

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ в ПРОИЗВОДСТВЕ

А. ЭЙКЕН

1936

20. MAR. 1973

№



БИБЛИОТЕКА
ЧИТ. ЗАЛ
Ака. Наук СССР

11816

HOE

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSE IM BETRIEBE

Herausgegeben von
A. EUCKEN

Bearbeitet von
P. GMELIN, H. GRUSS, H. SAUER, J. KRÖNERT

Leipzig

1933

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

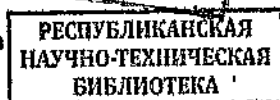
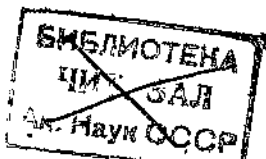
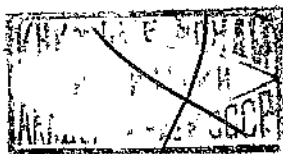
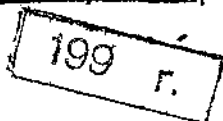
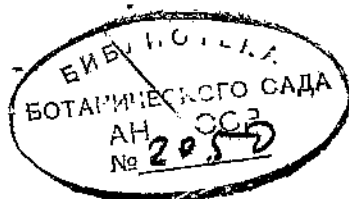
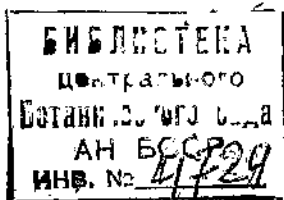
54

А. ЭЙКЕН

Э. 31

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ

Перевод с немецкого П. М. Немзера
под редакцией акад. С. И. Вавилова, Я. Л. Дорфмана,
проф. И. И. Жукова, К. П. Мищенко, проф. В. Г. Хлопина
и проф. С. А. Щукарева,



5582-
1406009/4684

Книга Эйкена „Физико-химический анализ на производстве“ посвящена, главным образом, изложению наиболее быстрых и удобных в производственных условиях методов качественного и количественного анализа. В большинстве случаев описаны готовые аппараты различных фирм, автоматически регистрирующие ход анализа. Для анализа и исследования хода химических реакций используются, главным образом, физические свойства исследуемых веществ, легко поддающиеся обыкновенному наблюдению и отсчету на соответствующих приборах. Это дает возможность регистрации анализа на расстоянии и позволяет доверить измерения мало-квалифицированному персоналу.

Книга содержит обширный материал по использованию различных физических свойств (механических, оптических, тепловых и т. д.) для анализа и окажется полезной для цеховых инженеров и техников на производствах, где необходим быстрый и массовый анализ.

В тексте указано большое количество оригинальной литературы и патентов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Быстрое развитие промышленности, все растущая интенсификация производства и постоянное внедрение стахановских методов работы ставят на первый план правильную организацию контроля производства. Под правильной организацией при этом понимается быстрый и точный контроль, не задерживающий производства и не запаздывающий против него, как это нередко имеет место, и в то же время по возможности не требующий для своего выполнения большого числа квалифицированных специалистов. В основе такого контроля должны по возможности лежать методы, позволяющие автоматически регистрировать ход процесса и при этом вести наблюдение за ним на некотором расстоянии. Все без исключения приборы для автоматического контроля за производством основаны на физических и физико-химических методах анализа. Весьма много в этом отношении сделано в Западной Европе и Америке, и знакомство с их достижениями в этой области не может не способствовать правильной организации этого важного дела у нас в Союзе. Предлагаемый вниманию наших инженеров, химиков и техников перевод книги Эйкена „Физико-химический анализ на производстве“ и ставит себе эту задачу. Просматривая эту книгу, читатель не должен забывать, что большая часть описываемых в ней установок запатентована, и это обстоятельство отражается местами на полноте и ясности изложения, и обуславливает отсутствие подробных чертежей, которые заменены лишь приближенными схемами. При всем этом знакомство с этой книгой для наших инженерно-технических работников нам представляется весьма желательным и полезным.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I

Общие данные о физико-химических методах анализа

П. Гмелин

Перевод П. М. Немзера под редакцией проф. С. А. Щукарева

§ 1. Развитие, цель и границы физических методов анализа	1
α) Развитие	1
β) Цель	1
γ) Границы применимости	2
§ 2. Принципы способов физического анализа	3
§ 3. Источники помех и погрешностей при отборе проб и присоединении анализаторов к установкам	6

А. Чисто физические способы

Глава II

Механические способы

П. Гмелин

Перевод П. М. Немзера под редакцией проф. С. А. Щукарева

1. Измерение плотности	11
§ 1. Общие физические основы	11
а) Статические способы	13
α) Жидкости	13
§ 2. Применение принципа Архимеда	13
§ 3. Измерения давления столба жидкости	17
β) Газы	18
§ 4. Применение принципа сообщающихся трубок	18
б) Динамические способы регистрации плотности газов	23
а) Способ эффузии (истечения)	23
§ 5. Общие основы	23
§ 6. Измерение объемов помощью газового денсиграфа В. А. S. F.	26
α) Принцип	26
β) Выполнение	27
§ 7. Измерение отношения давлений денсиграфом I. G.	32
α) Принцип	32
β) Выполнение	34
б) Определение плотности газов измерением импульса давления движущегося газа	35

§ 8. Прибор „Ранарекс“ В. К. Э. („Ranarex“ A. E. G.)	35
а) Принцип	35
б) Выполнение	36
в) Работа прибора	37
г) Практические замечания	40
с) Анализ тройных газовых смесей на основании плотности (дифференциальный метод)	41
§ 9. Разъяснение способа на конкретном примере	41
2. Газовый анализ, основанный на скорости звука	42
§ 10. Теоретические и практические основы	42
а) Принцип способа	43
б) Количественные основы	43
в) Пример	45
г) Источники ошибок	46
§ 11. Техническое выполнение акустического анализатора	46
3. Измерение вязкости	49
§ 12. Общие основы	49
§ 13. Технические вискозиметры для газовых смесей	51
а) Вискозиметр „Унион“	51
б) Вискозиметр I. G.	52
4. Комбинированное измерение плотности и вязкости	53
§ 14. Принцип и чувствительность методов	53
§ 15. Техническое выполнение способа	55
5. Измерение диффузионного эффекта на пористой перегородке	56
§ 16. Основы и принципы способа	56
§ 17. Выполнение способа и пользование прибором	57

Глава III

Термические способы

П. Гмелин и Г. Грюс

Перевод П. М. Немзера под редакцией К. П. Мищенко

1. Отделение составных частей смеси с помощью поглощения, концентрации и испарения	60
§ 1. Обзор	60
§ 2. Измерение поглощения или конденсации дроссельным прибором I. G. для газов и паров	60
а) Область применения и принцип измерения	60
б) Расчетные данные (градуировка)	61
в) Количественные примеры; источники ошибок	63
§ 3. Определение испарения гидрометром I. G. при ускоренном анализе солей, содержащих воду	65
а) Принцип измерения	65
б) Конструкция прибора и пользование им	65
в) Способ градуировки и результаты измерений	67
2. Технический газовый анализ с помощью измерения теплопроводности	68
§ 4. Введение	68
а) Методика измерений	69

а) Физические основы	69
§ 5. Теория теплопроводности	69
а) Определение	69
б) Наблюдение явлений уравнения теплоты	69
γ) Кинетическая теория газов	70
δ) Численная зависимость	71
ε) Зависимость между теплопроводностью и строением молекулы	72
§ 6. Практические следствия	72
а) Зависимость от температуры	72
б) Влияние разности температур	73
γ) Чувствительность метода	74
δ) Связь между теплопроводностью и концентрацией	74
б) Общая характеристика аппаратуры	77
§ 7. Основные условия	77
а) Практические требования	77
б) Способ Шлейермахера	78
§ 8. Описание существующих систем	78
а) Форма измерительной камеры	78
б) Значение газообмена	80
§ 9. Термическая часть приборов	81
а) Материал нагревателя	81
б) Форма нагревателя	82
γ) Основные требования к форме камеры	83
§ 10. Электрические измерения	85
а) Точность измерения сопротивления	85
б) Контрольное сопротивление	85
γ) Необходимость постоянства температуры	86
δ) Измерение с помощью мостика	87
§ 11. Техника измерений	89
а) Выбор предела измерений	89
б) Точность измерений	91
γ) Общее сравнение и критика	93
б) Практическое применение	93
§ 12. Физические условия применимости	93
§ 13. Измерение бинарных смесей	94
§ 14. Тройные смеси с постоянным соотношением двух компонентов	94
§ 15. Тройные смеси при ином соотношении между двумя компонентами	95
§ 16. Анализ тройных смесей при помощи измерений до и после вспомогательной реакции	96
§ 17. Тройные смеси, один из компонентов которых особенно резко отличается по своей теплопроводности	96
§ 18. Определение неизвестных газов	97

Глава IV

Оптические методы

П. Гмелин и Г. Зауер

Перевод П. М. Немзера, под редакцией С. И. Вавилова

1. Применение поглощения тепловых (инфракрасных) лучей	98
а) Способы записи поглощения тепловых лучей без спектрального разложения	98

§ 1. Физические основы	98
§ 2. Абсорбциогрaф I. G. для жидкостей	104
§ 3. Нефелометр и абсорбциометр Молля (Moll)	107
§ 4. Абсорбциогрaф I. G. для газов и паров	108
§ 5. Инфра-абсорбциогрaф I. G. для газов и паров	111
б) Способ измерений со спектральным разложением	112
§ 6. Теоретические данные об инфракрасном спектре	112
§ 7. Общие замечания о технике измерений	113
§ 8. Измерительная и записывающая аппаратура	115
§ 9. Примеры качественных и количественных анализов	117
2. Применение видимых или ультрафиолетовых лучей	120
§ 10. Введение	120
а) Рефрактометрические и интерферометрические способы	121
а) Общие сведения о показателе преломления	121
§ 11. Определения	121
§ 12. Зависимость показателя преломления от длины волны (дисперсия)	122
§ 13. Зависимость показателя преломления от давления, температуры и влажности	123
§ 14. Показатель преломления в физико-механическом отношении	124
б) Измерения с помощью рефрактометра	124
§ 15. Принцип рефрактометрического измерения	124
§ 16. Обзор типов рефрактометров для химико-технических исследований	125
а) Заводский рефрактометр Цейсса	126
б) Другие типы рефрактометров	127
§ 17. Обзор приложений рефрактометрических измерений к контролю производства	128
а) Общие соображения	128
б) Растворы кислот, оснований, солей, алкалоидов	129
в) Масла, жиры, воскоподобные вещества	130
г) Сахар и сахаристые вещества	132
в) Интерферометрические измерения	133
§ 18. Интерферометр	133
а) Принцип и устройство газового интерферометра	133
б) Компенсационные приспособления	135
в) Контрольный газ	135
§ 19. Градуировка интерферометра	136
а) Общие сведения	136
б) Относительная градуировка по Расфелду-Гофману	136
в) Абсолютная градуировка	137
§ 20. Применение интерферометра	140
а) Двухкомпонентные смеси	140
б) Общие сведения о многокомпонентных смесях	141
в) Специальные применения	142
§ 21. Интерферометр для жидкостей	144
а) Исследование воды	144
б) Проверка постоянства концентрации растворов	144
б) Способы, основанные на измерении интенсивности излучения	145
а) Субъективное измерение поглощенного или рассеянного видимого излучения (без определения спектрального разложения) (калориметрия и нефелометрия)	145

§ 22. Общие данные о принципе измерений	145
§ 23. Основы калориметрических и нефелометрических способов	146
а) Закон Бера	146
б) Приготовление растворов для исследования	147
в) Светофильтры	147
г) Температура	147
д) Дисперсные системы	148
§ 24. Способы и приборы для субъективной калориметрии	148
а) Относительные измерения	148
б) Определения при помощи фотометрирования (калориметрия без контрольного раствора)	150
§ 25. Способы и приборы субъективной нефелометрии	152
а) Принцип измерений	152
б) Измерение с помощью контрольного раствора (относительное измерение)	153
в) Фотометрирование рассеянного света	153
б) Измерения цвета	155
§ 26. Технические способы сравнения при помощи атласов или цветных таблиц	155
§ 27. Определение на основании трехцветной теории Юнга-Гельмгольца-Максвелла	155
§ 28. Измерение цвета по В. Оствальду	156
§ 29. Определение цвета по кривым отражения или поглощения	157
в) Объективное определение интенсивности поглощенного света спектральным разложением	157
§ 30. Источники света	157
а) Источники с практически непрерывным излучением	158
б) Селективные излучатели	158
§ 31. Спектроскопическая аппаратура	159
а) Общие данные	159
б) Спектрографы для фотографических и фотометрических методов	159
в) Монохроматоры для измерений с помощью фотоэлементов	160
§ 32. Лучеприемники для объективных измерений	160
а) Термоэлементы, болометры, радиомикрометры	160
б) Селеновые (телуридные) фотоэлементы	161
в) Фотоэлементы с запорным слоем	161
г) Фотоэлементы	161
д) Фотографическая пластинка	162
§ 33. Фотоэлектрический способ измерения поглощения	165
а) Измерение скорости заряда электрометра	165
б) Измерение падения напряжения на высокоомном сопротивлении	166
в) Фотоэлектрические нулевые способы	168
г) Дифференциальные способы	169
д) Непосредственное измерение фототока	170
§ 34. Фотографическая спектрофотометрия	170
а) Качественные способы	170
б) Фотографическая фотометрия на принципе равенства	171
в) Определение кривой поглощения растворов	175
б) Спектральный анализ	176
§ 35. Классификация	176
§ 36. Основные факты из области спектроскопии, принцип последних линий	176
§ 37. Вспомогательные средства спектрального анализа	178
а) Возбуждение лучеиспускания	178
б) Дуга и пламя	180

γ) Пробы	182
δ) Спектроскопическая аппаратура, измерительные и другие приспособления	183
§ 38. Ход типового качественного анализа	184
§ 39. Количественные способы спектрального анализа	185
α) Основы	185
β) Способ контрольных спектров	187
γ) Абсолютный способ Герляха-Швейцера	189
δ) Способ Хюттига-Туривальда	191
ε) Способ фотометрирования почернения или интенсивности	191
§ 40. Область применения количественного спектрального анализа	196

Глава V

Измерение электрических постоянных

П. Гмелин и И. Кренерт

Перевод П. М. Немзера, под редакцией проф. И. И. Жукова

1. Электрические потенциалы (концентрация ионов, в особенности водородных)	198
§ 1. Введение, обзор, предмет изложения	198
а) Электрохимические и физические основы	200
α) Физико-химические процессы в растворах	200
§ 2. Электролитическая диссоциация; положительные и отрицательные ионы	200
§ 3. Ионы H и OH; кислоты и щелочи; закон действующих масс; константа диссоциации	201
§ 4. Количественное вычисление концентрации ионов слабых электролитов по закону действующих масс	202
§ 5. Электролиты с высокой концентрацией ионов: электростатическое равновесие ионов	203
б) Возникновение пограничных (фазовых) потенциалов	204
§ 6. Качественный обзор	204
§ 7. Пограничные потенциалы (относительно нормального электрода)	204
α) Электродные потенциалы, концентрационные цепи	204
β) Окислительно-восстановительные потенциалы	206
γ) Диффузионные потенциалы	206
§ 8. Количественная зависимость между потенциалами и концентрацией ионов	207
α) Электродные потенциалы	207
β) Окислительно-восстановительные потенциалы	208
γ) Диффузионные потенциалы (относительно стандартного раствора)	210
§ 9. Изменение потенциала некоторых характерных растворов в зависимости от концентрации (графические примеры)	211
б) Способы измерений	218
§ 10. Общие указания	218
α) Применяемые в технике электроды и ячейки	220
§ 11. Нормальные электроды и их применение к испытуемой жидкости	220
§ 12. Установки для электродных потенциалов: водородные электроды; металлические электроды	221

