истечения для жидкостей Callendar u. Barnes, Z. physikal. Ch. 32, 153 (1900); простой прибор, основанный на этом методе, пригодный для практикума, описан Н. Т. Barnes, Science 27, 790 (1908).

¹ Об измерении при высоких температурах (1650°) ср. F. M. Jaeger et E. Rosenbohm, Rec. Trav. chim. 47, 513 (1928).

² Phys. Zeit. 10, 587 (1909). Этот метод был улучшен Eucken'ом и Simon'ом с сотрудниками, а также E. Lange, v. Giauque и в Лейденской лаборатории. См. Eucken, Handbuch d. Experimentalphysik. VIII, 1 (1929).

³ Jaeger u. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Tech. Reichsanst. III, 269 (1901); Lecher, Verh. Dtsch. phys. Ges. 9, 647 (1907); Oberhoffer, ср. стр. 347, прим. 3.

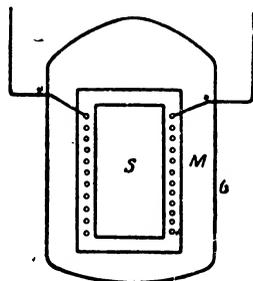


Рис. 311. Вакуумный калориметр с электрическим обогревом и измерением.

V. Pirani¹ употреблял очень тонкие проволоки, которые нагревались очень короткое время. Потери через излучение надо определить пробными опытами без нагревания, а изменение температуры может быть выведено из изменения сопротивления самой проволоки. Электрическое измерение производилось осциллографически (ср. главу 15); время регистрировалось фотографированием.

В случае, если нельзя иметь в своем распоряжении этих дорогих аппаратов, можно применять следующий сходный метод.²

Проволока *A* известных размеров закрепляется, как показано на рис. 312, на толстых медных проволоках *D* в пришлифованной к стеклянной трубке *G* крышке *S*.

Медные проволоки вмазываются при помощи сургуча в маленькие трубочки. В крышке *S* имеется трубка *B*, в которую сверху таким же способом вставлен при помощи шлифа изолированный термоэлемент *Th*. Для охлаждения водой мест, замазанных сургучом, *Th* и *G* окружены широкими стеклянными трубками, укрепленными пробковыми кольцами и замазкой, и, наконец, от *B* ответвляется ведущая к насосу боковая трубка *C*, при помощи которой можно устанавливать вакуум — примерно в 0,0001 мм ртутного столба. Нижнюю часть *G* помещают в электрическую печь по возможности постоянной температуры, контролируя последнюю при помощи термоэлемента *Th*. Затем измеряется сопротивление *A* — включением мостика и гальванометра (гл. 16) — и после этого оно компенсируется так, чтобы стрелка гальванометра оставалась на нуле. Если на короткий момент включить ток через *A*, то вследствие нагревания баллистический гальванометр дает отклонение,

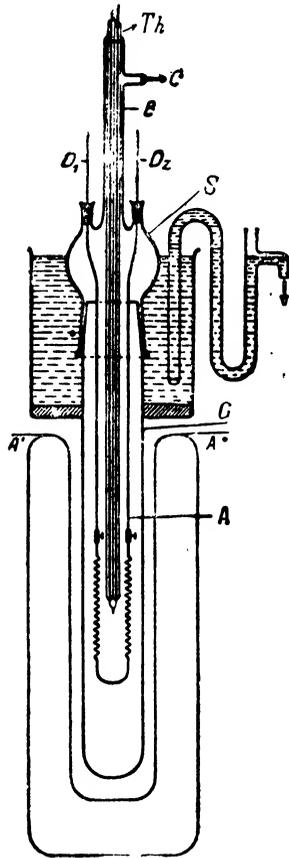


Рис. 312. Прибор для определения удельной теплоемкости металлов.

и из величины этого отклонения, при помощи ранее установленной кривой, дающей зависимость сопротивления *A* от температуры, можно вывести повышение температуры. Синхронно с током нагрева включается и прибор для измерения времени — выверенный камертон, приводимый в движение электрически, который зарисовывает кривую на закопченном быстро вращающемся барабане. Начало и конец времени нагрева тоже отмечаются на барабане точками. Подсчет изгибов на кривой дает продолжительность опыта. Напряжение берется, по возможности, от постоянного и особо контролируемого аккумулятора *a* (рис. 313). Определение силы тока можно тоже производить отдельно от основного измерения таким образом, что аккумулятор замыкается не только через испытуемую цепь *V*,

¹ Verh. Deutsch. physikal. Ges. 10, 1037 (1912).

² Behrens u. Drucker, Zeitschr. f. phys. Ch. 113, 79 (1924). Drucker, там же 138, 673. 1927. — Очень сходен ранее применявшийся способ Nagre'a (Bl. Bur. Stand. 11, 257, 1915). См. также Zwickler u. Schmidt, Physika, 8, 349, 1928.

но в нее включается дополнительно большое по сравнению с ее собственным сопротивлением W по рис. 313. Показание амперметра A отсчитывают перед опытом, когда переключатель занимает левое положение, и непосредственно перед опытом его переводят направо. Все это можно проделывать со дним единственным электромагнитом, якорь которого снабжен необходимыми контактами. Для большей уверенности можно части цепи v придать такое же сопротивление, как V , и к концам V присоединить еще вольтметр.

Дальнейшее упрощение можно получить при помощи установки, регистрирующей подаваемую V тепловую энергию, как таковую: благодаря этому можно было бы избегать измерения силы тока, напряжения и времени. Для этой цели может быть применен термически хорошо изолированный калориметр по Schottky, основанный на термическом расширении жидкостей (ср. стр. 377). Corbino¹ также нагревал проволоку коротким «толчком тока» и измерял эффект осциллографически или баллистически. Эти способы прекрасно применимы при не очень высоких температурах; выше 400° начинается потеря теплоты вследствие лучеиспускания, которая устранима, как потеря вследствие теплопроводности, заключением аппаратуры в высокий вакуум; эта потеря значительна и требует особого определения. Потеря вследствие теплопроводности концов проволоки определяется измерением с проволоками различной длины; потеря с поверхности — исследованием проволок различной толщины. Если проводимость тела не металлическая, то кроме описанного выше (стр. 353) способа нагревания при помощи вспомогательной проволоки возможно применять также нагревание подачей лучистой теплоты извне. Klinkhardt² использовал для этого медленные катодные лучи, исходящие от расположенного вблизи объекта накаливаемого электрода (вольфрамовая проволока, покрытая слоем окиси тория, см. гл. 17). Он получал достаточно точные результаты вплоть до $t = 1\ 000^\circ$.

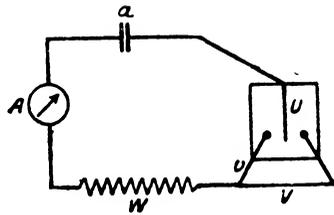


Рис. 313. Схема соединений к рис. 312.

Теплоемкость газов c_p (ср. стр. 331) можно определять следующим образом: газ пропускается из нагревательного прибора известной температуры через калориметр, которому он должен отдать свой избыток тепла по возможности нацело. Выходящий газ испытывается на одинаковость его температуры с температурой калориметра. Если давление отличается от атмосферного, то его надо измерять у входа и после выхода из калориметра. Пропущенное количество газа может быть определено из давлений и емкостей обоих резервуаров; для той же цели годятся измерители скорости течения газа (ср. стр. 169).³ Для измерения количества

¹ Physikal. Z. **13**, 375 (1912 и **14**, 915 (1913).

² Z. Elektroch. **32**, 534 (1926); Ann. Physik (4) **84**, 167 (1927).

³ Ср. литературу у Holborn, Scheel u. Hennig, Wärmetabellen (1919). Применение к водяному пару у Knoblauch и его сотрудников, Forsch.-Arb. V. D. Ingen. 1905, вып. 21; 1906, вып. 36; 1911, вып. 109; Zeitschr. Ver. D. Ingen. 1911, стр. 665; 1915, стр. 376; 1922, стр. 17. См. далее Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 96 (1910). Относительно точных измерений у газов при низких температурах ср. Scheel u. Heuse, Ann. d. Phys. (4), **37**, 70 (1912) и следующие ссылки. — K. Bennewitz u. H. Wend-

тепла по Nernst'у и др. ¹ целесообразно пропускать газ через металлический сосуд, наполненный металлическими (серебряными) стружками и находящийся в калориметре с жидкостью.

Измерение при постоянном давлении. Для определения c_p очень удобен введенный Lummer'ом и Pringsheim'ом ² принцип измерения изменений температуры при адиабатическом изменении давления. В середину замкнутого большого объема газа вводят очень тонкую металлическую полоску или проволоку (нить Wollaston'a), сопротивление которой можно точно и быстро измерить. Сосуд помещают в термостат и наполняют испытуемым газом под известным давлением.

Сообщение с атмосферой осуществляется помощью крана с большим отверстием; давление создается несколько выше атмосферного. Если необходимо работать при меньшем давлении, то отводную трубку с краном можно подвести к вспомогательному баллону, ³ давление в котором достаточно мало (если нужно, то в нем создается вакуум). Для очень высоких давлений вспомогательный баллон может быть наполнен сжатым до потребного предела газом. Если при кратковременном открытии крана улетучится некоторое количество газа, то изменится и температура общей массы газа, а вместе с ней и сопротивление металлической полоски, малая теплоемкость которой повлечет за собой незначительное отнятие тепла от газа для изменения ее температуры. Эта полоска хорошо защищена от теплопотерь находящейся при той же температуре большой массой газа. Если предварительными опытами приблизительно установлено ожидаемое отклонение стрелки, то производят соответствующую установку на мостике: тогда гальванометр сначала остается в покое и затем уже медленно дает отклонение вследствие выравнивания температуры. Можно измерять также отклонение гальванометра, но тогда нужно сообщать проволоке лишь один короткий и всегда одинаковой продолжительности толчок тока, так как продолжительное отклонение не достигло бы своего максимального значения и изменилось бы различно в зависимости от условий опыта, вследствие описанного выше выравнивания температуры с термостатом. ⁴

Измерительный ток не должен, конечно, развивать заметного количества теплоты. Потерю тепла в подводящих проводах исключают при помощи полосок различной длины, но одинакового сечения, как указано на стр. 355. Потери вследствие лучеиспускания тем меньше, чем ниже температура опыта; ее можно определить отдельным опытом при том же давлении.