§ 13. Установки для окислительно-восстановительных потенциалов	222
§ 14. Установки для диффузионных потенциалов	223
б) Потенциометрические установки для непрерывной регистрации	224
§ 15. Автоматические способы компенсации (Лидс и Норсрул)	224
§ 16. Электрометрические способы с регистрирующими ламповыми усилителями	226
с) Область практического применения автоматического непрерывного измерения потенциалов	231
§ 17. Типичные примеры	231
2. Электропроводность	232
§ 18. Введение	232
§ 19. Общие положения	232
а) Электропроводность и удельная электропроводность	232
б) Эквивалентная концентрация и эквивалентная электропроводность	233
§ 20. Факторы, влияющие на измерение электропроводности	235
а) Температурный коэффициент	235
б) Влияние нагрузки током	235
в) Влияние поляризации	236
г) Емкость и самоиндукция	236
§ 21. Источники тока для измерения электропроводности электролитов	237
§ 22. Указатели тока для измерения электропроводности	238
а) Нулевые приборы	238
б) Приборы, основанные на отклонении	239
§ 23. Способы измерения	239
а) Нулевые способы	239
б) Способы, основанные на измерении отклонения	246
§ 24. Компенсация температуры	248
§ 25. Электроды	250
§ 26. Практическое применение	251
3. Диэлектрическая постоянная	253
§ 27. Обзор	253
§ 28. Физические основы	254
§ 29. Способы измерения	255
а) Нулевой способ с мостиком (равновесный мост)	256
б) Способ определения по измерению отклонения (неравно-весный мост)	258
в) Схема Лехера	259
г) Способ половинной резонансной кривой	259
§ 30. Приложения	261

Глава VI

Магнитные способы

П. Гмелин

Перевод П. М. Немзера, под редакцией Я. Л. Дорфман

§ 1. Предмет изложения	262
§ 2. Основы магнитного анализа (точки магнитного превращения; магнитный момент)	263
§ 3. Ход количественного магнитного анализа и вычисление результатов	265
§ 4. Описание самописца магнитных весов	267
§ 5. Иные методы магнитных измерений	269
§ 6. Заключительное замечание	270

Б. Физические способы анализа с помощью химических реакций

Глава VII

Методы, основывающиеся на изменении объема посредством химических реакций

П. Гмелин

Перевод П. М. Немзера, под редакцией проф. В. Г. Хлопина

§ 1.	Обзор; объем темы	271
§ 2.	Два физических принципа ручного химического анализа газов	273
а)	Объемный способ	273
б)	Манометрический способ	274
§ 3.	Автоматическое измерение изменения объема после реакции	276
а)	Осуществление принципа объемного измерения в анализаторе дымовых газов „Адос“	276
б)	Источники ошибок, точность измерений, изменение пределов измерений	277
в)	Варианты принципа измерений „Адос“: „Адос“ для O_2 ; анализатор дымовых газов Экарта; прибор „Меко“ („Отесо“)	279
§ 4.	Манометрическое измерение изменения объема при реакции	283
а)	Ручной периодический способ (анализ благородных газов по Зивертсу и Браундту)	283
б)	Автоматические непрерывные способы	284
§ 5.	Комбинация способов, основанных на измерении объемов после химических реакций	284
а)	Схематическое сопоставление простых и комбинированных технических способов	284
б)	Примеры анализа двух составных частей в тройных смесях	286

Глава VIII

Измерение температурного эффекта химических реакций

П. Гмелин

Перевод П. М. Немзера, под редакцией К. П. Мищенко

§ 1.	Введение в общий обзор	291
§ 2.	Общие термодинамические основы температурного эффекта химических реакций при рассматриваемых способах измерений	294
а)	Схема измерительных камер	294
б)	Построение теплового баланса	295
в)	Общая характеристика истинных термодинамических условий	298
§ 3.	Конструктивное оформление построенных для непрерывного контроля измерительных установок	299
а)	Самописец для CO с тревожным сигналом, конструкции Горного Бюро (по Кацу, Рейнольдсу, Фривергу и Блумфилду) и Дрегера (по Штампе)	299
б)	Измеритель $CO + H_2$ фирмы Сименс и Гальске (по Меллеру)	301
в)	Прибор I. G. (по Гмелину и Зейфергельду)	302
§ 4.	Зависимость температурного эффекта от физических условий в построенных для непрерывного действия системах (сравнение измерительных систем)	306
а)	Зависимость температурного эффекта от количества смеси	306

β) Зависимость температурного эффекта от свойств катализатора и от температуры реакции	308
γ) Зависимость температурного эффекта от избытка второго участника реакции	311
δ) К вопросу о каталитических ядах	313
ε) Зависимость температурного эффекта от содержания анализируемой составной части в смеси	313
§ 5. Сопоставление областей применения, пределов измерений и чувствительности описанных приборов	316

Глава IX

Получение с помощью химических реакций изменений цвета и помутнений

П. Гмелин

Перевод П. М. Немзера, под редакцией проф. В. Г. Хлопина

§ 1. Обзор	318
§ 2. Количественное измерение концентрации красителя или окраски после реакции с помощью поглощения тепловых или световых лучей	318
§ 3. Качественный автоматический анализ с помощью реактивной бумаги (газы)	320
§ 4. Автоматическое титрование	321
α) Общие данные	321
β) Автоматический прибор для титрования I. G. с селеновым элементом	322
γ) Автомат для титрования J. G. с фотоэлементом	324
Именной указатель	326
Предметный указатель	332

Глава I

Общие данные о физико-химических методах анализа

П. Гмелин

§ 1. Развитие, цель и границы физических методов анализа

а) Развитие

Физические методы как замена обычного химического анализа развились из механизированного, автоматически работающего химического анализатора дымовых газов паросиловых станций на содержание CO_2 (анализатор „Адос“).¹ Лишь немного позднее на газовых заводах на основании непрерывного измерения плотности (с помощью газовых весов Люкса² и Симманс-Абади)³ стали довольно грубо контролировать доброкачественность светильного газа; его теплотворную способность. Наконец, эту последнюю стали точно определять непосредственно помощью саморегистрирующего калориметра Юнкерса.³ Физический анализ и дальше развивался в области газовых смесей, которые изготовлялись в большом масштабе; этот масштаб и послужил причиной сильного развития физических способов, которые затем были перенесены и на другие вещества. Изготовление, очистка и распределение огромных количеств газов при синтезе аммиака по способу Габера-Боша, связанные с точным измерением количеств, требовало также неослабного контроля состава смесей. Необходимость внедрения физических способов анализа и газообразных веществ выяснилась сама собой, но все же газовая химия больше других отраслей нуждалась в физических способах измерения не только объемов, но и состава. Поэтому физические способы газового анализа и получили большее развитие; в настоящей главе наибольшее внимание уделяется анализу газов, так как анализ веществ в других агрегатных состояниях разработан менее полно.

б) Цель

Смысл и цели замены химических способов анализа физическими определяется задачами технического контроля производства, — непрерывными показаниями, регистрацией, сигнализацией и регулированием: все это возможно лишь при наличии физических способов анализа, так как химические способы не допускают получения объективных непрерывных показаний

¹ По Арндту¹ (M. Arndt) (1899).

² Lux, герм. пат. 17 356.

³ Junkers, Z. VDI 49, 923 (1905).

состава перерабатываемых веществ. При измерении объемов смесей переменного состава, регистрация последнего необходима не только для определения количества отдельных составляющих, но и для установления общего количества в тех случаях, когда при изменении состава, изменялось значение той физической величины, которая использовалась для измерения количества. Для примера назовем плотность, без непрерывной регистрации которой невозможно автоматическое измерение количества газовой смеси помощью единственного применимого для больших количеств типа приборов с пергородками (газовые часы). Таким образом, при заводском контроле, сигнализации и автоматическом управлении невозможно обойтись без физических способов анализа. Они могут также дополнять и химический анализ в тех случаях, когда точность или чувствительность последнего недостаточна, как, например, при определении малых примесей кислорода или окиси углерода для предупреждения взрыва или отравления обслуживающего персонала. Но все же существует большое количество анализов, которые до сего времени не удалось осуществить физическими способами (особенно в случае необходимости иметь непрерывные автоматические анализы), почему в этих случаях приходится отказываться от указывающих или самопишущих приборов и производить отдельные или средние измерения в обособленном и свободном от помех помещении или даже в особенно сложных случаях — в лаборатории. Хотя таким неавтоматическим способом и не достигается конечная цель, все же и он может быть с успехом использован для технического контроля производства, как в случае отсутствия автоматических способов, так и в качестве контроля этих последних или замены громоздких или невыполнимых химических анализов. В качестве примера можно привести спектроскопические или магнитные способы, которые не поддаются объективной непрерывной регистрации.

Перейдем теперь к вопросу о границах применимости физических способов анализа.

2) Границы применимости

При всем желании не касаться лабораторных методов, нам придется сделать исключение для вышеупомянутых специальных случаев и для некоторых способов заводского контроля в лабораторном масштабе; способов, которые впоследствии послужили основой для создания применимых на практике непрерывных способов контроля. В качестве примера можно привести лабораторное измерение помощью зеркального гальванометра, которое может быть превращено в контрольное регистрирующее устройство помощью технического милливольтметра, если удастся в достаточной мере повысить чувствительность последнего. Дальнейшие примеры приводятся в соответствующих частях настоящей главы. Здесь уместно будет лишь разъяснить, почему и в каких случаях мы используем для текущего заводского контроля лабораторные физические измерения. Из сказанного ранее явствует с очевидностью, что именно эта основа заводского контроля и регулировки, именно — физический анализ, находится в состоянии бурного развития, гарантирующего дальнейшее широкое распространение его применений. Поэтому границы применимости физических способов анализа определяются, с одной стороны, их чувствительностью и пригодностью для передачи на

указывающие приборы, с другой — их простотой и, что очень существенно, однозначностью. Как для достижения последней, так и для расширения границ применимости физических способов анализа, уже давно, как известно, ввели в физические способы предварительную химическую обработку (ср. самопишущий анализатор топочных газов с поглощением CO_2). К этой последней категории методов, расширяющей физический анализ при помощи химических реакций, мы причисляем также и механизацию собственно химического объемного анализа при помощи какого-либо физического способа.

Рассмотрение границ применимости привело нас к изложению принципов, положенных в основу физического анализа, и к соответствующему расчленению содержания настоящего труда.

§ 2. Принципы способов физического анализа

Замена химических анализов физическими способами должна всегда заключаться в замене реакции, характеризующей химический состав, непрерывным измерением физической величины (например, случаи, рассмотренные в отделе А), закономерно связанной с составом. Все эти измерения, в конечном счете, сводятся к определению длины, времени, массы, давления, температуры и электрических величин. Всегда имеющаяся закономерная связь между этими величинами для каждого способа определяется заранее или вычислением (например, линейная зависимость для плотности смесей или показательная — для поглощения излучений), или градуировкой по точкам для смесей известного состава. Так как в химической технологии дело идет о контроле качественно известных смесей, то в производстве, как правило, применяются количественные физические анализы смесей известных соединений или элементов. Как уже указано, качественные физические анализы производятся лишь в тех случаях, когда не может быть применен химический способ, — тогда приходится делать в лаборатории отдельные анализы (например, спектроскопическое определение следов неизвестных загрязнений в металлах, жидкостях или газах). Для градуировки автоматических физических анализаторов прибегают чаще всего к помощи количественного химического анализа, однако существует целый ряд случаев, когда только количественные физические поверки гарантируют необходимую точность; например, для многих автоматических газоанализаторов состав градуировочных смесей значительно точнее определяется точным физическим измерением количества отдельных составных частей при помощи скоростных или объемных измерителей.

Хотя, как правило, функции, связывающие химический состав, и интересующие нас физические свойства смеси бывают однозначны, т. е. кривая, изображающая зависимость между ними, не имеет ни максимума, ни минимума, все же имеются случаи наличия максимума, т. е. такие, в которых физический показатель становится двузначным. Так, вязкость некоторых бинарных смесей изменяется не по правилу смещения, а дает, чаще всего, максимум между нулем и ста процентами одной из составных частей. Хотя это затруднение почти всегда удается обойти, все же его следует подчеркнуть, как принципиально важное и возможное. Теоретически изложенным здесь принципом физического анализа — непрерывным измерением физической

величины, закономерно¹ связано с химическим составом, — охватывается вся интересующая нас область.²

При этом мы приняли за очевидное, что данная физическая величина поддается измерению. Но это не всегда так. Существует очень много смесей, составные части которых очень мало или даже совсем не различаются на основании желаемого параметра (например, плотности N_2 в O_2 или N_2 в CO). В этом случае приходится прибегнуть к помощи другого принципа, именно — к созданию, путем предварительной физической или химической обработки анализируемых образцов, соответствующей измеримой физической величины. Таким образом, предварительной химической обработкой и последующим измерением объема, изменения цвета, помутнения, или измерением явления, возникающего во время реакции, например — изменения температуры вследствие изменения теплового равновесия, можно достигнуть непрерывного измерения желанных величин.

В особых случаях приходится искусственно вводить подходящее для участия в реакции вещество, например водород при определении O_2 в N_2 . Целям измерения может служить также изменяющаяся в результате реакции электрическая величина (например, электропроводность).³ В качестве характерных примеров физически трудно определяемых примесей упомянем определения следов H_2 в присутствии CO и O_2 , O_2 — в присутствии H_2 , CO или других горючих газов, содержание водяных паров в газовых смесях и содержание воды и жидкостей. В приведенных примерах искомая примесь химическим путем переводится в легко определяемую форму и затем количественно определяется одним из упомянутых выше химических способов. Так, например, Лёвенштейн предложил измерить H_2 гигрометром⁴ в виде паров H_2O после сжигания с воздухом. Наоборот, по Эсторфу и Нагелю⁵ содержание воды в маслах определяется в виде H_2 после реакции с металлическим Na. Аналогичным путем, т. е. путем превращения карбида кальция в ацетилен и изменения объема выделившегося ацетилена, Паробек и Гладбах⁶ определяли содержание воды в мелассе, а Аккерману⁷ содержание воды в технических газовых смесях, — помощью каталитического превращения в H_2 и измерения последнего посредством их тепломера.

¹ Техническое проведение физических анализов не всегда достигается точным соблюдением лежащего в основе закона, но это ни в какой мере не влияет на определенность и точность анализа, поскольку достигнута однозначность. В таких случаях приходится базироваться именно на эмпирической градуировке.

² Такого рода связь не всегда имеется непосредственно. В гл. 7 и 9 будет показано, что необходимо для разрешения каждой отдельной проблемы подобрать подходящее к данному случаю физическое соотношение, причем часто приходится это соотношение сначала даже открыть или создать при помощи предварительной химической обработки.

³ Пример применения — регистрация следов CO_2 рассматривается в гл. 5 (электропроводность).

⁴ Löwenstein, швейц. пат. 74 455 (технического применения не получил).

⁵ Estorff u. Nagel, герм. пат. 442 946 (Siemens-Schuckertwerke, Berlin).

⁶ Parobek u. Gladbach, Köln, герм. пат. 138 515.

⁷ Askermann, неопублик. работа физико-технич. лаборатории в Опнау. Объединени. красоч. зав. I. G.

Часто представляется целесообразным комбинировать различные способы, в особенности тогда, когда приходится иметь дело с тройными и еще более сложными смесями, все компоненты которых могут входить в переменных количествах.

Если, например, необходимо анализировать один из компонентов тройной смеси, причем, в общем случае, соотношение количеств всех трех компонентов предполагается переменным, то можно определять одновременно две различные физические величины (например, плотность и теплопроводность) всей необработанной смеси и затем отсюда уже косвенно определять искомую составную часть. Но лучше избегать этого косвенного пути и вместо него использовать какое-нибудь независимое от взаимоотношения двух других компонентов физическое свойство. Так, например, можно определять в смесях H_2 , N_2 , CO водород измерением плотности; в растворах сложного состава, например, поглотителях для CO , — содержание SiO помощью измерения поглощения теплоты или лучистой энергии (см. стр. 104). Но такие простые случаи встречаются лишь в виде исключения. В общем случае, при тройных смесях приходится пользоваться комбинированными способами.

Из многочисленных возможных комбинаций здесь приводятся лишь четыре группы, отличающиеся новизной по сравнению с простыми способами:

1) Достижение физического комбинированного эффекта при совместном применении двух различных физических величин. Единственный пример, получивший практическое применение, это — комбинированное измерение плотности и вязкости при изменении состава двухкомпонентной смеси: в этом случае получается удобно измеримый эффект давления.¹

2) При определении одной из составных частей тройной смеси целесообразно отделить химически или физически первую и определять ее дифференциальным измерением² каким-либо подходящим способом, например, по плотности, скорости распространения звука, светопоглощению, теплопроводности и другим методам, причем количественно сравниваются образования и необработанная смеси. При всех условиях нулевая точка остается независимой от колебаний второй и третьей составляющей, почему чувствительность и точность измерений, естественно, зависит от состава смеси и от разности использованных для измерения физических постоянных обоих компонентов.

3) Комбинируя предварительную химическую обработку с одним из описанных выше физических способов измерения, можно превратить трудно или совсем недоступную для физического измерения составную часть смеси в физически измеримую. В качестве примера можно привести регистрацию CO в присутствии N_2 в смесях, в которых CO окислен до угольной кислоты и измеряется концентрация CO_2 (например прибором „Омега“).

4) Задача анализировать многие, например две, составные части трех- и многокомпонентных смесей, чаще всего на практике сводится к комбинации способов, использующих измерения отдельных объемных проб после реакции. Из многочисленных технических форм выполнения, которые, большей частью, предназначены для анализа дымовых газов, систематически рассматриваются лишь типические представители простых и комбинированных измерителей на упрощенных схемах, для того чтобы дать возможность читателю подобрать для каждого случая наиболее подходящую аппаратуру. В заключение подробно рассматриваются два типичных комбинированных прибора — „Цзоцзоо“³ и „Моно-Дуплекс“. Другие двойные

¹ Газоанализатор „Униоп“ по Дёммеру (O. Dömmmer), см. A. Viehoff, J. Gasbel. 63, 155 (1920).

² Для этой цели пригодны все способы регистрации, в которых используется для сравнения контрольный газ.

³ [Нем. „Сосоо“ — транскрипция формул CO , CO_2]. Прим. перев.

приборы, состоящие из двух параллельно-работающих самостоятельных систем, например, прибор „Адос“, для одновременной регистрации CO_2 и N_2 в генераторном газе и комбинация описанного в гл. 3. стр. 80 и сл. и гл. 8, стр. 294 и сл. электрического измерителя для CO_2 и $(\text{CO}:\text{N}_2)$ фирмы Сименс и Гальске (Берлин) и подобного же прибора фирмы Беме (Берлин), совершенно не рассматриваются, как не представляющие ничего нового.

Так как комбинированные способы привели к выполнению целого ряда интересных в физическом и техническом отношении конструкций, то интересующимся рекомендуется ознакомиться с каталогами и проспектами фирм, изготавливающих приборы.

Для расчленения изложения различных способов наиболее пригодны естественные направления, определяемые подлежащей измерению физической величиной. Рассмотрение положенных в основу конструкции принципов происходит в порядке их развития: от чисто-физических, простейших, к физико-химическим и комбинированным.¹ Это расчленение обладает тем преимуществом, что для большого количества различных химических производств удастся подобрать одинаково подходящее измерительное оборудование, избегнув таким образом дублирования. Сначала расчленение кажется произвольным, так как отдельные группы частично захватывают друг друга. Но этого не удастся избежать ни при какой группировке; практику остается лишь приспособить описываемые физические способы к интересующему его случаю или избрать из многих намеченных здесь путей наиболее верный.

Во многих случаях можно обойтись без химического анализа, измеряя количество отдельных компонентов смеси.

В большинстве случаев такие измерения количеств можно, без добавочных затрат, связать с необходимыми и без того регулируемыми и дозирующими приспособлениями, в особенности при автоматических устройствах. При длительных процессах, например, реакциях с добавочной предварительной очисткой, целесообразно, для уменьшения ошибок вследствие запаздывания, помещать регистратор между местоположениями смеси и последней реакции. Иногда же полезно так выбрать метод физического анализа, чтобы контролировать его результаты, полученные по измерению количеств, чтобы в нужных случаях ввести поправки или уточнить эти результаты. Это может стать необходимым, если измерения количеств из-за колебаний температуры, давления или влажности выполнены не с той точностью, как это требуется для технического анализа.

§ 3. Источники помех и погрешностей при отборе проб и присоединении анализаторов к установкам

Рассмотрению отдельных физических способов анализа мы предпосылаем важнейшие указания, которыми нужно руководствоваться для правильного отбора проб для физического или химического анализа или для правильного включения анализаторов.

¹ При этом, в качестве последнего рассматриваются способы, в которых применяются вспомогательные химические реакции, служащие для механизированного объемного анализа (титровальный автомат).

Следует избегать всяких задержек в автоматическом ходе анализаторов благодаря наличию противодействия или разрежения, загрязнений, засорения или затопления. Если приходится приключаться к трубопроводам с повышенным давлением, то необходимо создать защиту в подводящих трубах: для газов — включением гидравлических затворов, для жидкостей — перепускной трубкой после обычного вентиля анализатора. При более высоких давлениях перед этими приспособлениями включаются еще редукторы давления. Для получения возможно постоянного потока при входе в прибор, в особенности при значительно повышенных давлениях, достаточно (см. рис. 1)

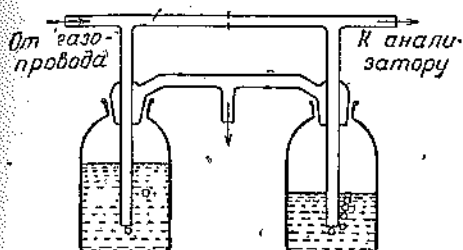


Рис. 1. Предохранительные банки для газоанализатора.

включить две перепускные трубки или два гидравлических затвора с диафрагмой (лучше всего — стеклянной) между ними. При этом диафрагму

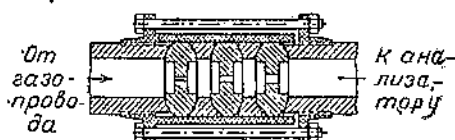


Рис. 2. Дроссельные шайбы.

необходимо подобрать таких размеров, чтобы она создавала небольшой перепад давления при функционировании обеих перепускных трубок. Тогда при повышении давления первый перепуск примет на себя избыток, при падении давления — уменьшение скорости выравнивается в известных пределах. Если падение давления слишком велико, то имеющийся на каждом заводе дежурный, заметив отсутствие проскакивания пузырьков или стока жидкости из второго перепуска, может соответствующим образом отрегулировать вентиль анализатора. Если желателен полный автоматизм, то можно установить ограничительный контакт на манометре. Для защиты от очень больших давлений (больше нескольких сот атмосфер) можно включить мембранные редукционные клапаны, или небольших размеров наборы диафрагм (см. рис. 2). Дроссельное действие последних основано на превращении потенциальной энергии давления в наиболее узком месте в энергию движения, которая уничтожается в расширенных местах, превращаясь в вихри или в теплоту. Лучше пользоваться несколькими более широкими и короткими диафрагмами, чем одним капилляром, так как последний легче загрязняется и засоряется. При работе с газами нужно учитывать, что максимальный перепад давления для каждой диафрагмы определяется критическим отношением давлений, соответствующим скорости звука в наиболее узком месте $\beta = p_2/p_1$, равным, для двухатомных газов, в закругленных диафрагмах около 0,53.¹

¹ При диафрагмах с большим сужением, например, при остроугольных нормальных диафрагмах β снижается до 0,25. Для дросселирования очень высоких давлений выгодно поэтому пользоваться остроугольными диафрагмами; но эти диафрагмы быстро разрабатываются в присутствии засоренных газов.

Если, например, хотят снизить давление воздуха с 7 *абс. атм* до 1,02 *абс. атм* = 200 мм вод. столба, то ставят последовательно три диафрагмы, понижающие давление до 7. 0,53³ = 1,04 *абс. атм*.¹

Остаточное давление в 0,02 *абс. атм* поглощается обычным вентилем анализатора. При употреблении анализаторов с насосами, например, водоструйными, что необходимо при присоединении к трубопроводам с очень низким давлением или разрежением (например, дымовой канал), предохраняют прибор от слишком сильного разрежения, проще всего включая перепускную трубку для разрежения, (см. рис. 3).

Если анализатор построен для повышенного давления, которое нельзя получить из промышленного трубопровода, то приходится устанавливать маленький компрессор (зубчатый, капсюльный, центробежный)² приводимый в движение малым мотором. (Малые зубчатые насосы, применяемые на металлообрабатывающих станках для перекачивания мыльного раствора, одинаково хорошо пригодны и для жидкостей и для газов).

Для предупреждения засорения (окалина, пыль, капли масла, нефтяные остатки и т. п.) необходимо включать в низшее место трубопровода грязевники, сита и фильтры (песочные, ватные и керамические) и устранить возможность образования водяных мешков соответствующим расположением проводки. При горячих, смешанных с водяным паром, газах (например, дымовых)

необходимо устанавливать отделители и сифоны, охлаждаемые до температуры более низкой, чем температура анализатора. При анализе жидкостей, содержащих растворенные газы, необходимо избегать выделения их в самом анализаторе, так как это сильно искажает результаты оптических и объемных измерений. Достигается это установкой подогревателя (паровая рубашка, электрическое нагревание) и трубки для дегазирования перед входом в прибор. На рис. 4-а и 4-б схематически изображены подобные установки для анализа газов и, соответственно, жидкостей.³

Вредные пространства всех этих почти неизбежных приспособлений вызывают, в особенности при более высоких давлениях, большее запаздывание и спрямление кривых на регистрирующих приборах. Поэтому в предупредительных приборах, например, против опасности взрыва, сигнализирующие об опасности остроконечные части кривой иногда могут спрямиться и оказаться ниже границы сигнала об опасности. Эти погрешности могут

¹ При этом отверстия трех диафрагм, в направлении падения давления, должны относиться, как 1; $\frac{1}{\sqrt{\beta}}$; $\frac{1}{\beta}$; $\frac{1}{\beta\sqrt{\beta}}$ (условие неразрывности струи).

² Очень пригоден описанный на стр. 34 магнитный насос, присоединяемый к электрической сети.

³ Весьма удобная конструкция такого рода описана в каталоге анализаторов для дымовых газов фирмы Сименс и Гальске.

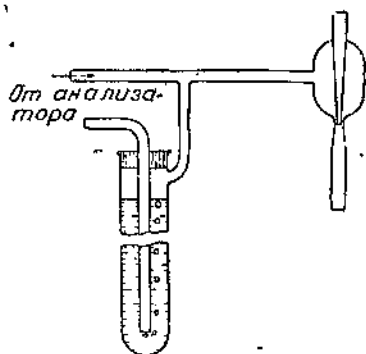


Рис. 3. Дроссель для пониженного давления.

быть устранены достаточно полно продолжительным пропусканьем мимо системы свежего вещества (жидкости или газа), подлежащего анализу, в избытке против необходимого для анализа количества. При дешевых и безо-

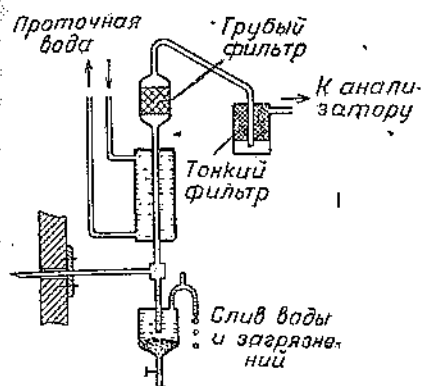


Рис. 4-а. Осушительное и очистительное устройство для газоанализатора.

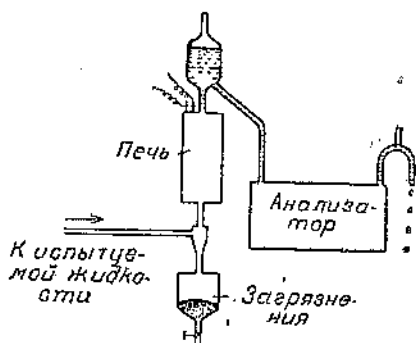


Рис. 4-б. Устройство для отделения загрязнений и газов для анализатора жидкостей.

пасных газах или жидкостях их можно выпускать непосредственно в атмосферу или, соответственно, через насос, а при ценных или опасных веществах — при помощи обходного трубопровода, входящего в имеющийся или искусственно (при помощи дросселя) созданный участок главного трубопровода с перепадом давления, достаточным для обратного приема вещества. (Схема, пригодная и для жидкостей и для газов, изображена на рис. 5).

Особо необходимо отметить еще один источник ошибок, возникающий при отборе средних проб через продолжительные промежутки времени в том случае, если отобранная проба, для каждого отрезка времени, не пропорциональна введенному в производстве количеству вещества. Хотя этот случай и не встречается с большинством анализаторов, записывающих средние значения через небольшие промежутки времени (не более нескольких минут), все же нужно здесь упомянуть об этом и подчеркнуть необходимость пропорционального отбора проб при пользовании такими автоматическими анализаторами, в которых, по каким-либо соображениям, отбор производится через длительные промежутки времени. Пропорциональность достигается, в большинстве случаев, согласованием отбора проб с соответствующим измерителем количества.

Считаем не лишним особо останавливаться на том, что все установки автоматических анализаторов должны быть самым радикальным образом

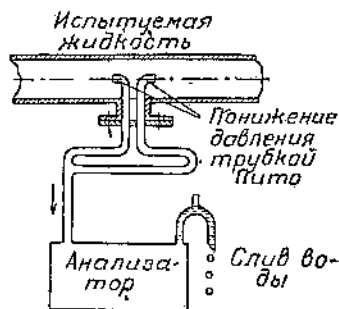


Рис. 5. Приспособление, мешающее запаздыванию и сглаживанию указаний анализатора.

защищены от вредных влияний грязи, электрических помех, химических воздействий и от доступа неквалифицированного обслуживающего персонала, что лучше всего достигается при помощи запирающихся на замок кожухов и шкафов. Для приводимых в движение электричеством приборов сказанное относится также, конечно, к источникам тока, проводам и сигнальным приспособлениям. Если приборы подвергаются сильным сотрясениям от работающих машин, то необходимо устанавливать их на предохраняющих от сотрясений подставках или подвесах. При быстрых колебаниях (от работающих турбин, центрифуг и т. п.) почти всегда помогают резиновые буфера и войлочные прокладки и прикрепление к приборам тяжелых масс для увеличения момента инерции и для избежания резонанса; эти средства применяются индивидуально, в зависимости от характера установки. Кроме уничтожения размытости показаний все эти мероприятия значительно увеличивают долговечность тонких регистрирующих приборов.

А. Чисто физические способы

Глава II

Механические способы

П. Гметин

1. Измерение плотности (денсиметрия)¹

§ 1. Общие физические основы

Определением плотности взамен чисто химических способов анализа пользуются исключительно для жидких и газообразных смесей. Для вычисления состава смеси по ее плотности с достаточным техническим приближением, можно пользоваться правилом смешения:² если бинарная смесь содержит $a\%$ вещества плотности ρ_a и $b = (100 - a)\%$ вещества плотности ρ_b , то плотность смеси, при условии, что агрегатное ее состояние при смешении не изменилось, выражается уравнением

$$\rho = \frac{\rho_a \cdot a + \rho_b (100 - a)}{100}.$$

Это соотношение действительно для жидкостей и газов при условии сохранения температуры и давления. При изменении последних общеизвестным способом учитываются соответствующие коэффициенты расширения. Данные относят обычно к техническим нормальным условиям, которые, в дальнейшем, приняты за 20°C и 1 кг/см^2 (20°C — техническая температура поверки для мер длины; 1 кг/см^2 техническая единица давления — $735,5 \text{ мм}$ ртутного столба, измеренные при 0°). Непрерывное техническое измерение дает для жидкостей плотность при температуре измерения, которую необходимо регистрировать одновременно, если хотят вести пересчет на нормальную температуру. То же требование должно быть выполнено и для давления, если последнее (например, в трубопроводах, напорных и вакуумных) подвержено значительным колебаниям. Но, в большинстве случаев, его можно считать постоянным и пренебрегать поправкой. Для газов все

¹ При рассмотрении авторегистрирующих денсиметров, являющихся наиболее важными физическими анализаторами, мы старались касаться лишь применяемых в промышленности способов и описывать лишь готовые приборы, обращая особое внимание на разграничение между измерителями разностей и отношений. Способов и приборов, к сожалению, фигурирующих еще в каталогах некоторых фирм, и патентованных, но не получивших распространения на практике, мы сознательно не касались.