Таким образом, измерение дает величину $\frac{dp}{dt}$ (или $\frac{dT}{dp}$) изменения температуры с давлением при адиабатическом процессе. Удельная теплоемкость тогда будет равна:

$$c_p = T \frac{dp}{dt} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p,$$

roth [Z. Physik. Ch. 125, 111 (1926)] разработали способ измерения удельной теплоемкости c_p при критической температуре.

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 96 (1910). См. также Holborn и Penning, Ann. d. Phys. (4), 23, 809 (1907).

² Ann. Physik (3), 64, 555 (1898).

³ Так же следует поступать, если хотя бы избежать потерь испытуемого газа.

⁴ О приспособлениях для электрических измерений, в особенности для этого «баллистического» способа, см. гл. 14.

где производная $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$ представляет собою известный из других опытов абсолютный коэффициент расширения при постоянном давлении (для идеальных газов — $0,00367 v$).¹

Измерения c_p (теплоемкости при постоянном объеме) требуют вообще для повышения эффекта употребления сжатых газов.² Удобный для этой цели способ выработан Pier'ом,³ Vjerrum'ом⁴ и Siegel'em.⁵ Этот способ основан на том, что к газу прибавляют некоторое количество других газов и вызывают при помощи искры их взрыв, при чем развивается большое количество тепла. Измерение производится по записи колебаний металлической мембраны,⁶ вставленной в стенку бомбы, вызываемых изменениями давления.

Отношение $c_p : c_v = \kappa$ можно определить по методу Clement u. Desormes или по методу измерения скорости звука Kundt'a.⁷

Теплота плавления. Общий способ состоит в том, что сначала определяется теплоемкость вещества в твердом и жидком состоянии (c_1 и c_2). Затем определяют, какое количество тепла отдает вещество, охлаждаясь от температуры t_a , лежащей выше точки плавления, до конечной температуры t_b калориметра, лежащей ниже точки плавления; пусть это количество тепла на единицу веса будет равно q . Тогда теплота плавления $\lambda = q - c_1(t_a - t_b) - c_2(t_a - t_b)$.

Опыт производят таким образом: с веществом, содержащимся в платиновом или серебряном сосуде с термометром, продельвают три опыта по его охлаждению, из которых два начинаются выше температуры плавления исследуемого вещества. Если, например, точка плавления лежит при 50° , то нагревают вещество до 70° , до 55° и до 45° и всякий раз охлаждают до температуры калориметра. Из первого и второго опыта находят теплоемкость вещества в жидком, а из третьего опыта — теплоемкость в твердом состоянии. Имея эти данные, возможно вычислить из второго опыта теплоту плавления по вышеприведенной формуле.

Иногда вещество легко поддается переохлаждению. Если переохлаждение наблюдается и при температуре калориметра, то достаточно только, после того, как наступило выравнивание температур, вызвать затвердевание, вводя в переохлажденную жидкость минимальное количество твердого вещества (затравку), для того, чтобы непосредственно определить теплоту плавления или, вернее, теплоту затвердевания тела при температуре калориметра. Эта последняя во всяком случае разнится от теплоты плавления при температуре плавления, а именно — она меньше ее на $\Delta t(c_2 - c_1)$, где Δt — разница между точкой плавления вещества и температурой калориметра, c_2 — удельная теплоемкость вещества в

¹ О дальнейшем развитии способа — см. A. Eucken u. K. v. Lüde, Z. physikal. Ch. (B) 5, 413 (1929); M. Trautz, Ann. Physik (4), 67, 463 (1922); 74, 285 (1924).

² Joly, Phil. Trans. (A) 182, 73 (1891); 185, 943 и 961 (1894).

³ Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 385 (1908); там же ссылки на более старые работы.

⁴ Там же 79, 513, 537; 81, 281 (1912).

⁵ Там же 87, 641 (1914).

⁶ Другой способ для очень низких температур дан у Eucken'a, Verh. Berl. Akad. Febr., 1912 г. Измерения при критической температуре см. K. Vepnewitz u. L. Splittgerber. Z. physikal. Ch. 124, 49 (1926).

⁷ Cp. Kohlrusch, Prakt. Physik. Применение к диссоциируемым газам у Selle, Zeitschr. f. physik. Chem. 104, 1 (1923). См. другой простой метод у Rüchardt, Physikal. Z. 30, 58 (1929).

жидком и c_1 — в твердом состоянии. Теплота плавления λ_s при точке плавления выводится тогда из теплоты плавления λ_t при t° по формуле:

$$\lambda_s = \lambda_t + \Delta (c_2 - c_1).$$

Если переохлаждение можно довести не до температуры калориметра, но до температуры немного более низкой, чем точка плавления, то надо поставить два опыта, при которых, исходя из разных температур, в одном случае работают с твердым, в другом случае — с жидким веществом. Разность в отданных калориметру количествах тепла опять-таки равна теплоте плавления при данной температуре; она должна быть исправлена как указано, если теплоту плавления надо определить при точке плавления.

Поэтому гораздо выгоднее как в теоретическом, так и в техническом отношении допускать переохлаждение лишь в очень малой степени — на несколько десятых долей градуса. При какой именно температуре во время быстрого охлаждения калориметра происходит затвердевание, — если оно вообще происходит, — безразлично.

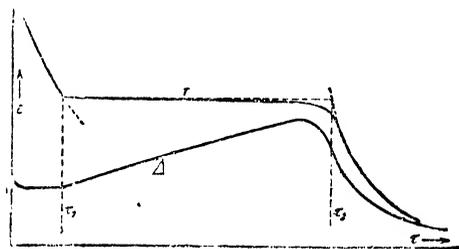


Рис. 314. Определение теплоты плавления по кривой охлаждения.

Если точка плавления лежит ниже температуры калориметра или если требуется по каким-либо другим причинам предпочесть процесс плавления процессу затвердевания, то работают совершенно тем же способом с предшествующим охлаждением, заставляя твердое тело расплавиться в калориметре, либо

за счет того тепла, которое содержится в калориметрическом веществе (напр., во льду), либо за счет постороннего количества энергии, напр., подведенного электрическим путем.¹ Таким путем избегаются затруднения, вызываемые переохлаждением.²

Скрытую теплоту плавления можно также вычислить на основании хода затвердевания во времени, если не допускать перехода теплоты в жидкость калориметра и наблюдать температуру самого объекта. Для чистых веществ и для смесей с определенной t плавления ход кривой должен был бы быть горизонтальным (t на рис. 314). Но иногда даже очень малые количества посторонних веществ, сами по себе не изменяющие заметно скрытую теплоту плавления, переходя в еще жидкую часть, понижают температуру ее затвердевания и закругляют перегиб кривой в точке перехода к конечному периоду; поэтому скорость теплоотдачи в данном случае может зависеть от условий опыта. Если вещество плавится, например, в печи, нагрев которой потом прекращается, то сначала рубашка и плав охлаждаются одинаково. Далее следует стационарное состояние; в это время печь с той же скоростью отдает во внешнюю среду то количество тепла, которое поступает в нее из расплава. Тогда между ними обоими существует постоянная разность температур. Когда начинается затвердевание, печь охлаждается дальше, а плав сохра-

¹ Ср. А. W i g a n d, Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 273 (1908)

² Об измерениях при высоких температурах ср. А. M a g n u s u. F. O r p e n h e i m e r, Z. anorg. Ch. 168, 305 (1927).

няет свою температуру; это ведет к увеличению разности температур и вместе с тем—к увеличению скорости теплоотдачи. В плаве застывают, именно тогда, когда нельзя производить перемешивания, сначала наружные части, и как раз тогда, когда разность температуры относительно печи становится максимальной, застывают последние остатки внутренней части плава, который перестает отдавать теплоту. Но так как эта последняя должна быть отведена через стенку сосуда, то тут температура может быть ниже, чем внутри. Если скорость затвердевания недостаточно велика, то вследствие связанного с этим увеличения теплопотери может наблюдаться температура ниже температуры затвердевания; из-за этих обстоятельств горизонтальной ход температуры может оказаться искаженным. Если это влияние остается значительным, то можно определить продолжительность затвердевания экстраполяцией начала затвердевания по начальному и конечному периоду (по способу, изображенному на рис. 304 и 305); затем полную теплоотдачу за этот промежуток времени рассчитывают следующим образом.

Для момента начала затвердевания τ_1 (см. рис. 314) предварительный период дает производную $\frac{dt}{d\tau}$. После этого температура t плава становится совершенно или почти постоянной, а скорость отдачи скрытой теплоты затвердевания W вычисляется из полной теплоемкости c объекта—включая тигель, термометр и т. д.,—для момента τ_1 по формуле:

$$e = \frac{dW}{d\tau} = c \frac{dt}{d\tau}.$$

Затем e возрастает по мере увеличения разности температур Δ по отношению к печи; если эта разность известна, то e для периода затвердевания вычисляется по формуле:

$$\frac{d \lg e}{d\tau} = \frac{d \lg \Delta}{d\tau}.$$

Δ удобнее всего определять вместе с t дифференциальным способом; особенно удобен термоэлемент с двумя спаями, описанный в гл. 19.

Один из спаев погружается в расплав, другой прижимается к внутренней стенке печи. Тогда получается кривая Δ , подобная изображенной на рис. 314.

Косвенное определение теплоты плавления. Прибавлением веществ, растворимых в расплавленной массе, но нерастворимых в твердой фазе, можно вызвать понижение точки плавления. По vant'Hoff'у, это понижение температуры плавления связано с молекулярной концентрацией вещества, прибавленного к расплавленной массе, с абсолютной температурой плавления T и с теплотой плавления. Если две первые величины известны, то, измеряя понижение t° плавления, вызванное добавкой, можно вычислить теплоту плавления.¹ Подробности см. в гл. об определении молекулярного веса. Теплота плавления W может быть также вычислена на основании известного термодинамического соотно-

¹ Ср. напр., В. Е у k m a n, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 202 (1889).

шения по изменению объема при плавлении ($v_2 - v_1$) и зависимости точки плавления от давления: ¹

$$W = T \frac{(v_2 - v_1)}{\frac{dT}{dp}}$$

(по уравнению Клапейрон'а—Клаузиус'а).

Скрытая теплота испарения. Способы определения этой величины в основном сходны со способами, применяемыми при определении скрытой теплоты плавления. Осуществление их несколько затрудняется тем, что вследствие испарения происходят потери вещества, могущие вызывать в свою очередь ошибки в измерении количества теплоты, так как упругость паров при температуре кипения значительно больше, чем при температуре плавления, а большая величина объема паров не дает возможности осуществить превращение в одном и том же сосуде, как при плавлении.