² Иногда замечаются и исключения из этого правила; например, плотность системы уксусная кислота — вода имеет максимум.

сказанное действительно еще в большей степени, так как изменение их объема, как известно, на каждые 3°C равно примерно 1% , если определение плотности производится без компенсации давления и температуры. Дальше мы увидим, что это легко достижимо при применении относительных измерений по сравнению с контрольным газом (достаточно атмосферного воздуха), состояние которого автоматически выравнивается с состоянием испытуемой смеси, если, при колебаниях давления и температуры, определяется относительная плотность, т. е. отношение плотностей испытуемой смеси и контрольного газа (а не их разность).

Непрерывное автоматическое измерение плотности жидкостей¹ обычно производится статически по вытеснению (ареометр) согласно известному принципу Архимеда. Для статического способа для газов в так называемых трубчатых газовых весах используется принцип сообщающихся трубок, например, в денсиметре Крелля—Шульце и в газовых весах Симманса и Абади фирмы Люкс. Этот принцип, по нашим сведениям, не используется в технике для жидкостей, хотя он и имеет все права гражданства. Совсем недавно фирма „Гидро“ в Дюссельдорфе выпустила весы для определения плотности жидкостей, основанные на взвешивании постоянного объема жидкости, непрерывно протекающей по гибким трубкам через сосуд, укрепленный на коромысле весов.

Кроме того для газов разработано три динамических способа, допускающих частью непрерывные, частью прерывистые записи относительной плотности. Первый, непрерывно работающий прибор использует принцип истечения для смеси и контрольного газа (воздуха) для производства периодического измерения объема и длины (денсиграф Баденской анилиновой и содовой фабрики). Второй прибор использует другой динамический способ (денсиграф I. G.): газовая смесь и, соответственно, контрольный газ (воздух) продавливаются при помощи насоса через дроссель с сохранением постоянства отношения объемов; измеряется отношение устанавливающихся при этом разностей давлений, пропорциональное отношению удельных весов газовой смеси и контрольного газа. В основе обоих способов лежит общий принцип, — закон истечения Сен-Венана или прибли-

женное его выражение для малых разностей давлений $V = c \cdot F \cdot \sqrt{\frac{p}{\rho}}$; это выражение обнимает собой и закон Бунзена. При третьем динамическом способе образуют в смеси и контрольном газе (воздухе) аэродинамическое вращающееся поле, служащее для определения относительной плотности по равновесию двух вращающихся моментов.

Преимущество динамических способов заключается в том, что в данном случае газовая масса движется и заключенная в ней энергия движения дает возможность получить довольно значительную установочную мощность для регистрирующих приборов, благодаря чему достигается более

¹ Способа вытеснения по Люксу (Lux) (газовые весы старой системы) мы здесь не рассматриваем, так как он уже не применяется в технике для регистрации. Уточнение способа (для лабораторных целей) Штокком (A. Stock), Риттером (G. Ritter), Фюссом (R. Fuess) и недавно [Z. physikal. Ch. (A) (1933)] Куссом (E. Kuss) и Лерером ((E. Leher) в форме весов с поплавком или магнитных, см. Z. physikal. Ch. (A) 139, 47, (1928) и каталог M. I. 5 фирмы R. Fuess в Берлине.

значительная острота установки, а приборы оказываются гораздо менее подверженными внешним помехам, чем при статических способах.

Для градуировки технических регистрирующих приборов готовят, лучше всего, ряд стандартных смесей различных известных удельных весов, и ими градуируют прибор в условиях его автоматической работы. Плотности определяют либо смещением двух точно отмеренных количеств обеих составных частей (жидкостей или газов) или, если уже имеются готовые смеси, — помощью ареометра для жидкостей и эффузиометра для газов¹.

а) Статические способы

а) Ж и д к о с т и

§ 2. Применение принципа Архимеда

Принцип Архимеда гласит, что тело, погруженное в жидкость (поплавок), испытывает действие силы (направленной вертикально, вверх), стремящейся вытеснить тело из жидкости и по величине равной весу вытесненного количества жидкости. Эта закономерная связь между величиной силы вытеснения и удельным весом жидкости может быть использована для наших целей регистрации двояким путем.

Либо используют самый поплавок в качестве весов (погружающиеся весы), выполняя их в виде свободного поплавка (ареометра), снабженного выступающей из жидкости и соответственно оформленной шейкой, верхняя часть которой, при помощи пера, записывает глубину погружения,² обратно пропорциональную плавучести, т. е. удельному весу жидкости. В положении равновесия поплавок погружается на столько, что вытесненный объем воды становится равным его весу.³

Либо применяют совершенно затопленный поплавок (способ подвешенного в жидкости ареометра) любой, хотя бы шарообразной, формы и измеряют плавучесть, заставляя его действовать при помощи тонкой вертикальной штанги на регистрирующий барабан; о принципах регистрации будет сказано позднее, при описании различных конструкций.

Способ погружения. На рис. 1 изображено устройство денсиграфа по способу погруженного поплавка, пригодного для жидкостей, не

¹ При наличии газовых смесей прежде всего ориентируются по данным химического анализа. Настоятельно рекомендуем убедиться в точности последнего в каждом отдельном случае, так как необходимую точность дают лишь немногие специальные способы. Для достижения химическим путем точности физических способов приходится, в особенности при анализе незначительных примесей, анализировать гораздо больше, чем обычно принятые в химической практике, объемы. Так, для определения отклонений от закона Бунзена (см. § 5, табл. 2) анализировалось до 15 л газовой смеси.

² Поправкой на поверхностное натяжение, вводимой при пользовании обычными стеклянными ареометрами с тонкой шейкой, можно, при рассматриваемых здесь регистрирующих ареометрах, пренебречь; подробнее об этой поправке, см. у Ландольта-Бёрнштейна (Landolt-Börnstein).

³ Регистрируемое изменение высоты dh для каждого определенного изменения $d\rho$ плотности (например 1%) обратно пропорционально поперечнику шейки в плоскости поверхности жидкости и пропорционально отношению погруженного объема к объему dV части шейки, погружающейся при изменении $d\rho$ плотности.

склонных к кристаллизации, как масла, аммиачная вода и другие. Испытуемая жидкость непрерывно подводится к резервуару 7 снизу, при чем щиток 2 из стекла или металла защищает поплавок от толчков струи жидкости. Перепуски 4 и 4-а обеспечивают постоянство уровня жидкости в резервуаре с поплавком и постоянство притекающего количества; 5 и 5-а — сточные трубки. Пределы измерений изображенной конструкции лежат между $\rho = 0,60$ и $\rho = 0,80$ при высоте диаграммы 100 мм; профиль (гиперболоидальный) шейки рас-

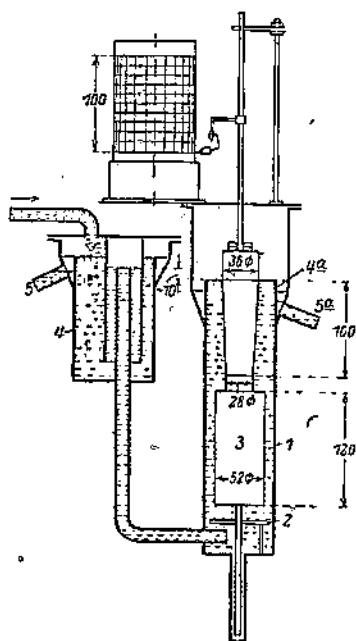


Рис. 1. Регистратор плотности жидкости фирмы I. G. для $\rho = 0,600$ до $0,800 \text{ кг/л}$ при 100 мм высоты диаграммы.

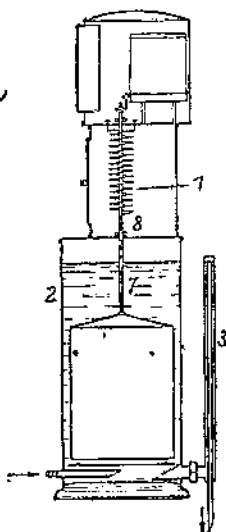


Рис. 2. Регистратор плотности со спиральной пружиной (Гидро).

считан таким образом, что высота диаграммы возрастает пропорционально плотности. Это простейшее выполнение прибора для записи плотности, как уже указано, не имеет универсального применения и обладает кроме того тем недостатком, что местоположение регистрирующего барабана связано с местоположением поплавка (с помощью индукционного телепередатчика возможно регистрировать на любом расстоянии от прибора).

Способ затопления. Денсиметры по способу затопления с полностью затопленным поплавком и отдельно установленным самописцем, пригодны и для кристаллизующихся и для агрессивных жидкостей: кроме того надзор за ними осуществляется значительно удобнее. На рис. 2 изображена особенно

¹ Спокойный и равномерный приток к поплавку и хорошо продуманная конструкция перемешивания в поплавковой камере см., например, в правилах поверки Государственной поверочной палаты для водочных изделий, при описании счетчика Сименса для спирта (Изд. R. v. Deckers), Берлин стр. 24, рис. 1 (1923).

простая конструкция,¹ при чем спиральная пружина² 1 действует в качестве измерителя, давление которого вниз уравнивает вытесняющую поплавок силу так, что каждому значению плотности соответствует определенное напряжение пружины и, вместе с тем, перо самописца устанавливается на определенной высоте. Низшему положению соответствует наименьшая плотность. Этот прибор снабжен еще приспособлением для регистрации плотности непрерывно притекающих порций жидкости. Через приточную трубку 2 поплавок 3 камера наполняется до уровня сифонной трубки 3.

По наполнении до этой высоты камера опорожняется посредством сифона, после чего процесс наполнения возобновляется. Самописец записывает при этом каждый раз кривую, идущую снизу вверх, длина которой служит мерой плотности данной порции. Диаграмма поэтому состоит из прерывных записей. Для получения достаточно точных данных необходимо озаботиться возможным постоянством притока, так как каждое колебание изменило бы высоту перемены направления пишущего пера. Прибор может быть приспособлен и для непрерывного притока и оттока жидкости. Высота диаграммы таких приборов достигает 200 мм при изменении плотности в пределах до 20%.

Выполненная другим способом регистрация изображена на рис. 3 (также фирмы Гидро).³ Вместо натяжения пружины используется плавучесть особого поплавка в жидкости известной плотности. Соответствующим подбором сечения шейки 1 можно получить любую желаемую чувствительность. Погруженная часть 2 поплавка, всегда находящаяся под водой, развивает плавучесть, достаточную для поддержания в плавающем положении главного поплавка 3 с большим удельным весом, чем испытываемая жидкость. В этой модели приходится суммарно учитывать температурную поправку не только измеряемой жидкости, но и контрольной в самописце.

Если технические условия принуждают непрерывно регистрировать плотность жидкости в замкнутом трубопроводе (под давлением или с разрежением), то пользуются тем же принципом; т. е. вспомогательным поплавком и контрольной жидкостью, при чем последняя должна быть большего удельного веса, чем испытываемая и не должна с ней смешиваться или вступать в реакцию. Для этого пригодны ртуть, четыреххлористый углерод ($\rho = 1,59$) или трикрезилфосфат ($\rho = 1,18$). Простое устройство этого типа⁴ схематически изображено на рис. 4 (см. на стр. 16). Регистрация происходит индуктивным путем, например, при помощи железного стержня 1, изменяющего,

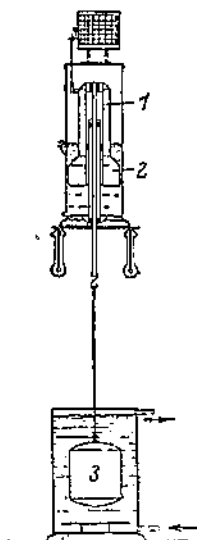


Рис. 3. Регистратор плотности с поплавком (Гидро).

¹ Прибор фирмы „Гидро“ (Hydro).

² Выполнение с ленточной пружиной описано в упомянутом ранее измерителе спирта Государственной палаты по водочной монополии.

³ См. также герм. пат. 267 796 Ковцена (H. Contzen, Düsseldorf).

⁴ Dr. Jos. Hahn, Hannover, герм. патентная заявка.

при подъеме и опускании поплавка, индуктивное сопротивление катушки 2, которая питается переменным током. Чувствительность этого совершенно замкнутого измерителя может быть отрегулирована подбором диаметра сменного поплавка таким образом, чтобы был использован целиком предел измерений соответствующего прибора переменного тока.

Для устранения трения с целью повышения скорости установки, поплавок приводится во вра-

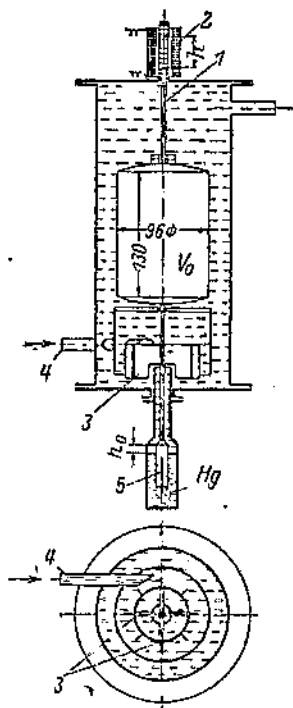


Рис. 4. Регистратор плотности для закрытых труб по Гану для $\rho = 0,735$ до $0,775$ кг/л при 100 мм выс. диаграммы.

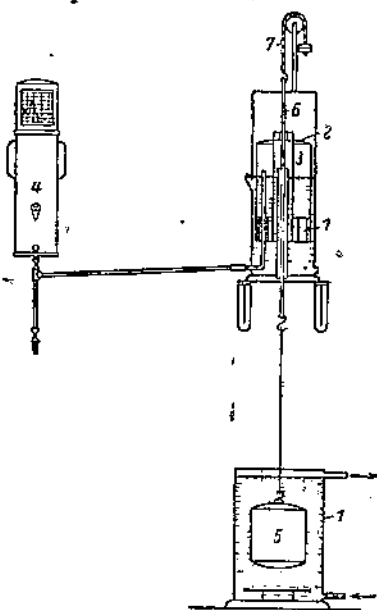


Рис. 5. Регистратор плотности с пневматической записью (Гидро).

щение при помощи крыльев 3 и тангенциальной подачи жидкости в 4.

Принципиально подобная же установка с пневматическим телеизмерителем изображена на рис. 5 (Гидро). Вместо поплавка с измерительной шейкой здесь имеется колокол газометра 2 с плавучими отсеками 7, внутренняя полость которого находится в соединении с измерителем давлений 4. С уменьшением плотности исследуемой жидкости увеличивается вес поплавка 5 и повышается давление под колоколом. Для того чтобы быть независимым от колебаний давления и температуры окружающего воздуха, компенсируется плавучесть (очень малая) тонких стенок колокола при погружении; компенсация осуществляется при помощи цепи 7, укрепленной на шейке и перекинутой через блок 7, при чем вес этой цепи на единицу длины при погружении колокола сдвигается так, что его увеличение становится

равным увеличению плавучести стенок колокола. Без этого компенсирующего приспособления пневматический телеизмеритель был бы очень чувствителен к колебаниям температуры и давления.

§ 3. Измерения давления столба жидкости.

Способ регистрации, схематически изображенный на рис. 6, обладает тем преимуществом, что в исследуемую жидкость не погружается никаких подвижных частей. Жидкость медленно протекает через резервуар 1, в который погружены две трубки 2 и 3, присоединенные через дроссельные краны к воздушному напорному трубопроводу. Дроссели устанавливаются

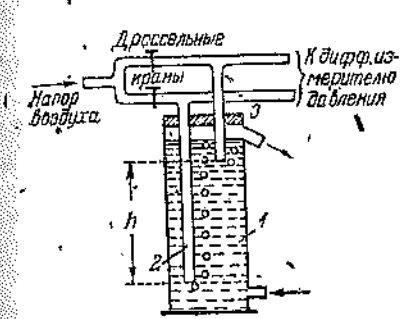


Рис. 6. Регистратор плотности в столбе жидкости (принцип).

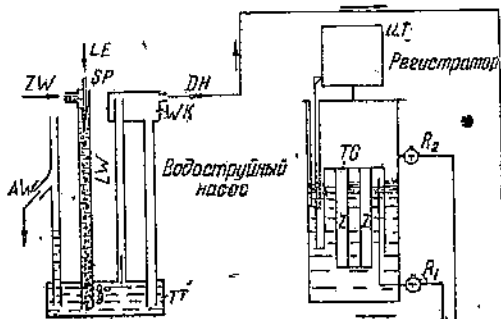
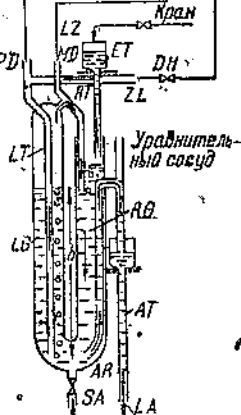


Рис. 7. Регистратор плотности в столбе жидкости (разрез) с водоструйным насосом (Гидро).

ЛР — сливная трубка; ЛТ — сливная воронка; ЛВ — водный слив; ДН — дроссельный кран; ЛТ — водная воронка; ЛА — слив щелочи; ЛЕ — поступление воздуха; ЛЗ — левый сосуд; ЛВ — водно-воздушная смесь; ЛЗ — вход щелочи; ЛД — уменьшение давления; ЛД — увеличение давления; ЛД — кран для увеличения давления; ЛД — кран для уменьшения давления; ЛД — правый сосуд; ЛД — правая погружная трубка; ЛА — слив загрязнений; ЛТ — мшипель; ЛД — погружной колокол; ЛТ — раздельный барабан; ЛТ — часовой барабан; ЛВ — воздухопровод; ЛВ — паров воды; h — разность погружений трубок.



так, чтобы сжатый воздух при максимальной плотности жидкости проскакивал отдельными пузырьками из погруженных трубок. Если h — разность, ρ — плотность жидкости, p — разность давлений в мм вод. столба, то $\rho = \frac{p}{h}$; p регистрируется обычным дифференциальным самопишущим манометром (целесообразно с передачей). На рис. 7 изображена конструкция (Гидро) с водоструйным насосом для подачи необходимого давления. Действие установки может быть понято без дальнейших объяснений из подписи под чертежами; для лучшей ориентировки укажем лишь, что вода под давлением в трубке ЛВ, действуя, как насос Шпренгеля, всасывает воздух в ЛЕ и продавливая его в воздушный колпак ЛВ.

Эйзен, — Физ.-хим. анализ.

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

АН БССР
ИНВ. № 4729

ратуры обе трубки окружены общей водяной рубашкой; трубки должны быть настолько широкими (не менее 15 мм), и поток настолько медленным, чтобы сопротивление воздушному потоку было не более 0,5—1 мм

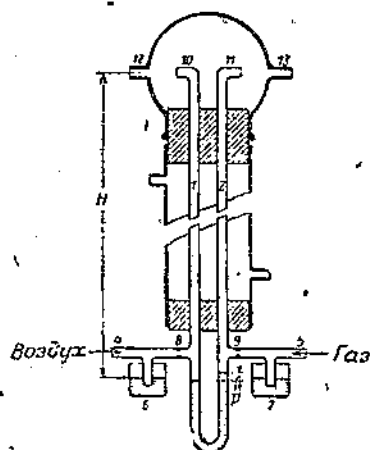


Рис. 9-а: Газовые весы (принцип).

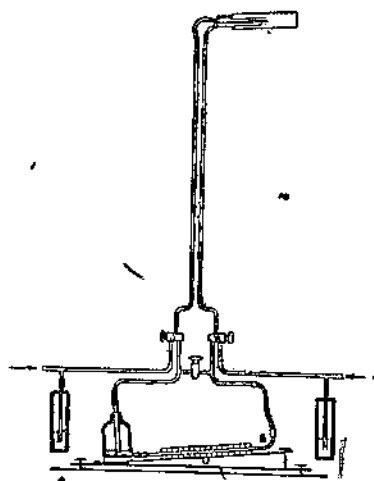


Рис. 9-б: Газовые весы по Поллитцеру.

водяного столба при длине трубки 2 м. Если плотность воздуха ρ_1 , газовой смеси ρ_2 , при H мм длины трубки, то устанавливается разность давлений $p = H(\rho_1 - \rho_2)$, которая для чистого водорода, например, при $H = 2500$ мм, 760 мм давления и 0°C , окажется:

$$p = 2500(0,0012928 - 0,0000898) = 3,2 \text{ мм}$$

водяного столба. Так как эта чувствительность недостаточна, то вместо вертикального манометра 3 применяют наклонный (микро-) манометр, переводный множитель которого, в зависимости от наклона, равен от 20:1 до 50:1, т. е. манометр, при водороде, дает показания, соответственно, 60 и 150 мм. На табл. 1 приведено несколько примеров достижимой при 0 и 760 мм точности измерений по способу трубчатых газовых весов для различных чистых

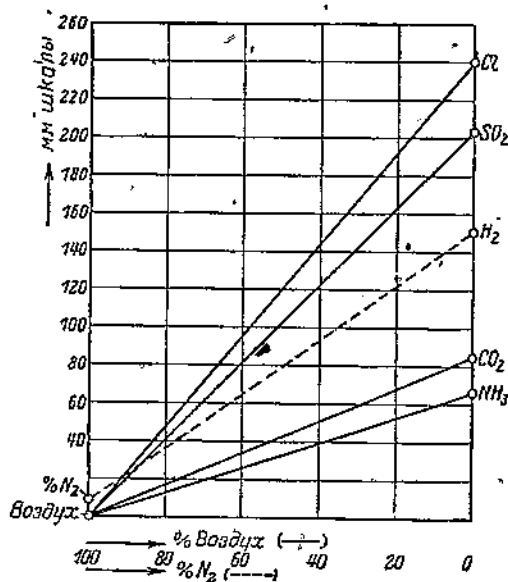


Рис. 10. Газовые весы: пример измерений.

газов; на рис. 10 приведено несколько примеров для смесей, которые часто приходится рассматривать в технике.

Таблица 1
К трубчатым газовым весам по Креллю

Газ	Отнесенная к воздуху = 1	Отнесенная к воде = 1	Показания диффузионного манометра в мм при высоте столба газа в 2500 мм		
			1:1	20:1	50:1
H ₂	0,0695	0 00,008985	+ 3,008	+ 60,2	+ 150,4
NH ₃	0,590	0763	+ 1,327	+ 26,5	+ 66,3
N ₂	0,9721	12567	+ 0,0902	+ 1,805	+ 9,02
Воздух	1,000	1298	± 0	± 0	± 0
O ₂	1,1053	1429	— 0,340 ₅	— 6,8	— 17,0
A	1,378	1782	— 1,223	— 24,5	— 61,1
CO ₂	1,5289	19766	— 1,709 ₅	— 34,2	— 85,5
SO ₂	2,2639	29268	— 4,085	— 81,7	— 204,2
Cl	2,49	322	— 4,817	— 96,3	— 240,9

Для выяснения чувствительности способа газового столба к температуре и давлению достаточно привести следующие простые соображения:

Если ρ_1 и ρ_2 — плотности при нормальных условиях, например, при $t = 20^\circ \text{C}$ и $P = 735,5$ мм Hg ($= 1 \text{ кг/см}^3$), а показания газовых весов при условиях $t' ^\circ \text{C}$ или $T' ^\circ \text{K}$ и P' мм Hg соответствуют $\Delta \rho' = \rho'_2 - \rho'_1$, то, согласно законам Мариотта (Mariotte) и Гэи-Люссака (Gay-Lussac),

$$\rho'_2 - \rho'_1 = (\rho_2 - \rho_1) \frac{T \cdot P'}{T' \cdot P} = \Delta \rho',$$

или при $\rho_2 = 1$ для воздуха,

$$\rho_1 = 1 + \Delta \rho' \frac{T' \cdot P}{T \cdot P'};$$

[например, для $\Delta \rho' = 0,43$ (NH₃); $t' = 10^\circ \text{C}$; $P' = 750$ мм Hg,

$$\rho_1 = 1 - 0,43 \frac{283 \cdot 735,5}{293 \cdot 750} = 0,59,$$

в то время как без поправки на изменение состояния получается значение 0,57, т. е. ошибка достигает, примерно, 3,5%]. Принимая во внимание возможность возникновения такого источника ошибок, не рекомендуется пользоваться диаграммами трубчатых газовых весов для получения абсолютных значений плотности при измерении количества газа.

Относительные измерения используются в описываемых далее конструкциях трубчатых газовых весов, в которых¹ (не считая уже оставленной конструкции Крелля-Шульце)¹ столб газа взвешивается на газовых весах.

¹ Анализатор для дымовых газов системы Krell-Schultze, Z. Dampfkesel- und Maschinenbetrieb 16 (17 апр. 1904).

Регистрирующие газовые весы Симманса-Абади (Simmanse-Abady), называемые также газовыми весами Люкса по имени их фабриканта, применяемые главным образом на газовых заводах, изображены на рис. 11 и 12. Вместо жидкостного манометра здесь применяются весы (см. рис. 11), похожие на общезвестные почтовые, но, вместо тарелки, снабженные висющим на цепочке f колоколом d и грузом i , уравновешенным противовесом h . Над колоколом находится трубка a , в нижней части

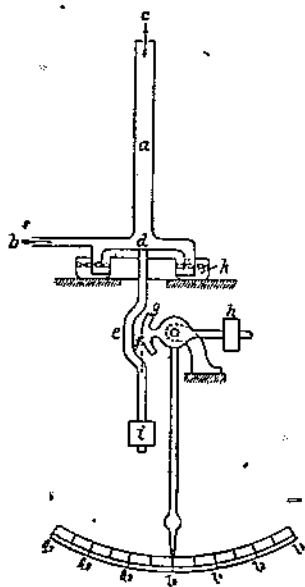


Рис. 11. Регулирующие газовые весы по Симмансу и Абади.

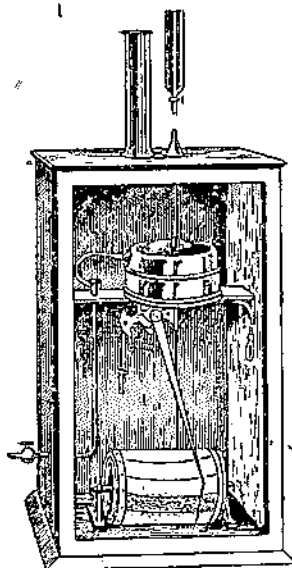


Рис. 12. Регистрирующие газовые весы по Симмансу и Абади (фирмы Ф. Люкс, Людвигсгафен).

расширенная и снабженная входным патрубком b для взвешиваемой газовой смеси, и кольцообразная ванна k для запорной жидкости (масла); в верхней части трубки имеется выходное отверстие c для выхода смеси газов (если последняя горюча, то она поджигается у отверстия). Колокол плавает в запорной жидкости. Под действием веса столба газа между d и c и одной с ними высоты столба воздуха, колокол вызывает соответствующее отклонение весов, которое и регистрируется, как указано на рис. 12. Если высоту столба взять в 2,5 м, то на регистрирующем барабане можно получить, например, пределы измерения от $\rho = 0,36$ до $\rho = 0,42$, что соответствует 25—45% N_2 в H_2 . Перегружая соответствующим образом h или i , можно получить на барабане любые пределы измерений; так на рис. 11 изображены пределы $\rho = 0,7$ до $\rho = 1,3$. Совершенно очевидно, что эта конструкция не защищена со стороны столба атмосферного воздуха от колебаний давления и температуры, поэтому она дает спокойные показания

лишь в защищенных помещениях, при чем остается в силе все сказанное выше о поправке на состояние. Ср. защищенную конструкцию на схеме рис. 9-а или применяемую в холодильной промышленности неприспособленную для регистрации схему Поляницера,¹ в которой для выравнивания

температуры применяются две спаянные по длине медные трубки (см. рис. 9-б, на котором для ясности спайка не показана).

У основанного на том же принципе трубчатых газовых весов деңсиграфа „Унион“ (Union-Apparate-Bau-Gesellschaft, Karlsruhe) по Доммеру, дифференциальный манометр со специально приданным ему большим сечением покоится на коромысле (система кольцевых весов Арндта (Arndt); таким образом разность давлений сказывается на перемещении центра тяжести вправо и влево от положения равновесия. На рис. 13-а (Доммер) изображено устройство с присоединенным столбом газа длиной 2 м, при чем для регистрации достаточно от 10 до 60 л расхода газа в час. Напорное подвижное сообщеение одного плеча коромысла с газовым столбом осуществляется помощью жидкостного затвора (см. рис. 13-б). По официальным данным Газового Института в Карлсруэ, такой прибор имеет пределы от $\rho = 0,4$ до $\rho = 1,0$ и время установки его для воздуха — около 1 минуты. Более подробные сведения об ошибках, зависящих от изменения скорости и от точности установки показаний, — см.

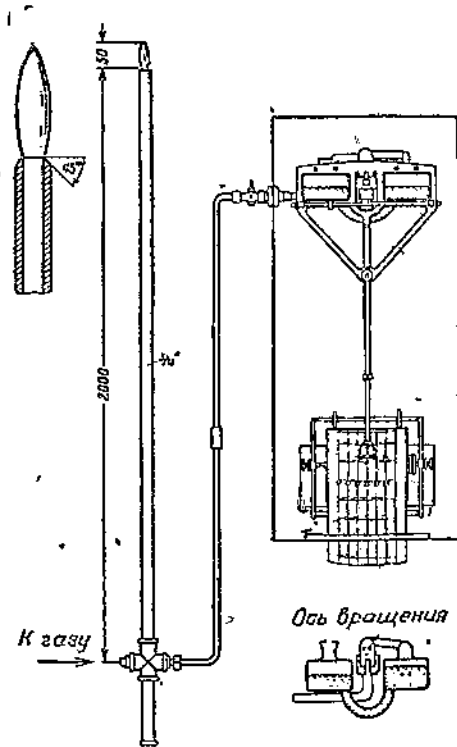


Рис. 13-а. Регистратор плотности газа с коромыслом (Унион).

Рис. 13-б. Передача давления на коромысло посредством погружения в жидкость.

в проспекте фирмы Унион. Там же описано применение прибора к регистрации SO_2 в отходящих газах колчеданных печей, при чем, в этом случае, при высоте столба газа в 4 м, на диаграмме получается отклонение в 5 мм для 1% SO_2 . Рекомендуемым там способом присоединения к рабочему трубопроводу, предназначенным для предохранения коромысла от колчеданных газов, мы советуем, в интересах точности показаний, пользоваться лишь в тех случаях, когда газ отводится не в вакуумную сторону перемещающего газ вентилятора, а в буферный сосуд с водоструйным насосом и вакуумной предохранительной трубкой (гидравлическим затвором).

¹ F. Pollitzer, Z. angew. Ch. 37, 459 (1924).

Недавно стали применять для получения больших установочных сил для регистрации также трансформаторы давления, в которых чувствительные дифференциальные манометры, управляя вспомогательной струей под давлением, вызывают настолько значительные колебания давления, что их можно регистрировать самописцами нормальной чувствительности. На этом принципе построены газовые весы—реле Гидро для регистрации содержания аммиака в синтетических газовых смесях, которые дали, повидимому, удовлетворительные результаты на Рурских газовых заводах в Эссене (Ruhrigas A.-G. Essen). С техническим выполнением трансформатора давления можно ознакомиться по подробному описанию Литинского,¹ из которого явствует, что дело идет об очень чувствительном приспособлении, которое требует неослабного надзора специалиста опытного механика. К данным о погрешности ($\pm 0,5\%$), как и для всех построенных на принципе сообщающихся трубок приборах для регистрации плотности, необходимо дополнительно прибавлять поправки на изменение состояния.