Количество вещества можно взвешивать или в испарителе, или в конденсаторе. И здесь можно измерять полученное при конденсации тепло или тепло, затраченное на испарение. Из четырех возможных, таким образом, способов, следует предпочесть те два, при которых количество тепла и количество вещества определяются в одной и той же части прибора. Если определяют теплоту испарения, то необходимо также определить потерю в весе при испарении (I), если же определяют освободившееся в конденсаторе количество теплоты, то нужно определить и приращение веса там же (II). Наоборот, не

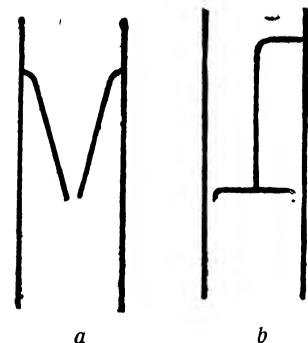


Рис. 315. Простые сепараторы пара.

следует связывать измерения подведенной теплоты с определением количества вещества в конденсаторе (III), или измерять теплоту конденсации и вес испарителя (IV). Так как в промежуточных частях прибора может происходить конденсация, то по способу III получатся слишком большие значения теплоты испарения, а по IV — слишком малые.

При работе по способу II, при учете отданного испарителю количества тепла, а также теплоты охлаждения конденсата, необходимо иметь в виду разность температур между испарителем и конденсатором. Соответствующие дополнительные вычисления могут быть произведены при помощи теплоемкости, если необходимо определить теплоту испарения при температуре испарителя.

Всегда, когда возможно, нужно пользоваться способом I. При этом нужно избегать источников ошибок: во-первых, потери вещества вследствие разбрызгивания; во-вторых, потери вещества во время разогревания и во время охлаждения, пока прибор еще не открыт. Существует много способов устранения этих явлений. Разбрызгивание, в общем, не так опасно, как считали раньше, — его можно совершенно устранить с е п а р а т о р а м и, которые необходимо взвешивать вместе с испарителем; благодаря наличию сепараторов значительно сокращается путь пара вдоль стенок. Очень действительны даже простейшие формы их,

¹ Cp. G. T a m m a n, Kristallisieren u. Schmelzen, Лейпциг, 1903, стр. 72.

изображенные на рис. 315, из которых — *a* состоит из воронки, укрепленной в верхней части сосуда, а *b* — из плоского диска.

R. Schiff¹ применял для задержки увлеченных паром капель насадку по рис. 316, в которую пар входит в направлении, указанном стрелкой. Этот прибор, как и изображенный на рис. 317 прибор Berthelot,² работает по способу II (см. выше). В этом последнем нужна хорошая защита калориметра от нагревания расположенной выше его газовой горелкой; в настоящее время последнюю с успехом заменяют электрическим внутренним обогревом.³ Нижняя часть со спиральным холодильником⁴ после измерения калориметрического эффекта отнимается и взвешивается. Таким образом получают теплоту испарения при температуре t_c калориметра.

Если количество теплоты q определено для m грамм вещества при t_c , c — средняя

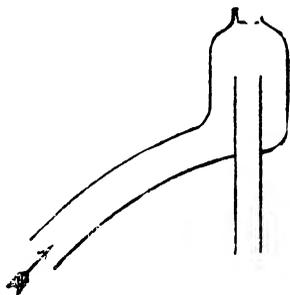


Рис. 316. Сепаратор пара по Schiff'у.

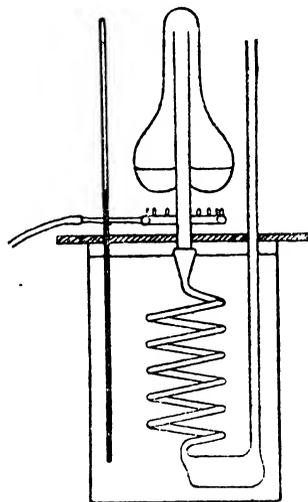


Рис. 317. Измерение теплоты испарения по Berthelot.

удельная теплота конденсата между t_s и другой температурой t_s (допустим испарителя), то скрытая удельная теплота испарения

$$l = \frac{q}{m} - c(t_s - t_c).$$

Очень целесообразно пропускать сквозь вещество во время испарения струю химически индифферентного газа, подогретого, само собою разумеется, до температуры опыта. Последнюю операцию производят при помощи змеевика, нагреваемого в парах вещества в отдельном сосуде. Если нагревать и исследуемое вещество в его собственных парах, то установка значительно упрощается. Газопроводную трубку укладывают снаружи вокруг испарителя, вводя конец ее в вещество, закры-

¹ Lieb. Ann. 234, 358 (1886).

² Thermochem. Messungen, стр. 63. Другие установки, предназначенные для очень точных измерений, см. A. E u s k e n, Handb. d. Experimentalphysik, VIII, 1 (Leipzig, 1929).

³ Ср. K a h l e n b e r g, J. physikal. Chem. 5, 215 (1901).

⁴ Если конденсат твердый, то холодильник не должен быть узким. Чаще всего употребляется прямая широкая трубка.

вают верхнюю часть испарителя, присоединяют к ней отсасывающую трубку и все сооружение помещают в сосуд, где оно омывается парами. Несколько иное устройство изображено на рис. 318.¹ Если измерение должно быть произведено при температуре ниже нормальной температуры кипения, т. е. при пониженном давлении, то приходится устанавливать регуляторы давления (см. гл. 9, стр. 227).

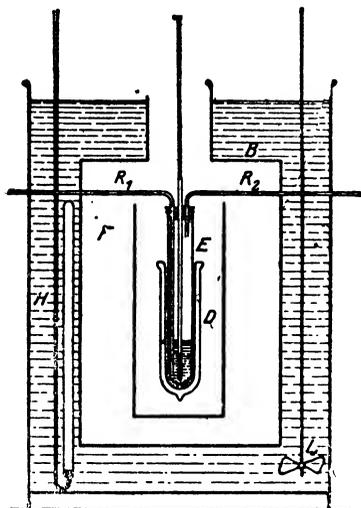


Рис. 318. Испарение в струе газа.

Удалять пары можно также, присоединяя систему к источнику вакуума или мощному конденсатору (поглотителю), который настолько понижает давление, что образуется быстрый ток паров (охладительные смеси или химическое поглощение).

Скрытая теплота испарения подводится лучше всего посредством электрической энергии. В жидкость помещают нагревательную проволоку (катушку) и измеряют силу тока и падение напряжения (см. гл. 14), — 1 ватт соответствует 0,4184 кал. Нагревательную проволоку можно одновременно использовать и как термометр сопротивления, если известно ее сопротивление в функции от температуры (см. гл. 19). Не-

обходимо учитывать теплопотерю через подводящие проволоки, вследствие теплопроводности последних.

Потерю вещества во время охлаждения можно также значительно уменьшить, если ускорить самое охлаждение. Для этого нужно лишь включить в испаритель трубку, через которую немедленно по прекращении нагревания, просасывают или продувают холодный воздух (см. рис. 319).

Так как упругость паров есть показательная функция температуры, то достаточно лишь непродолжительного охлаждения, чтобы значительно снизить потери. Наоборот, потери при разогревании могут быть значительными.

Их уменьшают, сокращая время разогревания по сравнению с продолжительностью самого опыта, или ставя два опыта, при чем время и способ разогревания в обоих одинаковы, а продолжительность главного опыта (при прочих равных условиях) различна.

Если x — потеря вещества во время разогревания, a_1 и a_2 — потери в весе во время обоих главных опытов, а w_1 и w_2 — измеренные для

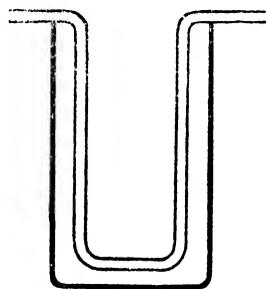


Рис. 319. Холодильная трубка в испарителе.

¹ См. А. W. Smith, J. Am. Chem. Soc. 45, 2080 (1923).

a_1 и a_2 количества теплоты, то истинная теплота испарения на единицу количества равна

$$\frac{(x + a_1) - (x + a_2)}{w_1 - w_2} = \frac{a_1 - a_2}{w_1 - w_2};$$

a_1 и w_1 нужно выбирать большими относительно a_2 и w_2 .

Измерения при низких температурах производятся теми же способами, но тут нужно еще внимательнее заботиться о тепловой изоляции от окружающей среды. Это достигается наиболее совершенно тем, что весь испаритель свободно подвешивается в сосуде, из которого выкачан воздух, как это описано на стр. 354 при измерениях теплоемкости. И здесь подогрев производится электрическим током, температура определяется помощью термометра сопротивления или термоэлемента. Испарившееся количество может быть определено из объема пара, так как при выходе из испарителя температура его повышается; если пары не следуют достаточно точно законам идеальных газов, то необходимо ввести соответствующие поправки. Эти последние можно ввести, если известна сжимаемость (см. гл. 8, стр. 211). Можно пользоваться обращенным способом, измеряя объем газа, охлаждаемая его почти до температуры калориметра и затем конденсируя его в калориметре. По этому последнему способу А. Eucken и Donath¹ очень точно определили скрытую теплоту испарения NH_3 , CO_2 , N_2O и HCl при очень малых давлениях.

Измерения при высоких температурах также требуют устройства особенно хорошей термозоляции.

Стекло нельзя применять для температур выше 500° , — дальше его приходится заменять металлом или фарфором. По существу приемы работы ничем не отличаются от обычных.² Могут встретиться затруднения, если измеряются температуры испарения под высоким давлением. Неизбежное утолщение стенок сосудов вызывает увеличение их полной теплоемкости, а также иногда и теплопотерю вследствие конвекции. И в этом случае лучше всего пользоваться способом I (см. стр. 360), при котором требуется меньше всего поправок. Образующийся пар должен проходить сквозь дроссельный клапан,³ перед которым включен манометр. Это не обязательно, если есть возможность поддерживать температуру испарения постоянной. Для этого испаритель помещают в баню с термической изоляцией и, подводя отмеренное количество тепла для подогрева, поддерживают температуру постоянной. Подведенная энергия, после введения поправок на потери, дает количество тепла, израсходованное на испарение.