б) Динамические способы регистрации плотности газов

а) Способ эффузии (истечения)

§ 5. Общие основы

Определение плотности газа эффузиометром основано на законе истечения Бунзена (Bunsen), согласно которому плотности газов, в первом приближении,² обратно пропорциональны квадратам скоростей истечения газов из узкого отверстия в тонкой стенке при одинаковых условиях давления и температуры. Если поэтому взять в качестве контрольного газа воздух (сухой),³ то плотность неизвестного газа относительно воздуха выразится, как отношение квадрата времени его истечения к квадрату времени истечения воздуха при тех же условиях. Во многих случаях для измерения требуется точность от 0,5 до 0,2%. Точность эта может быть достигнута лишь в том случае, если эффузиометр обладает нижеследующими свойствами: достаточно большой объем при относительно малой поверхности; жидкое запорное масло; подходящая скорость подъема масла у начальной и конечной метки и достаточно продолжительное время истечения (для чистого водорода не менее 40 секунд) для получения хороших отсчетов времени. На рис. 14 изображена простая, собственноручно изготовляемая, конструкция эффузиометра, сослужившая хорошую службу в практике автора. Объем наполняемой части достигает 1—1,3 л (в противоположность прибору Бунзена-Шиллинга, объем которого обычно равен 200—300 см³), выпускное отверстие—отверстие диаметром 0,3 мм в платиновой жести толщиной 0,15 мм.⁴ В качестве запорного применяется

¹ L. Litinsky, Die Messtechnik 7, 123 (1931).

² Он точен лишь для сильно разреженных газов.

³ Для большинства технических определений достаточно и не высушенного атмосферного воздуха; если требуются точные абсолютные значения, то необходимо удалить влагу и углекислоту.

⁴ При таких размерах еще возможно фабричное изготовление стандартных, симметричных относительно газового потока диафрагм.

масло для холодильных машин (бакуоль), не показывающее расхождений по сравнению со ртутью. На этом приборе, при пользовании хорошим секундомером и соблюдении постоянства температуры достижима техническая точность в 0,1—0,3%, поскольку дело идет о смесях двух газов с одинаковым числом атомов в молекуле и ничтожным влиянием вязкости.

Простой газовый закон Бунзена действителен только для этого случая, являясь во всех остальных лишь приближенным. Если имеется два газа с заметно различной вязкостью, например, N_2 и H_2 ($N_2: \eta = 1,6 \cdot 10^{-4}$; $H_2: \eta = 0,93 \cdot 10^{-4}$),¹ или два газа с различным числом атомов, например,

аргон и кислород или воздух и углекислый газ, то вместо закона Бунзена необходимо применять расширенный закон Сен-Венана и Ванцеля (De St. Venant-Wantzel), в котором учтена вязкость (в виде коэффициента истечения, притом чисто эмпирически) и отношение обеих удельных теплот κ (в виде показателей). Притом необходимо учитывать, что для воздуха и соответствующего испытуемого газа устанавливаются различные коэффициенты истечения и что, во время истечения оба газа будут пробегать как раз области наименьших чисел Рейнольдса, в которых коэффициент истечения особенно сильно изменяется.² Для дифрагмы уже 0,1 мм, которые, по нашим опытам, слишком чувствительны (узки) для применения в технике, Бэкингом и Эд-

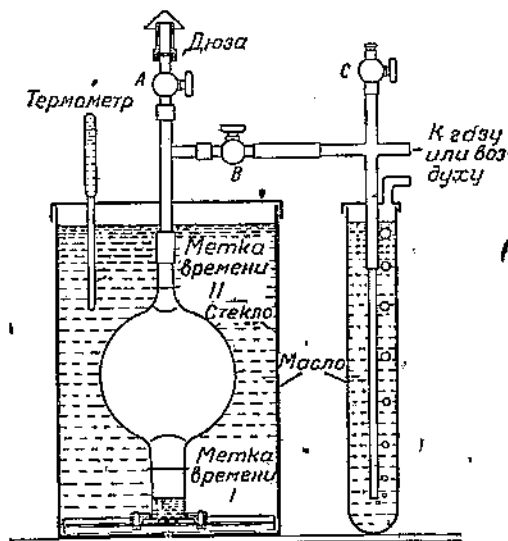


Рис. 14. Улучшенный эффузиометр (BASF).

вардс³ пытались теоретически обосновать и объяснить замеченное ими отклонение (до 30—40%) от закона истечения Бунзена, присоединяя к основному закону Сен-Венана, наряду с поправочным членом на трение, еще один—на теплоотдачу. Им удалось также при помощи построенной таким образом теории дать разумное физическое объяснение значительного количества замеченных отклонений, которое позволяет даже количественно предсказывать относительное поведение газов с известными физическими постоянными при истечении из узких отверстий с закругленным входом; при этом они рассматривали диафрагмы, как турбинные сопла, страдающие недостатками вследствие трений и теплоотдачи и с переменным сжатием струи.

¹ В г/сек. см при 0° С.

² Недавно указал на это Ф. Кречмер (F. Kretschmer), см. Forschg. Geb. Ing.-Wes. 3, 150 (1932).

³ E. Buckingham and J. D. Edwards, Bur. Stand. J. Res. 15, 573 (1920);

Для полного совпадения с экспериментальным материалом не хватает, по мнению обоих авторов, опытных данных о зависимости коэффициента сжатия струи при определенных давлениях от природы протекающего газа или газовой смеси. При этой последней необходимо учитывать сложное соотношение с коэффициентом трения и теплопроводности. Если бы эти коэффициенты не зависели от природы смеси, то удовлетворился бы закон подобия, т. е. имели бы место одинаковые коэффициенты сжатия, динамически подобные картины истечения и, повидимому, достаточное совпадение с наблюдаемыми количествами вытекающего газа. Не входя в более подробное рассмотрение схематически набросанной здесь теории, скажем в заключение, что после более подробного изучения коэффициентов сжатия для совершенно определенной формы сопла (например, хорошо закругленный или остроугольный вход у измерительных диафрагм большего калибра) можно будет объяснить, т. е. устранить, и последние отклонения теории от практики. Но так как для нас имеет значение, главным образом, получение при помощи эффузиометра технически пригодных результатов измерений, то необходимо снова указать на значительную зависимость полученных таким образом данных от формы отверстия диафрагмы, которую, при малых размерах, весьма затруднительно контролировать и воспроизводить. Технически эти затруднения можно обойти, определяя эмпирически для определенного эффузиометра с постоянной диафрагмой отклонение от закона Бунзена, как это сделал, например, автор для эффузиометра, изображенного на рис. 14, для смесей H_2 и N_2 . Из таблицы 2 можно усмотреть, как велики поправки к закону Бунзена при смесях с высоким содержанием H_2 .

Таблица 2

Отклонения от закона Бунзена

% N_2 в H_2	ϵ	$\left(\frac{t_H}{t_L}\right)^2$	% N_2 в H_2	ϵ	$\left(\frac{t_H}{t_L}\right)^2$
0	0,0695	0,0780	8	0,1417	0,1440
1	0,0785	0,0860	10	0,1598	0,1610
2	0,0876	0,0940	12	0,1779	0,1780
4	0,1056	0,1106	14	0,1959	0,1980
6	0,1237	0,1270	16	0,2140	0,2140

Отклонения вследствие различия атомных чисел обеих газовых молекул необходимо определять эмпирически уже потому, что литературные данные о них сообщаются с погрешностью до 20%^{1,2}. При пользовании эффузиометром необходимо, кроме того, убедиться в том, что ни одна из частей смеси не растворяется в запорной жидкости, так как это влечет за собой

¹ См., например, Траверс (B. Travers), *Exper. Untersuchungen von Gasen*, Braunschweig, стр. 320—325 (1905).

² О приготовлении чистых газов для градуировок, см. Траверс, цит. выше, стр. 5 и Л. Мозер (L. Moser), *Die Reindarstellung von Gasen*, Stuttgart, 1920.

ошибку. В противном случае рекомендуется пользоваться эффузиометром со ртутью¹ в качестве запорной жидкости.

Оба подробно описанные технические способа истечения развились вследствие необходимости постановки непрерывной регистрации плотности без поправок на давление и температуру, для того, чтобы получить на диаграмме пропорциональную плотности высоту,² дающую возможность получить достаточно точные значения плотности при измерении количества газа помощью диафрагм. Как уже ранее (§ 1) указано было, необходимо для исключения поправки на состояние избрать такой способ, который давал бы отношение плотностей исследуемого и контрольного газа (в простейшем случае — воздуха), а не их разность, получаемую при применении только что описанных способов (трубчатые газовые весы). Этому требованию как раз удовлетворяет принцип закона истечения или его приближенное выражение, положенное в основу обеих конструкций, к описанию которых мы сейчас приступаем.³

§ 6. Измерение объемов помощью газового денсиграфа BASF

а) Принцип

Пусть два резервуара B_1 и B_2 (см. схему на рис. 15), B_1 — для исследуемой газовой смеси 1; B_2 — для контрольного газа 2, например, воздуха, сначала находятся при одинаковой температуре, желательно в общем жидкостном термостате, через вентили H_1 и H_2 наполняют резервуары обоими газами, после чего выпускают их, при возможно одинаковых условиях давления, через узкие отверстия F_1 и, соответственно, F_2 (как и эффузиометра) до тех пор, пока из B_1 не будет удален определенный объем V_1 . В тот же промежуток времени из B_2 удалится некоторый объем V_2 контрольного газа 2, который будет тем больше, чем больше его плотность. Если оба резервуара, как схематически изображено на рис. 15, выполнены в виде плавучих газометров, то можно регистрировать падение колокола B_2 при полном опорожнении B_1 помощью пишущего приспособления R на самописце T ; эта величина и будет служить мерой вытесненного количества контрольного газа и вместе с тем плотности вытесненного газа 1. При этом предполагается, что отверстие для выхода контрольного газа закрывается в момент окончания опорожнения B_1 . После нового наполнения процесс повторяется; в результате получается диаграмма

¹ Описание см. Trauer, стр. 322—23, другие усовершенствованные лабораторные модели — у H. Kahle, Z. angew. Ch., 41, 875 (1928).

² Если деления на диаграмме нанесены в % одной из составных частей смеси газов, то кривая одновременно является и анализом, на основании которого можно вести регулирование производственной газовой смеси.

³ В качестве другого динамического способа регистрации плотности при помощи сужения просвета, дающего относительные плотности газов, можно упомянуть денсиграф Штрахе [H. Strache, Oesterr. Gasg. № 10 (1914)], в котором газовая смесь и контрольный воздух попеременно просасываются через две последовательные диафрагмы, а получающиеся при этом максимумы разностей давлений регистрируются; этот способ, повидному, не получил распространения. Прекрасное описание принципа, см. у Литинского [Litinsky, Messung grosser Gasmenge, Leipzig (Spatner), стр. 36 и сл. (1922)].

плотностей, состоящая из вертикальных прямых. Воображаемая линия, соединяющая нижние концы этих прямых, изображает изменение плотности во времени или, в случае градуировки диаграммы в процентах, содержание одной из составных частей смеси, если последняя состоит из двух газов, имеющих различную плотность.

В). Выполнение

На этом принципе построен описываемый ниже самописец: ¹ вместо газометров с неподвижной запорной жидкостью, устроены два неподвижных резервуара B_1 и B_2 (см. рис. 16 на стр. 28) с подвижной запорной жидкостью, которые наполняются под давлением ² газовой смеси или напорного воздухопровода и одновременно опорожняются через узкие отверстия в платиновой жести P_1 и P_2 в атмосферу при помощи двух электрифицированных трехходовых вентилей W_1 и W_2 , притом B_1 — целиком, а B_2 — более или менее, в зависимости от большей или меньшей плотности газовой смеси, например, в N_2-H_2 , большего или меньшего содержания N_2 . Объем воздуха, вытесненный из B_2 во время полного опорожнения B_1 , записывается на самописце опускающимся вместе с запорной жидкостью (маслом) поплавком с записывающим перышком C . Полное опорожнение смеси из B_1 , фиксация высоты опускания C , последующее наполнение B_1 и B_2 совершаются помощью поплавков D_1 и D_2 , управляющих электрическими трехходовыми вентилями следующим образом.

Во время впуска газов в B_1 и B_2 шариковые затворы K запирают газопроводы к платиновым диафрагмам P_1 и P_2 . По наполнении обоих резервуаров поплавки D_1 и D_2 замыкают контакты E и F и приводят в действие реле R , ³ которое одновременно замыкает ток в катушках вентилей S_1 и S_2 , вследствие чего приподнимаются оба шарика K , газо- и воздухопроводы I и II запираются и открываются трубопроводы от B_1 к P_1 и от B_2 к P_2 . Газовая смесь и воздух немедленно начинают выходить и притом до тех пор, пока не опорожнится B_1 . Непосредственно перед полным опорожнением B_1 , штифт M на поплавке D_1 прикасается к контакту N , прерывающему ток в катушках вентилей, благодаря чему B_1 и B_2 снова

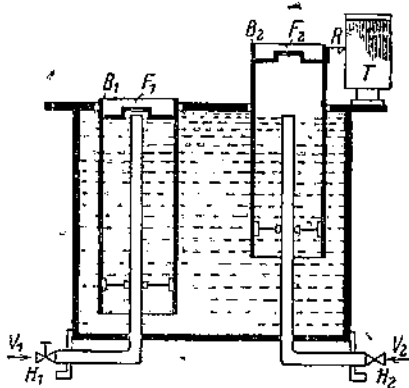


Рис. 15. Регистратор плотности газа фирмы BASF (принцип)

¹ Герм. пат. 281 584 бывш. Баденской авиалиновой и содовой фабрики, ныне Акц. Общ. Красочной промышленности „I. G.“ (конструкция автора этой книги).

² Необходимо давление около 350 мм вод. ст.; если такого давления в распоряжении не имеется, то приходится устанавливать малый зубчатый или капсюльный насос (см. также стр. 9).

³ Схему соединений см. при звуковом анализаторе (стр. 48, рис. 30), у которого применяется та же схема; поплавки D_1 и D_2 заменяют колокола G_1 и G_2 .

соединяются с газопроводами, изолируются от наружного воздуха, снова наполняются и мгновенно приподнимают поплавки D_1 и D_2 . Укрепленное на поплавке D_2 перо C при падении D_2 оставляет на барабане T черту, длина которой, согласно вышесказанному, служит мерой плотности газовой смеси. Для достижения достаточной чувствительности прибора измерительное горло, т. е. нижняя часть резервуара, в которую погружается в запорную жидкость поплавок, соответствующим образом сужена. Соответствующим правильным подбором размеров этого пространства можно добиться, для определенных пределов измерений, пропорциональности между высотой диаграммы и плотностью, а вместе с тем, и с процентным содержанием в газовой смеси более тяжелой составной части (например, N_2).

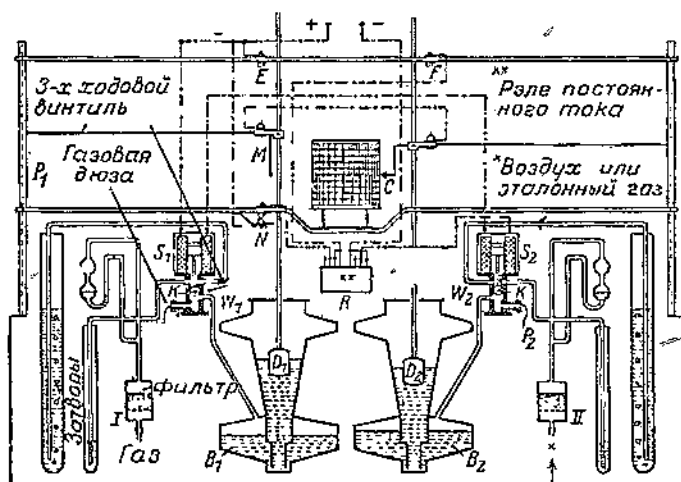


Рис. 16. Регистратор плотности газа фирмы BASF (схема).

Градуировку прибора проще всего производить отбираемой из бомбы газовой смесью, плотность или химический состав которой определяются аналитически или при помощи эффузиометра.¹ Если таким образом определена одна точка на диаграмме, то остальные можно или вычислить по закону Бунзена, определяя время падения D_2 от контакта F до соответствующей точки на диаграмме, или продолжая градуировку другими смесями известных плотностей.

Все остальные приспособления на приборе служат для регулирования притока газа при присоединении к трубопроводам высокого давления. Их функция понятна из схематического чертежа. Необходимо особо подчеркнуть то обстоятельство, что, благодаря всем этим приспособлениям, запись прибора становится независимой от давления перед прибором и от продолжительности и последовательности наполнения B_1 и B_2 . Упомянутая выше независимость от температуры достигается тем, что оба газа поступают относительно медленно по длинным металлическим трубопроводам в резер-

¹ См. § 5.

вуары, которые помещены в одинаковые по возможности условия в общем термостате, наполненном жидкостью. Существовавшие ранее разности температур газа и воздуха совершенно выравниваются при этом, так что газ и воздух протекают сквозь диафрагмы всегда с одинаковой температурой (комнатной).

Для тех читателей, которые интересуются количественной стороной вопроса, приводим следующие расчеты.

Для, одновременно протекающих объемов газа V_1 и воздуха V_2 , при сохранении обозначений рис. 15, согласно сказанному в § 1, действительны равенства для газовой смеси:

$$V_1 = c_1 \frac{F_1}{\sqrt{\rho_1}} t, \quad (1)$$

где t — время истечения;
для воздуха

$$\frac{dV_2}{dt} = \pi r^2 \frac{dp_2}{dt} = c_2 \frac{F_2}{\sqrt{\rho_2}} \sqrt{p_2}, \quad (2)$$

где r — радиус масляного мениска в конической измерительной трубке в момент времени t .

Если, далее, p_a — наивысшее давление истечения при открывании диафрагм и, если, для упрощения, принять сечение Q объема воздуха в B_2 очень большим, то длина черты, сделанной самописцем сверху вниз $h = p_a - p_2$; при линейной регистрации должно быть

$$h = p_a - p_2 = c' \frac{\rho_1}{\rho_2}. \quad (3)$$

Из (1) и (3), соединяя некоторые постоянные, получаем:

$$\bar{h} = p_a - p_2 = c' \frac{F_1^2 t^2}{\rho_2},$$

откуда

$$t = \frac{c'' \sqrt{\rho_2}}{F_1} \sqrt{p_a - p_2}$$

и

$$\frac{dp_2}{dt} = \frac{2c' F_1^2 t}{\rho_2},$$

откуда, подставляя в (2), получаем окончательно:

$$r^2 = \alpha \frac{F_2}{F_1} \sqrt{\frac{p_2}{p_a - p_2}}. \quad (4)$$

Эта формула правильно передает форму образующей шейки измерительного цилиндра.

Если ее пересчитать на истинное сечение Q объема воздуха в B_2 , то тогда можно было бы построить по ней образующую; но это было бы исключительно кропотливым делом. Поэтому образующая была определена

эмпирически, при помощи двух изготовленных произвольных конических¹ шеек, с помощью закона Бунзена по нескольким значениям V_2 , соответствующим h , и временем падения, определенным секундомером. Из уравнения (3) непосредственно следует, что переводные множители для h при других температурах и давлениях p_1 и p_2 в каждый данный момент одинаковы, что практически и достигнуто в данном приборе.

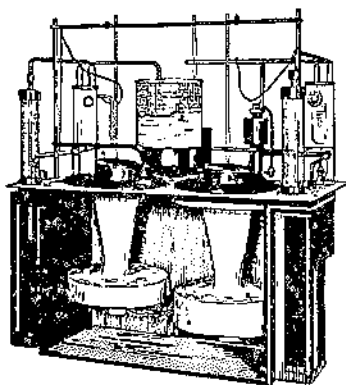


Рис. 17. Регистратор плотности газа фирмы BASF (внешний вид).

Соответствующей градуировкой диаграммы можно отнести показания плотности на приборе к любому состоянию газа; данные о содержании известного компонента в процентах не зависят от состояния газа, являясь вполне однозначными. На рис. 17 изображено техническое выполнение прибора,² при чем необходимо добавить, что трехходовой вентиль может быть устроен так, что механически поворачивается помощью давления самих газов.

Соответствующим подбором профиля измерительной шейки можно получить любую желаемую чувствительность; соответствующим подбором диаметра диафрагмы для пропуска газовой смеси — передвинуть на диаграмме

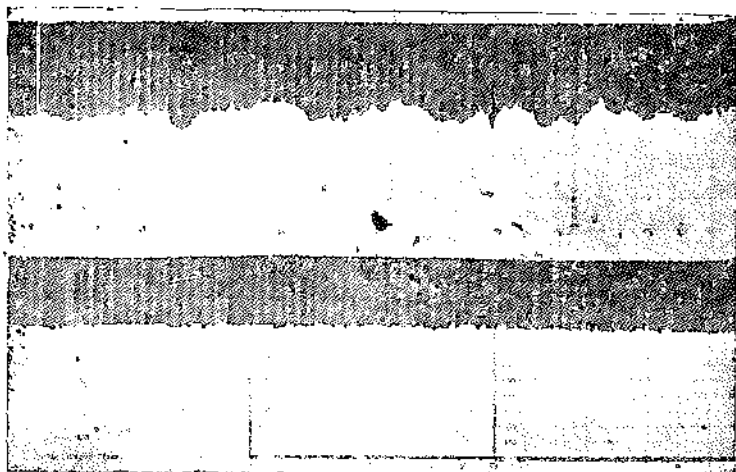


Рис. 18. Диаграмма регистратора плотности газа.

предел измерений (ср. уравнение 4). Приводимая ниже таблица³ дает представление о процентном изменении $\sqrt{\text{плотности}}$ при изменении со-

¹ Оказалось, что при коническом профиле получается технически достаточная пропорциональность. Для полной линейности диаграммы был построен слегка бочкообразно искривленный профиль.

² Не продажная модель фирмы I. G.

держания N_2 на 1% при различных смесях $N_2 - H_2$; из этой таблицы ясно, как уменьшается $\sqrt{V/\rho}$ плотности при увеличении содержания N_2 .

В последнем столбце приведено несколько примеров, полученной с помощью самописца „BASF“ линейной точности, выраженной в мм высоты диаграммы на 1% прибавления N_2 . Из данных столбца становится очевидным, что прибор „BASF“ в широких пределах может быть использован для линейных записей. При этом общий объем наполнения, в зависимости от пределов измерений, колебался от 2 до 4 л. Расход воздуха и газа, — в зависимости от установки времени наполнения — между 2 и 4 л/мин. На рис. 18 изображены, в уменьшенном масштабе (1:5), две характерные диаграммы, взятые из практики.

Таблица 3

Чувствительность самописца „BASF“
при смесях $N_2 - H_2$

% N_2 в H_2	$\frac{\% \Delta \sqrt{V/\rho}}{1\% N_2}$	Линейное указание в мм на 1% N_2
0	6	} Около 12 (от 0 до 12% N_2)
5	3,8	
10	2,8	
15	2,2	} Около 6 (от 10 до 33% N_2)
20	1,8	
25	1,5	
30	1,2	} Около 4 (от 20 до 50% N_2)
40	1,05	
50	0,9	
60	0,75	} Около 2,1 (от 40 до 100% N_2)
70	0,65	
80	0,6	
90	0,5	} Около 3,7 (от 70 до 100% N_2)
100	0,4	

Точность показаний прибора превосходит все ранее описанные, благодаря независимости от состояния окружающего воздуха и от повышенного давления в трубопроводе, который отключается во время отсчета, благодаря большой установочной силе, которая определяется плавучестью поплавков и давлением, применяемым при истечении. ¹ Если положение менисков всех жидкостей однажды установлены правильно, то рассеяние при регистрации неизменного газа не превышает 0,2—0,5 мм. Этот прибор оправдал себя на непрерывном производстве с 1913 года и наилучшим образом вполне заменил химический анализ. Его преимуществом нужно считать также применение сжатого воздуха и электрической энергии (от 8 до 12 V постоянного или переменного тока) и отказ от непрерывной регистрации.

¹ Около 1 г на мм падения поплавок, к которым необходимо прибавить еще силы, вызванные наличием кинетической энергии поплавок и равные нескольким граммам.

Преимущество типа с электрическим управлением трехходовыми вентилями заключается в меньшем износе (отсутствует всякая механическая передача) и большей остроте совпадения времени приведения вентилей в действие

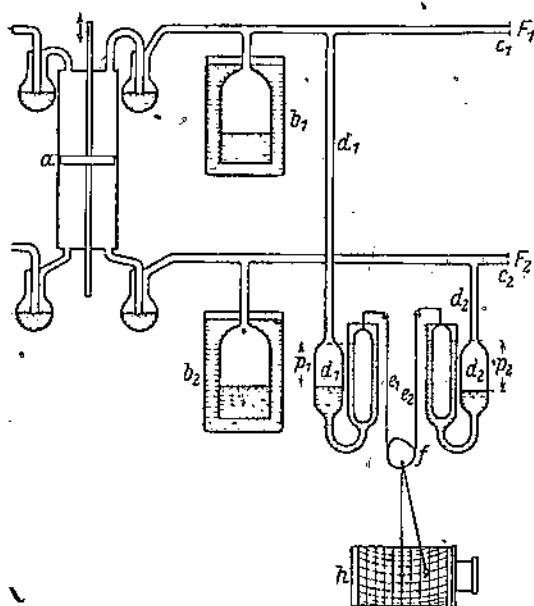


Рис. 19. Регистратор плотности газа фирмы I. G. (схема).

для обоих газов. Кроме того, электрический привод вентилей дает возможность легко осуществить передачу показаний на расстоянии.¹ В том месте, куда передаются показания, устанавливают то же устройство, которое имеется в передатчике для градуировочного воздуха, соединяют его с трубопроводом сжатого воздуха, а обмотку его трехходового вентиля включают параллельно передатчику; приемник, одновременно с передатчиком, начинает записывать на диаграмме.

Дальнейшим шагом в развитии технических приборов для записи плотности является нижеследующий способ, позволяющий регистрировать непрерывно и независимо от состояния атмосферы,

§ 7. Измерение отношения давлений газов денсиграфом „I. G.“²

а) Принцип

Если через диафрагму c_1 с отверстием F_1 (рис. 19) в трубопроводе всасывают или нагнетают газовую смесь 1 при постоянном объеме в единицу времени, то, по приведенному ранее уравнению истечения или его приближенному выражению, $V_1 = \alpha F_1 \sqrt{\frac{p_1}{\rho_1}}$, устанавливающаяся по сторонам диафрагмы разность давлений p_1 прямо пропорциональна плотности ρ_1 , так как из уравнения следует, что $\rho_1 = \frac{\alpha^2 F_1^2}{V_1^2} p_1$. Если при этом изменяются давление и температура, то p_1 также изменяется в соответствии с коэффициентом, следующим закону Мариотта-Гей-Люссака. Для устранения этой зависимости указанный принцип применяют в установке со сдвоенным насосом, одновременно насасывающим одинаковый объем V_1 ,

¹ Метод Н. Seiferheld, Leunawerke.

² Система Е. Лерера (E. Lehrer) и автора.

контрольного газа 2 (воздуха), при чем получают соответствующее $q_2 = \alpha^3 \frac{F_2^2}{V_2^2} \cdot p_2$ и измеряют независимо от состояния газов отношение $\frac{q_1}{q_2} = \frac{F_1^2}{F_2^2} \cdot \frac{p_1}{p_2}$, как отношение разностей давлений p_1 и p_2 заставляя последние воздействовать непосредственно на угловой рычаг. При этом угловой рычаг принимает всегда то положение, которое соответствует положению равновесия вращающих моментов, вызванных на его плечах обоими давлениями.

На рис. 20 схематически изображен угловой рычаг (с 90°) в положении равновесия, для того, чтобы доказать, что устанавливающийся при этом угол поворота α относительно симметрии (45° по отношению к вертикали) служит мерой $\frac{q_1}{q_2}$.

При изображенном равновесии

$$p_1 \cdot r \sin(45^\circ - \alpha) = p_2 \cdot r \sin(45^\circ + \alpha),$$

следовательно:

$$\begin{aligned} \frac{q_1}{q_2} &= \frac{F_1^2}{F_2^2} \cdot \frac{p_1}{p_2} = \frac{F_1^2 \cdot \sin(45^\circ + \alpha)}{F_2^2 \cdot \sin(45^\circ - \alpha)} = \\ &= \frac{F_1^2}{F_2^2} \operatorname{tg}(45^\circ + \alpha); \end{aligned}$$

или

$$\frac{q_1}{q_2} = \varphi^2 \operatorname{tg}(45^\circ + \alpha), \text{ где } \varphi = \frac{F_1}{F_2}.$$

Если ограничиться малыми пределами измерения, то α становится малым и с достаточным приближением пропорциональным $\frac{q_1}{q_2}$. Если жестко соеди-

нить с угловым рычагом перо самописца, то при малых α это явится уже разрешением проблемы. Для требуемых практикой больших пределов измерений приходится осуществлять пропорциональность α включением соответствующей криволинейной направляющей между передатчиком давления и угловым рычагом. Соответствующим подбором отношения φ и величины отверстий дросселей F_1 и F_2 можно также по желанию ввести отношение $\frac{q_1}{q_2}$ в определенный угол α .¹ Передача разностей делений p_1 и p_2 на оба плеча углового рычага осуществляется проще всего при помощи двух поплавков, расположенных, каждый в одном из столбиков U-образных манометров, включенных перед диафрагмами.

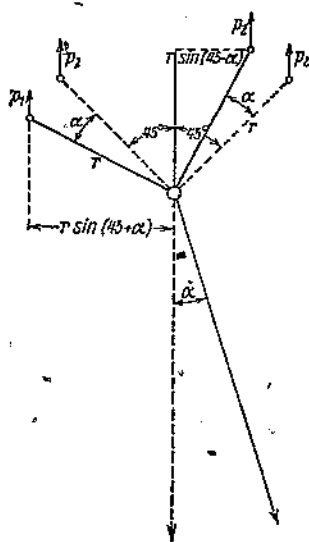


Рис. 20. Схема сил в регистраторе плотности газа (I. G.).

¹ Этого же можно достигнуть и при одинаковых сечениях диафрагм подбором некоторого, отличного от 1, отношения, пропускаемых объемов газовой смеси и контрольного газа.

β) Выполнение

Техническое выполнение прибора изображено на рис. 19 (см. стр. 32): a означает двоянный насос, b_1 и b_2 — два буферных сосуда с масляными предохранителями, c_1 и c_2 — дроссели с отверстиями F_1 и F_2 , а d_1 и d_2 — включенные перед ними U-образные трубки, наполненные маслом. В их открытых коленах плавают поплавки, при помощи штифтов e_1 и e_2 передающие перу, записывающему плотность на барабане h самописца, вращающие моменты, создаваемые на профильной шайбе обеими разностями давлений p_1 и p_2 . Профильная шайба построена кинематически. Техническое выполнение описанного принципа стало возможным лишь после изобретения

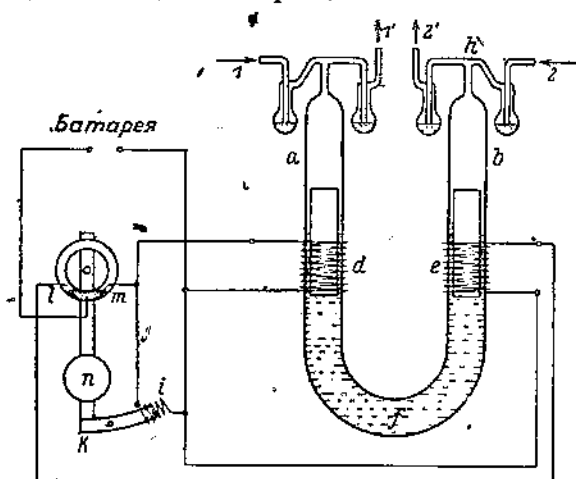


Рис. 21. Магнитный двойной насос в регистраторе плотности газа (Л. Г.).

соответствующего насоса, который в состоянии перекачивать оба газа с одинаковым и возможно постоянным отношением объемов. Такой насос, называемый „магнитным“, построен Лерером¹ для других целей. Для нашей цели насос сделан двоянным, при чем пришлось удовлетворить следующим требованиям: электрический привод без вращающихся частей, постоянство подаваемых объемов в двух отдельных трубопроводах и бесперебойная работа с затратой малой мощности. Все эти условия были совершенно удовлетворительно разрешены в изобретенном на рис. 21 и описываемом „магнитном двоянном насосе“.