Точные измерения со сложными и точно-работающими установками производили Henning,⁴ Osborne и van Dusen.⁵

¹ Z. physikal. Ch. **124**, 181 (1926).

² Для такого рода определений можно было бы приспособить описанную на стр. 378 конструкцию калориметра Roth и Kangro.

³ См. установку R. Bennewitz'a и Н. Андреевой, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 39 (1929). Определения с высококипящими веществами по этому способу производили J. H. Awbrey и E. Griffiths, Pr. phys. Soc. London, **36**, 363 (1924).

⁴ Ann. Physik (4) **29**, 441 (1909).

⁵ Bl. Bur. Stand. **14**, 133 и 399 (1918).

Скрытая теплота возгонки (сублимации). Твердые тела испаряются только с поверхности. Так как их нельзя достаточно хорошо перемешивать, и теплопроводность их в большинстве случаев мала, то температуру испарения не удастся определить с достаточной точностью. Поэтому лучше всего пользоваться конденсацией паров известной температуры и измерением выделенного тепла. Принципиально это осуществляется так: в эвакуированном сосуде испаряют вещество при определенной температуре и в парах подвешивают сосуд, наполненный известным объемом жидкости большой теплоемкости и снабженный термометром.

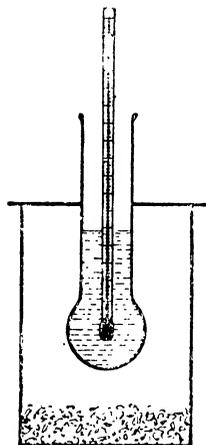


Рис. 320. Схема определения теплоты возгонки.

Прежде всего осуществляют предварительный период разогревания, затем дают достаточно количеству пара конденсироваться на наружной стенке. После этого отнимают конденсатор и взвешиванием устанавливают количество конденсата. Количество конденсата, образовавшегося во время разогревания (при тех же условиях опыта) определяется особо, как указано на стр. 362 и сл.¹

Дополнительные ошибки могут произойти вследствие теплопроводности, а при высоких температурах — в особенности вследствие лучеиспускания.

Всегда, когда это возможно, следует определять скрытую теплоту возгонки косвенно из суммы теплот плавления и испарения. Эти последние определяются для нескольких температур и экстраполируются на температуру плавления (иногда с помощью теплоемкости по формуле на стр. 361).

Косвенное определение теплоты испарения. При помощи известного уравнения Клапейрон-Клаузиуса можно вычислить теплоту испарения из температуры кипения, из зависимости давления от T и из удельных объемов жидкости и насыщенного пара.

Если пар можно рассматривать как идеальный газ, то эта формула переходит в упрощенную:

$$Ml = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = 4,571 \cdot T^2 \frac{d \lg p}{dT},$$

где M — молекулярный вес, а Ml — молярная теплота испарения.

Если же это не так, и поэтому желательно применить строгую формулу

$$l = \frac{dp}{dT} \cdot T \cdot (v_d - v_f) = \frac{dp}{dT} \cdot T \cdot \frac{d_g \cdot d_f}{d_g + d_f}$$

или, при не очень высоких температурах, — более простую

$$l = \frac{dp}{dT} \cdot T \cdot v_d = \frac{dp}{dT} \cdot T \cdot d_g,$$

где v_d и v_f — удельные объемы пара и жидкости, d_g и d_f — плотности, то необходимо особенно тщательно определять кривую давления насыщенного пара, так как $\frac{dp}{dT}$ зависит от температуры.

¹ В конденсаторе можно применять такую испаряемую жидкость, скрытая теплота испарения которой известна. Тогда, кроме повышения температуры, необходимо определять также потерю вследствие испарения (испарительный калориметр).

Аналогичным способом можно вычислить по Arrhenius-Beckmann'у теплоту испарения, зная точку кипения, ее повышение при прибавлении нелетучего вещества и молярную концентрацию последнего.¹ Относительно способов определения см. главу об определении молекулярного веса, также как и стр. 221 и след. об определении точки кипения.

Теплота испарения смесей. В случае смесей можно поступать так же, как и с однородными жидкостями, однако, если только одно из веществ участвует в процессе, необходимо определить, кроме его количества, еще и его состав.

Теплоты растворения. Жидкие и твердые тела, последние в возможно более измельченном состоянии, нагревают до температуры калориметра и затем растворяются в воде последнего или какой-нибудь другой жидкости, напр., внутри реакционного сосуда (см. стр. 366). Часто удобнее всего это достигается таким путем: вещества заправляют в отвешенных тонкостенных стеклянных шариках или цилиндрах, которые погружают в калориметр; после того, как достигнуто выравнивание температур, сосудики раздробляют, и содержимое их переходит в раствор.² Этот способ иногда непригоден, особенно в тех случаях, где реакция идет очень энергично.

Однако, в этих случаях можно облегчить работу, применяя вещество в виде маленьких шариков, или заворачивая его в папиросную бумагу; если это почему либо неудобно, то нужно пробовать, в зависимости от случая, какие-нибудь другие пути, чтобы взаимодействие между веществом и жидкостью протекало возможно медленнее. Так этот случай не применим к случаям, когда мы имеем дело с солями, которые, как, например, безводные серноокислый натрий или магний, при таких условиях слипаются в плотные комочки, и растворение их происходит потому в высшей степени медленно. Такие соли помещаются в стаканчик для взвешивания, имеющий, подобно перечнице, сито с крупными отверстиями,³ а затем порошок просеивается в возможно распыленном состоянии в воду. Благодаря этому слипание солей в комочки может быть совершенно устранено.⁴

Газы можно пропускать непосредственно в воду калориметра, при чем, в зависимости от большей или меньшей легкости абсорбции, надо следить за возможно более полным соприкосновением, напр., путем образования маленьких пузырьков и применения змеевиков (ср. стр. 268). Определение растворенного количества производится почти исключительно при помощи анализа содержимого калориметра; поэтому не имеет большого значения, если газ частью улетучится нерастворенным. Единственная ошибка, этим вызываемая, — это некоторое количество водяного пара, которое уносится вместе с газом, так что скрытая теплота его теряется для калориметра; однако, эта ошибка, как можно убедиться

¹ Ср. Roloff, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 7 (1893); Beckmann, Fuchs u. Gerhardt, там же 18, 473 (1895). Drucker и Weissbach, там же 117, 209 (1925).

² Следует предпочесть закрытую снизу парафинированной пробкой со стеклянной палочкой трубку или трубку с открывающимся книзу стеклянным шлифом.

³ В качестве сита весьма пригодна шелковая мукомольная сетчатая ткань, которую можно получить с отверстиями различной величины.

⁴ Относительно приспособлений для работы с большей точностью (0,5%) ср. Cohen и друг. Zeitschr. f. phys. Chem. 95, 305 (1922); 93, 385 (1919); 112, 141 (1924) и цит. ниже монографию E. Lange.

из расчета, в большинстве случаев, очень мала; она может быть еще более понижена, если газ предварительно насытит водяным паром.

В теоретическом отношении большое значение имеет теплота растворения в насыщенном растворе. Ее определяют или косвенным путем, устанавливая теплоты растворения, соответствующие растворению различных количеств вещества в одном и том же количестве растворителя, или непосредственно, вызывая выкристаллизовывание из слегка пересыщенного раствора введением в него «затравки» (следов твердой фазы). Теплоту растворения в насыщенном растворе часто удобнее определять из температурного коэффициента растворимости (ср. гл. о растворимости).

Теплота растворения трудно растворимых солей получается из теплоты осаждения, если реагирующие растворы солей можно рассматривать как нацело диссоциированные на ионы.

Если растворяют одно вещество в настолько большом количестве другого, что полученный раствор может рассматриваться как «бесконечно-разбавленный» в термодинамическом смысле, т. е. что дальнейшее разбавление его не сопровождается эффектом, то получают предельную теплоту растворения при бесконечном разбавлении. При очень малой растворимости она практически совпадает с теоретической теплотой растворения в насыщенном растворе. Если растворить вещество до двух любых концентраций, то разность обоих теплот растворения, если не принимать во внимание возможной затраты работы, равна теплоте разбавления одного раствора до концентрации другого. Если для получения насыщенного раствора требуется на 1 моль растворителя m_0 молей растворяемого вещества, и если при этом теплота растворения (теоретическая) $= \frac{Q_0}{m_0}$, количествам m_1 и m_2 молей соответствуют Q_1 , Q_2 и Q_∞ — теплота растворения при бесконечном разбавлении, то можно написать:

$$Q_1 = Q_\infty - am_1 - bm_1^2 \dots$$

$$Q_2 = Q_\infty - am_2 - bm_2^2 \dots$$

$$Q_0 = Q_\infty - am_0 - bm_0^2 \dots$$

Тогда теплота разбавления от m_2 до m_1

$$q = Q_2 - Q_1 = a(m_2 - m_1) + b(m_2^2 - m_1^2) \dots$$

от m_2 до m_0

$$q_2 = Q_1 - Q_0 = a(m_2 - m_0) + b(m_2^2 - m_0^2) \dots$$

от m_2 до бесконечного разбавления

$$q_2^1 = am_2 + bm_2^2 \dots$$

Калориметры с особыми реакционными сосудами. Химические процессы, которые должны быть проведены без соприкосновения с водой калориметра, могут быть осуществлены в камере, погружаемой в воду. Эта камера, в зависимости от того или другого назначения, изготавливается из стекла, платины или другого материала. В очень многих случаях можно пользоваться, например, широкой пробиркой, вставляемой

в крышку калориметра. Реагирующие вещества сначала заправляются в стеклянные шарики или каким-нибудь другим способом предохраняются от начала реакции и в таком виде помещаются в реакционный сосуд; после того, как температуры выравнены, раздроблением шарика или каким-нибудь другим подходящим способом вызывают начало реакции и посредством перемешивания заставляют выделяющееся тепло по возможности быстро перейти в воду калориметра. Если при этом развиваются газы, то их можно при помощи боковой насадки отвести через расположенный в калориметре холодильник в виде змеевика, при чем реакционный сосуд, разумеется, должен оставаться закрытым.¹

Реакции в разбавленных растворах. Большое число процессов, именно особо важных, связанных с образованием солей, происходит в очень разбавленных растворах с настолько большой скоростью, что является доступным калориметрическому измерению. При такого рода опытах требуется особое калориметрическое устройство благодаря тому обстоятельству, что смешиваться должны приблизительно одинаковые объемы двух жидкостей.

Простейшее устройство, дающее результаты с точностью до 1%, предложено Verthelot (l. c.). Одна из обеих вступающих в реакцию жидкостей находится в калориметре, в то время как вторая находится в широкогорлой колбе, стоящей на пробковых подставках внутри полированного металлического сосуда (рис. 321). Вставленный в колбу термометр, который служит для наблюдения за ходом температуры, может одновременно быть использован в качестве мешалки. Незадолго до того момента, когда жидкости должны быть смешаны, термометр и мешалку удаляют, после чего горло колбы захватывается мягким сукном или деревянными, обложенными пробкой щипцами и содержимое сейчас же разом выливается в находящуюся в калориметре жидкость.²

Более удобная и надежная установка дана J. Thomsen'ом. Она состоит из сосуда с клапаном на дне; сосуд помещается выше калориметра таким образом, что содержимое первого при открывании клапана переливается в калориметр. Практичнее всего этот сосуд делать из стекла. Его теплоемкость не играет роли. Эти стеклянные сосуды более дешевы и, кроме того, благодаря своей прозрачности, они удобнее, и потому их часто применяют. Прибор схематически изображен на рис. 322; внизу — калориметр с термометром *T* и мешалкой *R*, наверху —

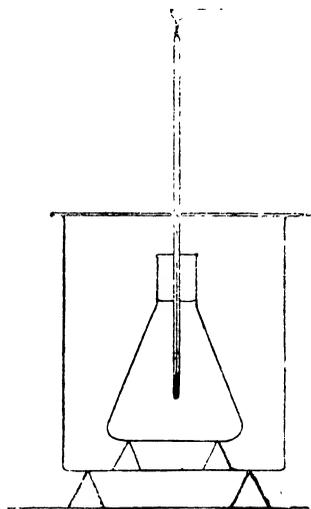


Рис. 321. Простой калориметр смешения.

¹ Если сосуд достаточно прочен, то не нужно отводить газов — они отдадут свое тепло через стенки реакционного сосуда, см. об этом ниже: «теплота сгорания». Необходимо помнить, что во втором случае измеряется теплота реакции при постоянном объеме, в первом же — при постоянном давлении. Эти величины несколько отличаются друг от друга.

² Можно обойтись без этой предохранительной муфты, если вместо колбы употребить Dewar'овский сосуд. Разумеется всегда нужно определять, сколько раствора остается в колбе после переливания вследствие смачивания стенок.

вспомогательный сосуд с таким же расположением t и r и с клапаном w , состоящим из отверстия с закрывающей его притертой стеклянной палочкой. Верхний сосуд, разумеется, надо предохранять при помощи металлических цилиндров от теплообмена с окружающей средой.

Самым существенным во всех этих устройствах является применение двух термометров; показания обоих в продолжение первой части измерения должны быть отсчитываемы. Поэтому они должны быть точно сверены, согласно стр. 88. Правильно ли произведена поправка, можно узнать по Thomsen'овскому способу — лучше всего таким образом, что в оба сосуда наливают воду и обеим порциям воды дают перемешаться; тепловой эффект, вычисляемый по нижеприведенной формуле, должен быть равным нулю; если наблюдаются отклонения от этой величины, то из них можно вывести предел ошибки этой установки.

Для того, чтобы по возможности избежать этого источника ошибок, полезно делать возможно малыми как разность температур обеих жидкостей, так и теплообмен с окружающей средой (в продолжение первой части опыта). Поэтому очень рекомендуется весь прибор, совершенно готовый к употреблению, оставлять на некоторое время в покое (до утра).

Получающийся в калориметре тепловой эффект выводится по формуле

$$q = A(t - t_a) + (B + b)(t - t_b),$$

если A — полная теплоемкость верхней, B — нижней жидкости, t_a и t_b — соответственные температуры, t — конечная температура (все исправленные) и b — полная теплоемкость калориметра со всеми его частями. При этом мы исходим из допущения, что теплоемкость продукта реакции равна сумме теплоемкостей A и B обоих растворов перед реакцией. Для A и B (см. стр. 333) берется обычно полная теплоемкость (или численно равный ей вес) растворяющей воды (Thomsen), или равный объему раствора объем воды (Berthelot). Оба допущения тем ближе друг к другу, чем больше разбавлены растворы.

С помощью вышеуказанной методики можно исследовать очень многие быстро протекающие реакции в разбавленных растворах: теплоты нейтрализации, осаждения, окисления, разбавления и т. д. Теплоту электролитической диссоциации слабых кислот определяют по вышеописанному способу таким образом, что из непосредственно измеренной теплоты нейтрализации сильным основанием (например, NaOH) вычитают теплоту образования воды из ее ионов H^+ и OH^- (13,7 б. кал.). Относительно компенсации отрицательных тепловых эффектов посредством электрического нагревания ср., между прочим, Н. v. Steinhilber, I. c.

Нельзя упускать из виду, что применение двух термометров удваивает ошибку термометрического отсчета. Поэтому, если размеры прибора этому не препятствуют, очень целесообразно второй сосуд заменять вставленной в первую жидкость пипеткой, у которой трубка для истечения загнута сначала вверх, а затем опять вниз.

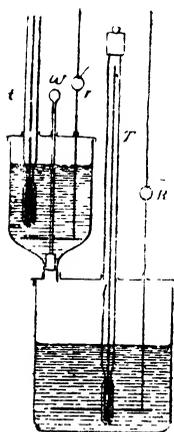


Рис. 322. Калориметр смещения по Thomsen'у.

Перемешивание производится тогда легким продуванием воздуха через верхнюю трубку¹ или обратным засасыванием.

Дифференциальный калориметр. Если теплота разбавления или смешения очень мала, то целесообразно работать по дифференциальному способу. В хорошо изолирующую оболочку помещаются два возможно одинаковых и термически изолированных друг от друга калориметра, в которые наливают равные количества растворителя и затем из находящихся внутри трубок или пипеток (см. выше) в один вливают чистый растворитель, в другой — равный объем разбавляемого раствора. В обоих сосудах возникают все вторичные, вызываемые особенностями установки, термические явления, из коих наблюдение ведется только за результатом разбавления в одном из сосудов. Конечно, вместо растворителя можно налить в оба сосуда равные объемы одного и того же раствора.

В первом случае определится теплота разбавления раствора до объема, в определенное число раз большего, чем первоначальный, во втором — теплота разбавления на некоторую долю объема раствора. Изменение температуры при этих тонких определениях измеряется батареями термоэлементов (см. гл. 19) из 100 (Nernst) или 1 000 (E. Lange) термопар с точностью до 10^{-6} градуса.² В этих случаях особенное внимание нужно обращать на учет зависимости теплоемкости от разбавления.

Таким же образом вместо разностей можно измерять и абсолютные значения, т. е. измерять любой тепловой эффект как в обычном калориметре, если известно количество теплоты, выделившейся в одном из калориметров. Этого можно достичь электрическим нагреванием последнего: при этом, конечно, нарушается полная симметрия обоих сосудов: чтобы не нарушать ее, оба сосуда снабжают нагревательными приспособлениями, но нагревают лишь один из них.

Дифференциальный термоэлемент можно заменить и другими дифференциальными термометрами,³ например, двумя одинаковыми сопротивлениями, разность температур которых измеряется по схеме моста Wheatstone'a (см. гл. 14).

Иногда последний способ лучше, так как большая поверхность термометра сопротивления дает большую уверенность в том, что измеряется средняя температура, чем при измерении точечным спаем термоэлемента. При термобатарее можно было бы распределить спаи по всему объему, но это трудно осуществимо из конструктивных соображений.

Струйный калориметр. Пробовали также смешивать обе жидкости, находящиеся при одинаковой температуре, в особом сосуде, и, выпу-

¹ v. Steinwehr, Z. physikal. Ch. 38, 189 (1901); Richards u. Rowe, J. Am. Chem. Soc. 44, 687 (1922); Wüst u. E. Lange, Z. physikal. Ch. 116, 161 (1925); Drucker u. Weissbach, там же 117, 209 (1927); Randall u. Bisson, J. Amer. Chem. Soc. 42, 347 (1920); ср. также нижеупомянутые работы Nernst'a и E. Lange.

² См. об этом работы Nernst, Orthmann и Naudé, E. Lange с сотрудниками и других авторов, упомянутых вплоть до 1928 г. в монографии Lange: Lösungs- und Verdünnungswärme starker Elektrolyte (Berlin, Gebr. Borntraeger).

³ О формах калориметров, основанных на расширении, см. стр. 377. Микроформа описана у L. Wertenstein, J. de Physique et le Radium (6) 1, 126, (1920).

ская оттуда смесь, определять ее температуру. До сих пор этот способ не дал никаких преимуществ.¹

Теплота сгорания. Самым лучшим способом для определения теплот сжигания является введенное Berthelot сжигание в замкнутом сосуде в кислороде, сжатом до 25 атмосфер. Способ этот долгое время был почти недоступен благодаря дороговизне прибора: калориметрическая платина имела платиновую обкладку. Но после того, как Mahler заменил платиновую обкладку обкладкой из эмали, прибор этот стал общеупотребительным. В технике применяются также обкладки из никкеля. При этих последних необходимо вводить поправку на коррозию.²

Недавно W. A. Roth³ применил для таких бомб крупновскую «нержавеющую сталь» и нашел, что этот материал очень пригоден для этой цели благодаря своей устойчивости по отношению к продуктам сгорания, если в них не содержится галоидов. В этом случае имеется еще и то преимущество, что прибор сделан из одного только вещества, так что определение водяного эквивалента по весу не вызывает сомнений. Форма прибора та же, которую Langbein придал старым бомбам Berthelot, уже давно введенным в практику. Удельная теплоемкость этой стали $c = 0,1163$. Roth⁴ сконструировал недавно бомбу значительно меньших размеров для малых количеств вещества. По Roth'у, бромистое серебро⁵ оказывается очень удобным в качестве материала для внутренней обкладки бомбы — в особенности для защиты от галоидов.

Удобнее всего для сжигания вещества употреблять кислород, сжатый до 100 атмосфер в стальных баллонах, при чем два баллона присоединяются к бомбе через T-образную трубку, так что, если давление в одном из них падает ниже 25 атмосфер, то наполнение начинают с этого низкого давления и затем дополняют из второго начатого баллона до 25 атмосфер (Stohmann).

Если вещество предназначено для сожжения в твердом состоянии, его используют в виде круглых лепешек, прессуемых из порошка при помощи аптечного пресса (для лепешек). Жидкости помещаются в баллончики из коллодия или наливаются в платиновую чашечку бомбы

¹ См. Callendar u. Barnes, Phil. Trans. London (A), **199**, 55 (1902); Swan n, Pr. Roy. Soc. (A), **82**, 147 (1909); Phil. Trans. (A) **210**, 199 (1910); Scheel u. Heuse, Ann. Physik (11) **37**, 79 (1912) (для газов); F. W. Pratt, J. Franklin Inst., **185**, 663 (1918); Keyes, Gillespie u. Mitsukuri, J. Am. Chem. Soc. **44**, 707 (1922).

² Cp. Stoppel und Harding, Ind. Eng. Chem. **20**, 2924 (1928).

³ Z. angew. Chem. **34**, 537 (1921).

⁴ Относительно других подходящих сплавов ср. Parr, J. Am. Chem. Soc. **37**, 2515 (1915).

Нержавеющие стали не могут сопротивляться корродирующему действию галоидов. Способы работы в присутствии галоидов см. у W. A. Roth, «Kalorimetrie organ. Verbindungen» в Houben, «Methoden d. organ. Chemie» (1925) и «Bestimmung der Verbrennungswärme» в Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. II, T. 2, H. 3 (1926). Обе монографии очень подробно излагают способы определения теплот сгорания.

[О теплотах сгорания см. также обстоятельную монографию известного русского термохимика В. Ф. Лугинина, «Описание различных методов определения теплот горения», М. 1899. *Ред.*].

⁵ Z. Elektrochem. **30**, 417 и 607 (1924); см. дальше Wartenberg u. Huse n, Z. angew. Ch. **38**, 184 (1925). Микробомбу, которая может помещаться в ледяном калориметре (см. далее), предложили Padoa u. Foresti [Gazz. **53**, 493 (1923)].

⁶ См. также Verkade u. Coops, Chem. Weekbl. **21**, 282 (1924).

(ср. рис. 323); чашечку покрывают куском целлоновой бумаги (имеющейся в продаже), смазав предварительно плоские края отвешенным количеством вазелина для герметичности, и помещают между нею и крышкой бумажную нить, прикрепленную к зажигательной проволоке. Теплота сгорания вазелина составляет округленно 11,1 б. кал./г, а целлолона — примерно 4,4.¹

Бомба Berthelot (рис. 323), или «граната» Mahler'a, имеет в середине укрепленную на толстой держалке из платины чашку из того же металла, в которую помещается сжигаемое вещество. Эта держалка прикреплена к крышке; от крышки спускается второй платиновый стержень, электрически изолированный почти до самой чашки, между обоими стержнями укрепляется кусочек железной проволоки, толщиной в волос, служащей для зажигания; ее накачивают при помощи электрического тока.

Далее через крышку проходит винт, просверленный по длине и имеющий на конце конический вентиль. Он служит для впускания и выпускания газов.

Опыт состоит в следующем: прежде всего навеска вещества помещается в чашечку, затем укрепляется проволока и, наконец, крышка, при помощи проложенного между ней и телом бомбы свинцового кольца, герметически привинчивается к телу бомбы, содержащей небольшое количество воды. Винтовой клапан открывают вращением в обратную сторону, соединяют с цилиндром, содержащим кислород, и затем, открывая клапан, пропускают столько кислорода, чтобы манометр показал 25 атмосфер. Затем «бомба» замыкается завинчиванием клапана и вносится в калориметр. После выравнивания температур² и необходимых наблюдений за ходом термометра тело крышки и указанный выше изолированный платиновый стержень соединяют с обоими полюсами аккумуляторной батареи (примерно на 10 вольт), благодаря чему железная проволока накаливается, сгорает и зажигает вещество падающими каплями доведенной до белого каления закись-окиси железа.

Железная проволока приблизительно в 8 см длиной и весом в 10 мг имеет теплоту сгорания в 1,586 б. кал./г. W. A. Roth, по предложению Hempel'я (1897), советует употреблять вместо железной проволоки взвешенную хлопчатобумажную нитку (см. выше). Эту последнюю приходится поджигать раскаленной платиновой проволокой, при чем затрачиваемая на это электрическая энергия измеряется отдельными приборами. Теплота сгорания хлопчатой бумаги должна быть точно известна; она довольно постоянна (около 3,9 б. кал./г).

Вычисление производится обычным путем. Большая масса бомбы, состоящей из различных материалов, требует особо тщательного изме-

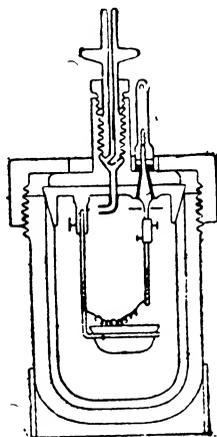


Рис. 323. Бомба для сжигания.

¹ Ср. Roth u. Wallasch, Lieb. Ann. 407, 134 (1914) и Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie.

² Относительно приспособлений для испытания, достаточно ли сильно производится перемешивание, — ср. Roth, Zeitschr. physikal. Chem. 110, 57 (1924).

Скорость перемешивания при всех сравнительных определениях должна быть постоянной; иначе приходится вводить очень сложные поправки.

рения ее полной теплоемкости. Эмпирически для этого производят два сжигания одного и того же вещества при различном наполнении калориметра водой. Если эти количества вещества — m_1 и m_2 , а Δ_1 и Δ_2 — соответственные повышения температуры, то мы имеем следующие зависимости:

$$\frac{q_1}{m_1} = \Delta_1 (K + k_1), \quad \frac{q_2}{m_2} = \Delta_2 (K + k_2),$$

где q_1 и q_2 — образовавшиеся количества тепла, K — искомая полная теплоемкость бомбы, k_1 и соответ. k_2 — полные теплоемкости калориметра. Применяя одно и то же вещество, имеем:

$$\frac{q_1}{m_1} = \frac{q_2}{m_2},$$

т)

$$\Delta_1 (K + k_1) = \Delta_2 (K + k_2)$$

и

$$K = \frac{k_2 \Delta_2 - k_1 \Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2}.$$

Так как здесь вопрос идет об определении разности, то в смысле точности этот метод недостаточно благоприятен. Поэтому опыты эти требуют многократного повторения, и способ этот рекомендуется применять только в случае необходимости.

Для определения водяного эквивалента бомбы следует предпочесть градуировку подходящим нормальным веществом с известной теплотой сгорания. В качестве такового подходит очень точно исследованная лучшими экспериментаторами бензойная кислота, специально приготовляемая для этой цели.¹ По исследованиям Dickinson'a, W. Jaeger'a, v. Steinwehr'a и W. Roth'a,² 1 г этого препарата, взвешенный в безвоздушном пространстве, выделяет при сгорании 26,435 килоджоулей. В пересчете на 15° калорию это дает 6,318 б. кал. Если взвешивание произведено в воздухе платиновыми разновесками, и не введена поправка на вытесненный объем, то нужно полагать $q_1 = 6,323$ б. кал. При этом предполагается, что температура калориметра = 20°. При повышении температуры на 1° эта величина уменьшается на 0,0002 б. кал.

Вторичные эталоны: салициловая кислота, перекристаллизованная из спирта, но не из воды,³ — теплота ее сгорания 5,241 б. кал.; затем тростниковый сахар (3,946 б. кал.) и нафталин (9,614 б. кал.). Эти числа отличаются меньшей точностью.

Наконец, для градуировки можно пользоваться и электрической энергией, если в распоряжении имеются прецизионные измерительные приборы.⁴

¹ Изготавливается химической лабораторией ВИМС'а.

² Ср. Verkaade, Chem. Weekbl. 25, 666 (1928); W. Jaeger u. v. Steinwehr, Z. physikal. Ch. 135, 305 (1928); W. A. Roth, там же 137, 317 (1928).

³ См. E. Cohen, Verkaade, Miyake, Coops и van der Hoeve, Versl. Ak. Amsterdam 35, 48 (1926).

⁴ Литературу об этом — см. в вышеступированных монографиях Jaeger'a, v. Steinwehr'a и Roth'a. Подробности о прецизионных измерениях у Roth'a в упомянутых на стр. 370 монографиях. См. также Verkaade, Rec.

Для пересчета ватт-секунд (джоулей) в калории пользуются электрическим эквивалентом теплоты, который равен $4,184_2$ ватт-секунд на 1 калорию при 15° .

При точных измерениях следует исследовать газы, оказывающиеся в бомбе после сжожения, по методам газового анализа. Для этой цели надо присоединить к бомбе отводную трубку с клапаном. Что касается других поправок, то надо принять еще во внимание образование азотной кислоты за счет бывшего в бомбе азота воздуха; бомбу ополаскивают и жидкость титруют $\frac{1}{14,9}$ н. щелочью. На моль HNO_3 развивается 14,9 б. кал.; для поглощения их вносят заранее некоторое определенное количество воды.

Если надо принять во внимание водяной эквивалент образовавшихся при сжожении газов, то достаточно вычисления из примененного давления и объема бомбы, при чем на каждую 1 литратмосферу надо считать 0,04 кал., т. е. на 25 атмосфер и 0,4 л., — 0,4 кал. Способ сжигания в бомбе дает теплоту сгорания при постоянном объеме. В нее входят также теплоты испарения и возгонки.

Газы можно сжигать в обычных калориметрах Junkers'a,¹ при этом теплота поглощается протекающей водой. Можно также² поместить газы в толстостенную пипетку для взрыва (рис. 324) и вызвать взрыв электрическим путем. Пипетка, объем которой известен, наполняется пропусканием через нее газа, при чем содержание кислорода, разумеется, должно быть известно; затем шлифы закрывают, удостоверяются в их герметичности, помещают пипетку в калориметр и дальше действуют, как обыкновенно.

Ледяной калориметр. Очень удобен для некоторых целей ледяной калориметр — прибор, предложенный Bunsen'ом³ (1870) и обладающий тем преимуществом, что в нем могут быть измерены очень малые количества тепла, но разумеется он неудобен в том отношении, что его трудно изготовить, и измерения с ним чрезвычайно длительны. Его точность

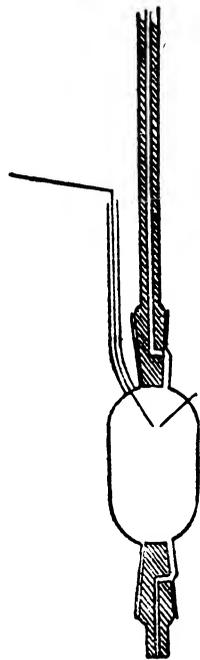


Рис. 324. Пипетка для сжожения газов.

Trav. chim. 41, 241 (1922); 42, 105, 205 (1923); Jaeger u. v. Steinwehr, Z. physikal. Ch. 114, 59 (1925); Landrieu, Bl. Soc. chim. France 37, 1340 (1925). — О принципе электрической градуировки см. стр. 351.

[Видный специалист по химической калориметрии, проф. А. Н. Щукарев (Харьков) рекомендует использовать для определения водяного эквивалента калориметрической бомбы теплоту растворения KCl в воде: см. А. Н. Щукарев и Л. А. Щукарева, Журн. физ. хим. 3, вып. 2 (1932); А. Н. Щукарев и А. И. Чаленко, там же, 3, вып. 4, 282 (1932). См. также Messtechnik 3, 63 (1929); классическую книгу В. Ф. Лугинина и Н. А. Щукарева: «Руководство к калориметрии», М. 1905 г. и О. Д. Хвольсон, «Курс физики», т. III, Берлин 1923 г. *Ред.*]

¹ J. f. Gasbel. 1893, 81; 1897, 751. Zeitschr. f. Instrum. 25, 408 (1905).

² Rümelin, Z. physikal. Ch. 58, 455 (1907).

³ Принцип ледяного калориметра был ранее (1834) предложен московским ученым Германом.

часто переоценивается; относительные ошибки при работе с ним приблизительно равны ошибкам калориметра с жидкостью, если оба поставлены в нормальные условия. Наиболее существенное преимущество ледяного калориметра состоит в том, что он не зависит от времени; так как он действует при постоянной температуре, то тепловой обмен с окружающей средой может быть сведен к нулю, и исследователь в состоянии очень медленно протекающие тепловые эффекты измерять почти с той же точностью, что и мгновенные.

Ледяной калориметр Бунзена состоит из двух впаянных друг в друга стеклянных цилиндров (рис. 325), промежуточное пространство между которыми заполнено водой или ртутью. Воду надо предварительно подвергнуть в течение некоторого времени

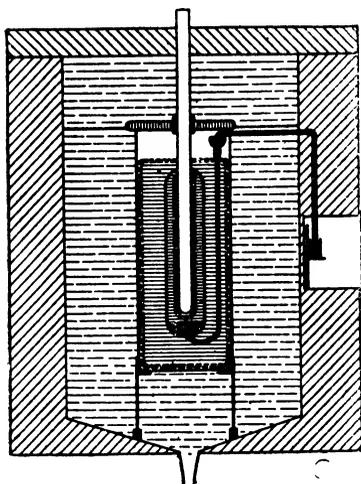


Рис. 325. Ледяной калориметр.

кипячению в стакане; одновременно с этим во внутреннее пространство калориметра, имеющее круглую форму, вносят некоторое количество воды, которая при перевернутом положении прибора тоже доводится до кипения; наконец, боковую трубку калориметра помещают в воду, находящуюся в стакане и удаляют пламя из-под калориметра. Тогда эта вода поднимается вверх — при этом она совершенно освобождена от воздуха. Если калориметр наполнен водой, в нем обычно остается еще маленький пузырек пара или воздуха: последний заставляют подняться в узкую трубку и вливают в нее ртуть, держа калориметр вертикально. Во время охлаждения нужно следить за тем, чтобы боковая трубочка была всегда наполнена ртутью; наконец,

наклоня калориметр, заставляют воду подняться в боковую трубку; эту воду вытесняют ртутью до тех пор, пока объем последней не составит по меньшей мере одну десятую часть объема воды. Боковая трубочка затем освобождается от воды, сушится пламенем горелки и заполняется сухой ртутью.

После этого калориметр помещают в лед. После охлаждения приблизительно до нуля во внутренний цилиндр вносят охлаждающую смесь (напр., льда со спиртом). Эту смесь надо время от времени возобновлять до тех пор, пока вокруг внутреннего цилиндра не образуется однородный слой льда; снизу лучше всего его утолстить в форме груши, с наружной стеклянной стенкой и со ртутью он не должен нигде соприкасаться. При этом часть ртути снова выходит наружу.

Тем временем стеклянный сосуд (большой химический или батарейный стакан), величина которого должна быть вымерена так, чтобы в него можно было удобно погружать калориметр, наполняют дистиллированной водой и чистым льдом и, вставляя его в охлаждающую смесь, вызывают образование на его стенках и дне толстого слоя чистого льда. Весь стакан прочно устанавливается в большой сосуд (деревянный или жестяной чан), имеющий подходящий наружный ящик с войлочной или другой какой-нибудь изолирующей обкладкой, так что

стакан остается окруженным со всех сторон льдом. Приготовленный калориметр, укрепленный в крышке внутреннего сосуда, погружают в этот последний, после чего все вместе в большом сосуде со всех сторон обкладывается льдом. Охладительную смесь предварительно еще ранее удаляют из внутреннего цилиндра, и этот цилиндр частично заполняют чистой водой (или другим каким-либо подходящим веществом); на дно калориметра помещается комок ваты или спиральная пружина для того, чтобы падающее тело не повредило бы калориметра.

Так как калориметр Bunsen'a основывается на измерении вызванного плавлением льда изменения объема, то для этого требуется еще специальное приспособление. Bunsen употреблял для этой цели согнутую под прямым углом точно калиброванную капиллярную трубку с делениями, вставляемую при помощи мягкой корковой пробки в боковую трубку таким образом, чтобы более длинная часть с делениями лежала горизонтально. Пробку вставляют на такую глубину, чтобы ртуть стояла близко от конца капилляра.

В этом случае, так как выделение тепла вызывает плавление льда, и объем при этом соответственно уменьшается, ртуть может перемещаться в капилляре в обе стороны. Еще удобнее, чем каучуковая пробка, стеклянный шлиф с ртутным затвором (ср. рис. 325).

Это первоначальное устройство имеет ряд недостатков и заменено следующим (Schuller и v. Wartha). Толстостенная трубка с просветом приблизительно в 1 мм на конце равномерно заглаживается и затем осторожно отшлифовывается до тех пор, пока не образуется небольшое отверстие с острыми краями (рис. 326b). Трубка затем дважды сгибается и укрепляется в калориметре. Под отверстие подводится отвешенная стеклянная чашечка с ртутью. Измерение состоит в том, что втянутая при калориметрическом процессе ртуть взвешивается, благодаря чему совершенно устраняются капиллярные сопротивления (трение) в трубке, могущие являться причиной очень значительных ошибок. При каждом снятии ртутной чашечки должна быть немедленно подставлена другая (взвешенная!), для того чтобы воздух не мог проникнуть в трубу. Если нежелательно отказаться от непосредственного наблюдения за течением процесса, то ртуть в капилляре можно заменить подходящей жидкостью, например, окрашенным керосином. В таком случае употребляется устройство, показанное на рис. 327, дающее возможность, открывая кран, в любой момент пропускать керосин в верхний конец трубки с делениями *rr*: эта последняя должна быть направлена вверх под углом для того, чтобы положение столбика жидкости обеспечивало удобный отсчет.

Наконец, чтобы объединить преимущества обоих методов можно в *a* насадить ответвление, прикрепив к нему трубку при помощи шлифа, как показано на рис. 326; для того, чтобы каждое из этих приспособлений могло употребляться самостоятельно, нужно устроить в соответствующем месте трехходовой кран.

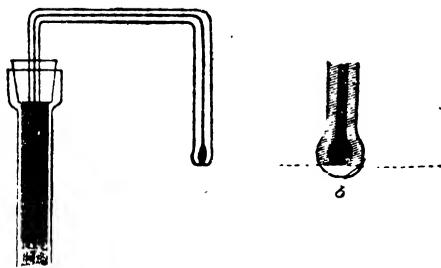


Рис. 326. Насадка для всасывания.

Калориметр нельзя употреблять сразу после его изготовления, потому что в первое время перемещение столбика ртути, вызываемое происходящим выравниванием температур, очень значительно; обыкновенно лишь через день конец столбика, если еще и не совсем приходит в состояние покоя, но начинает по крайней мере передвигаться равномерно. Наиболее благоприятен тот случай, когда наступает медленное уменьшение объема соответственно постепенному оттаиванию льда в калориметре. При изменении объема можно осторожным прибавлением очень малых количеств соли к ледяной воде, окружающей калориметр, вызвать понижение внешней температуры до тех пор, пока самопроизвольное



Рис. 327. Насадка для непосредственного отсчета.

движение столбика не делается практически равным нулю. Другим путем можно это движение регулировать по собственному усмотрению, если измеряемую часть сделать подвижной вверх и вниз при помощи дважды согнутой под прямым углом промежуточной трубки с двумя вращающимися шлифами, или при весовом методе погружать засасывающее острие на большую или меньшую глубину в ртутную чашечку. Так как точка плавления льда понижается с увеличением давления (т. е. с уменьшением его повышается), то здесь имеется возможность выравнивать температуру плавления в калориметре с температурой окружающей его оболочки.

Чтобы достигнуть еще лучшей изоляции, можно иногда самый калориметр окружать еще воздушной или вакуумной оболочкой.¹

Вычисление выделенных в калориметре количеств тепла проще всего производится при весовом способе, т. е. при взвешивании втянутой ртути: 79,67 м. кал. расплавляют 1 г льда и вызывают при этом сокращение объема в $0,0906_2$ мл, что эквивалентно $1,231_7$ г Hg. Следовательно 1 м. кал. = $0,01546_4$ г Hg. Griffiths (1913) нашел непосредственным сравнением $0,015486$ —число, несколько отклоняющееся от данных прежних авторов.² Если применять трубку со шкалой, то можно ее проградуировать эмпирически на калории, нагревая предварительно тело известной теплоемкости до определенной температуры и давая ему затем охладиться в калориметре.

Показания в калориметре устанавливаются очень медленно, так что один опыт может занять целые часы. Во всяком случае опыт надо продолжать до тех пор, пока калориметр снова не придет в совершенно стационарное состояние.³

¹ C. V. Boys, Phil. Mag. (5), 24, 214 (1887); C. Dieterici, Ann. Physik 12, 154 (1903). P. Oberhoffer, Диссертация. Аахен, 1907.

² Ср. W. A. Roth, Z. physikal. Ch. 63, 441 (1908).

³ Относительно подробностей см. Bunsen, Pogg. Ann. 141, 1 (1870); A. Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2, 359 (1877); Dietrici, Wied. Ann. 33, 417 (1888); Ann. Physik (4) 12, 154 (1903); 16, 593 (1905); Mond, Ramsay u. Shields, Z. physikal. Ch. 25, 660 (1898); U. Behn, Ann. Physik 16, 653 (1905); O. Richter, Z. Instr. 32, 177 и 234 (1912). Вместе

Паровой калориметр. Тело подвешивается на чувствительные весы и тарируется. Затем в окружающий его металлический сосуд быстро впускают водяной пар и определяют взвешиванием сконденсировавшееся на теле количество воды, затем, зная теплоту испарения воды, можно вычислить теплоемкость тела.¹

Обращение этого метода — метод испарения жидкого воздуха, или лучше — жидкого кислорода. Этот способ дает возможность, если и не особенно точно, то во всяком случае очень удобно измерять удельную теплоемкость при низких температурах. Определяется испарившееся под влиянием внесения тела количество жидкого воздуха в вакуумном сосуде по разнице веса,² или путем измерения объема собранного газа.³ Теплота испарения жидкого воздуха зависит от его состава; она составляет 50 кал. на грамм; правильнее пользоваться известной удельной теплоемкостью какогонибудь «стандартного» тела.⁴

Калориметр, основанный на объемном расширении. Вместо изменений объема при плавлении, можно использовать для измерения тепловых эффектов еще другие объемные изменения. Так, например, Schottky, пользуясь идеей Favre'a и Silbermann'a, заполнял хорошо изолированный сосуд в форме ледяного калориметра пентаном и измерял расширение этого пентана, вызванное сообщением ему тепла.⁵ Здесь, однако, тоже нужна эмпирическая калибровка прибора. Подобные же установки, но в которых вместо жидкостей пользуются газами, удобны для определения малых разностей теплот. При этом два таких сосуда соединяют друг с другом и в соединительную трубку помещают подвижной указатель (например, каплю ртути). Таким путем получается дифференциальный калориметр, по схеме рис. 328. Газ можно заменить легко летучей жидкостью (см. выше «Паровой калориметр»). В обоих случаях, однако, теплоемкость сосуда играет относительно большую роль.⁶

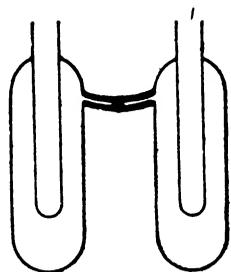


Рис. 328. Дифференциальный калориметр расширения.

воды для этой же цели может быть достаточно пригодно какое-нибудь другое вещество, например, при комнатной температуре — уксусная кислота (V i s s e r, Z. physikal. Ch. 9, 767, 1892).

¹ Cp. J o l y, Pr. Roy. Soc. 41, 352 (1886); 47, 218 (1889); B u n s e n, Wied. Ann. 31, 1 (1887).

² C. F o r c h u. N o r d m e y e r, Ann. Physik 20, 423 (1906).

³ Cp. J. D e w a r, Chem. N. 92, 181 и 193 (1905).

⁴ Относительно других применений этого принципа cp. F. N e e s e n, Ann. Physik. (3), 39, 831 (1890); Phys. Ztg. 12, 1073 (1911); Verh. Dtsch. physikal. Ges. 13, 1023 (1911).

⁵ Cp. также K. A n d r e s s u. E. B e r l, Z. physikal. Ch. 122, 81 (1926).

⁶ D u a n e дал особо чувствительную форму дифференциального калориметра, при которой развивающееся на одной стороне тепло компенсируется посредством электрического нагревания на другой стороне: Am. J. Sci. 31, 257 (1911); Ref. Z. Instr. 31, 256 (1911); см. также F. W e i s s - T e s s b a c h, Ber. Wien. Akad. II A, 137, 551 (1928).

[Об интересном «воздушном калориметре» Н. А. Гезехуса см. у Хвольсона, Курс физики, т. III, 1923; см. также Маренин, Ж.Р.Ф.Х. О-ва, часть Гиз 40, 393 (1908) и W a t t e r m a n n, Phil. Mag. (5), 40, 413 (1895), Phys. Rev. 4, 161 (1896).

Об измерениих теплот адсорбции газов и паров адсорбентами и теплот смачивания порошков и пористых тел (угля, сили-

Калориметрия при высоких и низких температурах. Описанные установки не подвергаются при этом никаким существенным изменениям. Большую роль играет при очень высоких температурах вопрос о материале (см. гл. 5 «Электрические печи»), кроме того становится очень затруднительной термическая изоляция, так как именно при высоких температурах преобладают все повышающиеся теплопотери лучеиспусканием. Теплопроводность газа растет почти пропорционально абсолютной температуре или несколько слабее, так что изолирующий промежуток сосуда Weinhold-Dewar'a проводит теплоту при 500° примерно вдвое лучше, чем при 0° . Количество же тепла, выделяющееся вследствие лучеиспускания, возрастает пропорционально четвертой степени абсолютной температуры. Если температура внутренней стенки теплоизолирующей оболочки равна 10° , наружной — 0° , и если количество проходящей сквозь стенку за 1 секунду теплоты принять за единицу, то, при прочих равных условиях, между 510° и 500° проходит 60, а между 1010° и 1000° — 400 единиц теплоты.

Наоборот, при низких температурах главную роль играет теплопроводность.

Если не удается уменьшить теплопотерю до размеров поправки, то приходится применять обычный в калориметрии принцип, — помещать собственно калориметр в оболочку, искусственно поддерживаемую при температуре, близкой к t° калориметра. Так, W. A. Roth и Chall¹ поместили жидкостный калориметр при $t^{\circ} = 50^{\circ}$ в водяную баню и добились таким образом точности измерений в $1^{\circ}/_{00}$. Kangro² описал довольно громоздкую установку, при помощи которой можно производить достаточно точные измерения вплоть до температуры в $800-900^{\circ}$. Калориметр помещен в электрическую печь, окруженную второй печью. Термометры сопротивления в обеих печах включены так, что изменение температуры одной из печей немедленно посредством реле вызывает нагревание более холодной печи.

Калориметрическое титрование. Если во время химической реакции выделяется или поглощается теплота, и реакция протекает практически очень быстро и до конца, то изменение температуры можно использовать для взаимного титрования компонентов. Один из исходных растворов помещают в маленький калориметр — сосуд Dewar'a, или такой же стакан — погружают туда чувствительный термометр Beckmann'a и механическую мешалку; второй раствор — в том же растворителе — подливает из бюретки определенными порциями. Термометр при этом непрерывно постукивают. После каждого прибавления отсчитывают температуру. После перехода точки эквивалентности резко изменяется

кагеля) жидкостями, представляющими большой физико-химический и прикладной интерес. См., например, Lamb u. Coolidge, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1146 (1920); Magnus u. Kälberer, Ztschr. anorg. u. allgem. Chemie **164**, 345 (1927); Л. Гурвич, Ж.Р.Ф.Х.О., ч. хим. **47**, 805 (1915); Koll.-Ztschr. **32**, 80 (1923); Address u. Berl, Ztschr. phys. Chemie **122**, 81 (1926), П. А. Ребиндер и Л. М. Краюшкина, Журн. прикл. физ. **6**, 123 (1929); P. Rehbinder u. Krajschkin, Ztschr. phys. Chemie A, **142**, 282 (1929) и др. *Ред.*]

¹ Z. Elektrochem. **34**, 184 (1928).

² Там же **34**, 253 (1928).

подъем температуры, так как сказывается лишь разность теплот взаимного разбавления обоих растворов. Обе кривые экстраполируют графически до пересечения и отсчитывают соответствующий объем прибавленного раствора.

В идеальном случае обе кривые превращаются в прямые линии. Кривизна может получиться по следующим причинам:

1. Заметно изменяется теплоемкость калориметра. Это может случиться при применении стеклянных сосудов с плохой теплопроводностью, почему в расчет входит лишь часть сосуда, покрытая жидкостью.

2. Вместе с основной происходит и побочная реакция, например, при титровании не очень крепких кислот щелочью происходит изменение степени диссоциации еще неизрасходованного остатка, также связанное с тепловым эффектом (см. также п. 5).

3. Теплообмен с окружающей средой достигает заметной величины. Это обстоятельство вредит в особенности тогда, когда отдельные порции вводят через неравные промежутки времени; влияние этого факта, как и обоих предыдущих, сравнительно незначительно (как, в большинстве случаев, и влияние теплоты испарения).

4. Растворы не имеют точно одинаковую температуру. Это — главный источник ошибок. Кроме теплоты реакции выделяется или поглощается теплота смешения, вследствие чего на графике получается искривление прямой, значительно понижающее точность экстраполяции.¹

5. Оба исходные вещества и продукт реакции характеризуются заметными теплотами разбавления. Эти величины зависят от концентрации, что также влияет на искривление графика. Этот источник ошибок также не имеет большого значения.

Достижимая точность в случае растворов электролитов примерно равна точности других методов титрования (об электрометрическом и кондуктометрическом способе — см. гл. 15 и 16). При благоприятных обстоятельствах достигается точность до 1%. Способ этот следует применять только там, где неприменимы другие, как например, при окрашенных веществах или не-электролитах.²

¹ Можно также производить численное экстраполирование, выводя аналитическое выражение кривых, но этот путь практически неудобен.

² Литература: Dutoit et Grobet, *J. Chim.-physique*, **19**, 924 (1922); Dean a. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 854 (1924); Dean a. Newcomer, там же **47**, 69 (1925); Mayr u. Fisch, *Z. anal. Ch.* **76**, 418 (1928).

Сдано в набор 14 июня 1933 г.

Поступило к печати 8 апреля 1934 г.

Формат бумаги 62×94 .

Количество печатных листов $23\frac{3}{4} + \frac{1}{2}$ л. сборн.

Количество авт. листов 29.

Количество бум. листов $11\frac{7}{8}$.

Количество печ. знаков в печ. листе 97 600.

Редактор Б. Б. Кейзер.

Технический редактор Е. А. Хвильвицкая

ОБУЧАЮЩАЯСЯ ДРУЖИНА

Физико-
химические
измерения

Физико-
химические
измерения



ОНТИ-ГОСХИМТЕХИЗДАТ-1934
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1-20-18 p. 16

1-20-18 p. 17

1-20-18 p. 18