Два плавающие на ртути цилиндрические поршни представляющие собою обычным образом собранные сердечники из кремнистого железа, заключенные в стеклянную оболочку, движутся вверх и вниз под влиянием магнитных полей двух окружающих наружную трубку соленоидов d и e , укрепленных ниже положения равновесия этих поплавков: маятниковый переключатель включает и выключает ток. При этом сердечники двигают поддерживающую их ртуть f вверх и вниз по U-образной трубке a и b . Ртуть таким образом выкачивает из пространства 1 и 2 в пространства 1' и 2', при помощи двух пар вентиля g и h , два равных объема газов. Постоянство и частота движения насоса регулируются маятником k , колебания которого поддерживаются в пределах собственного периода при помощи катушки i , включаемой попеременным замыканием ртутных контактов l и m , заключенных, во избежание искрообразования, в запаянную стеклянную трубку. Период колебания маятника необходимо отрегулировать передвижением груза n , соответственно собственному периоду системы, состоящей из ртутного наполнения и сердечников. Железные сер-

¹ Герм. пат. 522 116 и 544 946 красочных заводов Л. Г.

дечник o_2 периодически притягиваемый катушкой i , также необходимо изготовлять из легированного железа, чтобы можно было питать систему переменным током.

К $1'$ и $2'$ присоединены, как указано на рис. 19, передатчики разностей давлений и газовая и воздушная диафрагмы C_1 и C_2 , изготовленные из платины или стекла. В конструкции прибора „I. G.“ по рис. 19 имеются две одинаковые диафрагмы 1 для предела измерений от $\frac{p_1}{p_2} = 0,75$ до 1,5.

Пуск прибора в ход производится простым включением вилки штепселя в осветительную сеть. Более чем двухлетнее наблюдение доказали, что прибор работает вполне удовлетворительно. Практически достижимая на нем точность лежит в тех же пределах, что и для самописца „BASF“. Преимущество его перед последним заключается в ненужности сжатого воздуха, независимости от предварительного давления (он сам насасывает смесь и воздух), непрерывности показаний, малом расходе газа (около 1 l/min), малом износе и более простой конструкции и уходе. ²

б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ГАЗОВ ИЗМЕРЕНИЕМ ИМПУЛЬСА ДАВЛЕНИЯ ДВИЖУЩЕГОСЯ ГАЗА

§ 8. Прибор „РАНАРЕКС“ ВКЭ („Ranarex“ AEG)³

а) Принцип

В основу этого прибора, построенного сначала для анализа дымовых газов, положен новый и своеобразный физический принцип.

Значительно большие, по сравнению с газовыми весами, установочные силы в обоих, описанных последними, автоматах для регистрации плотности достигаются тем, что исследуемому газу сообщалось некоторое количество энергии в форме потенциальной энергии давления или из промышленного напорного газопровода, или при помощи насоса. В приборе „Ранарекс“ (см. рис. 22 и 23 на стр. 24) эта энергия подводится к обоим газам, в виде кинетической при помощи электромотора с крыльчатками 1 и 2, с которыми, попарно связаны укрепленные на тех же дисках крыльчатки 1-а и 2-а, действующие, как эксгаустеры для просасывания газов. На рис. 22 видно устройство эксгаустера в измерительной камере и патрубки для отвода и подвода газов.

Сообщенная этими крыльчатками („трейберами“) кинетическая энергия вращения воспринимается коаксиально расположенными и независимыми крыльчатками $1'$ и $2'$ („измерителями“), в форме импульсов давления, причем идущие газы вызывают появление в измерителях вращающих моментов, направленных по касательной; благодаря наличию этих моментов крыльчатки пришли бы во вращение, если бы были свободны. Действующая на каждый из измерителей сила, если пренебречь незначительным влиянием вязкости, пропорциональна плотности каждого газа и квадрату его скорости, или квадрату

¹ Соответствующее, например, от 0 до 50% H_2 в CO_2 при ходе 6 мм на 1% H_2 .

² В более поздней конструкции Лерера (E. Lehger) (герм. патентная заявка) угловой рычаг заменен гидродинамическим самописцем разности давлений.

³ Maschinenbau 9, 39 (1930).

скорости вращения измерителей.¹ Схема осуществлена следующим образом (см. рис. 24); оба вращающиеся аэродинамические поля имеют противоположное направление, и производимые ими импульсы давления действуют на связывающую измерители систему рычагов $A_1C_1C_2A_2$ подобно разновескам, действующим на коромысло весов. Если установить оба рычага одинаковой длины A_1C_1 и A_2C_2 под небольшим углом друг к другу, то в зависимости от величины плотностей ρ_1 и ρ_2 , различной величины вращающие моменты передадутся на C_1C_2 в почти противоположных направлениях, и система

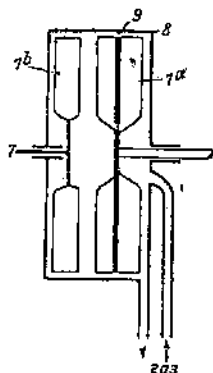


Рис. 22. Измерительная камера в регистраторе плотности газа (Ранарекс).

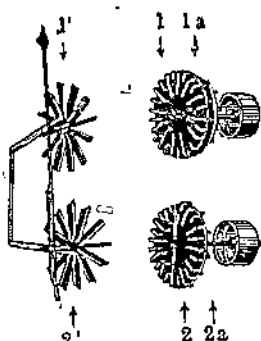


Рис. 23. Вентиляторы, измерительные колеса и указатель регистратора плотности газа (Ранарекс AEG).

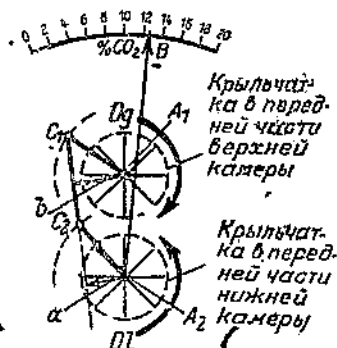


Рис. 24. Схема действия регистратора плотности газа (Ранарекс).

$A_1C_1C_2A_2$ будет вращаться до тех пор, пока не сравняются по величине обе действующие в направлении C_1C_2 составляющие сил. Простым геометрическим построением можно доказать, что каждому значению $\frac{\rho_1}{\rho_2}$ соответствует определенный угол поворота α рычага A_2C_2 в положении равновесия.

б) Выполнение

Прежде чем количественно проследить за функционированием прибора, скажем несколько слов о выполнении этого принципа измерений.

На рис. 25 изображен раскрытый прибор: сверху находится мотор в 50 W, который, при 3000 оборотов в минуту, затрачивая около 25 W, приводит в движение обе всасывающих и образующих вращающееся поле крыльчатки 1 и 2, на задней стороне которых расположены всасывающие крылья. Последние просасывают через прибор в час около 250 л газа при разрежении около 30 мм вод. столба. Справа видны откинутые из измери-

¹ Это соотношение, в первом приближении, следует из уравнения импульсов и закона сохранения энергии. Для точного анализа явлений, происходящих при этом переносе энергии, не хватает достоверных данных о влиянии внутреннего трения и трения о стенки газовых смесей. Так как приходится иметь дело лишь с отклонениями по отношению к воздуху (так как прибор градуируется эмпирически) и их влияние практически не сказывается, то бесцельно вдаваться в дальнейшие теоретические рассуждения.

тельной камеры измерителя 1' и 2', а около *B* — острие укрепленного на оси 2' указателя, к которому прикреплена также игла (здесь не видимая), которая ежеминутно накалывает отверстия на диаграммной ленте, движущейся со скоростью 40 мм в час (моторный привод с тонкой регулировкой). На рис. 26 схематически изображено движение газов в приборе, который снабжен также специальным приспособлением для насыщения контрольного воздуха водяным паром, что очень целесообразно при пользовании прибором для анализа дымовых газов; для других анализов это приспособление не необходимо, так как обычно здесь приходится иметь дело с сухими или ненасыщенными смесями газов. Контрольный газ (воздух), при анализе

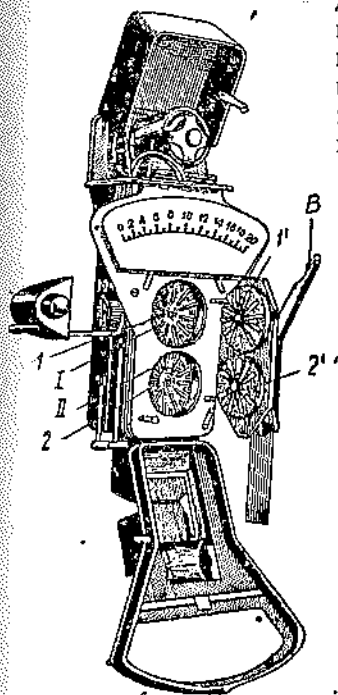


Рис. 25. Регистратор плотности газа фирмы Ранарекс (раскрытый).

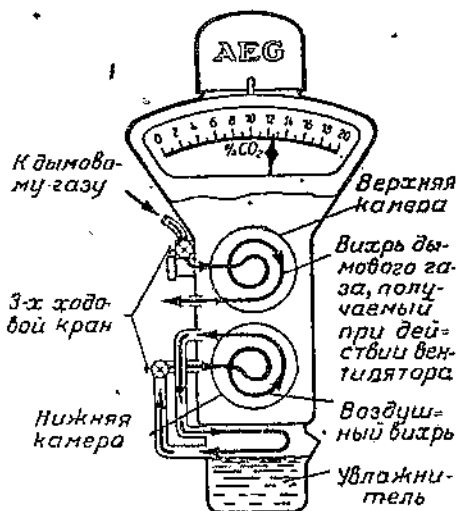


Рис. 26. Схема хода газа в указателе плотности газа (Ранарекс).

насыщенных водяными парами дымовых газов, с целью насыщения его по пути следования в приборе, прогоняется над водяным резервуаром — увлажнителем, для того чтобы производить сравнение газа и воздуха при температуре прибора одинаково насыщенными. Проверка нулевого положения производится всасыванием наружного воздуха в обе измерительные камеры, что производится перестановкой обоих трехходовых кранов. Необходимые исправления нулевого показания производятся сдвигом верхнего измерительного колеса вдоль оси. (При приближении измерительного колеса к вращающемуся полю момент вращения увеличивается, при удалении — уменьшается).

γ) Работа прибора

Перенос энергии с трейберов на измерительные колеса представляет собой род аэродинамического сцепления. Благодаря большому числу оборотов, получаются значительные величины передаваемых вращающих моментов.

При 25 W энергии привода, на окружности измерителя получают следующие силы вращения:

для воздуха	5000 г
„ дымового газа с 10% CO ₂	5200 „
„ „ „ 15% „	5300 „

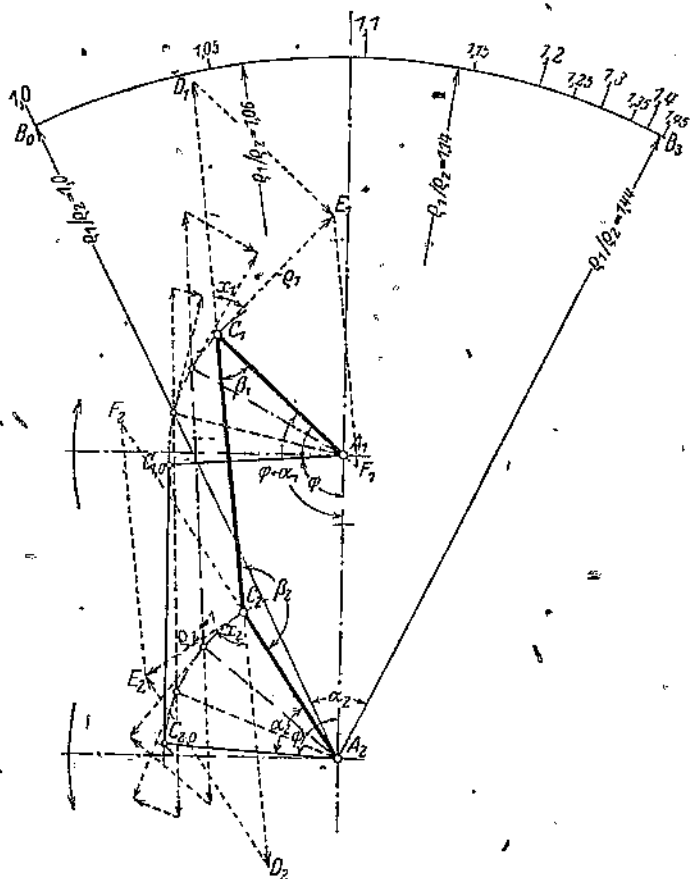


Рис. 27. График сил к схеме действия аппарата Рапарекс.

Следовало бы ожидать, что при столь больших направляющих силах (20 г на 1% CO₂) нулевое показание прибора должно было бы фиксироваться с минимальным рассеянием. В действительности же рассеяние, при записи воздуха, достигает $\frac{1}{2}$ деления, что соответствует 0,5% CO₂ при градуировке для дымовых газов. Так как и теоретически и экспериментально установлено отсутствие зависимости показаний от колебаний числа оборотов мотора, можно объяснить рассеяние (практически еще допустимое при анализе дымовых газов) лишь механическими помехами, не равномерно распределяющимися на оба трейбера.

Для количественного ознакомления с прибором необходимо еще интерпретировать уравнение взаимодействия сил в измерительной системе. При этом мы воздержимся от полного решения уравнения, так как оно оказывается весьма сложным и приводит к весьма мало наглядным зависимостям отклонений стрелки прибора от плотности исследуемых газовых смесей. Мы покажем лишь, что отклонение стрелки, как и в двух предыдущих приборах, является простой функцией отношения $\frac{\rho_1}{\rho_2}$. Для читателей, интересующихся ходом не линейной функции, задача разрешена здесь графически, помощью векторов, при чем принято, что моменты вращения на измерительных колесах растут пропорционально плотностям. На рис. 27 изображена система поворотных рычагов с рис. 24 при нулевом положении B_0 стрелки при воздухе ρ_2 в обеих измерительных камерах и при установке B_1 при газовой смеси ρ_1 в верхней камере и воздухе — в нижней. При этом оба одинаковой длины рычага A_1C_1 и A_2C_2 образуют с прямой, соединяющей оси обоих измерителей A_1A_2 , равные углы φ , которые (для ясности чертежа) увеличены вчетверо против действительности, тогда как все остальные размеры приведены в правильном масштабе. Обозначения понятны без дальнейших объяснений. Для упрощения принято, что вся подвижная система уравновешена относительно силы тяжести,¹ так что последняя не создает вращающего момента. В нулевом положении с воздухом (ρ_2) в обеих камерах система находится в равновесии вследствие симметрии $\rightarrow C_{1,0}A_1A_2 = \rightarrow C_{2,0}A_2A_1 = \varphi$. Для смеси плотности ρ_1 , пусть равновесие установится после поворота $C_{2,0}A_2$ вокруг A_2 на $\angle \alpha$. Это произойдет в том случае, если в параллелограммах сил $C_1D_1E_1F_1$ и $C_2D_2E_2F_2$ составляющие C_1D_1 и C_2D_2 обеих касательных аэродинамических усилий будут равны и противоположны в направлении связывающего рычага C_1C_2 . Касательные усилия будут $P_1 = C \cdot v^2 \cdot \rho_1$ и $P_2 = C \cdot v^2 \cdot \rho_2$, где C — коэффициент пропорциональности, а v — общая скорость вращения. При угловых обозначениях рис. 27, для составляющих сил в направлении C_1C_2 имеет место пропорция:

$$\frac{P_1}{\cos x_1} = \frac{P_2}{\cos x_2} \quad \text{или} \quad \frac{C \cdot v^2 \rho_1}{\cos x_1} = \frac{C \cdot v^2 \rho_2}{\cos x_2},$$

откуда

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\cos x_1}{\cos x_2}.$$

Но как видно из рис. 27,

$$x_1 = 90^\circ - \beta_1 \quad \text{и} \quad x_2 = \beta_2 - 90^\circ,$$

поэтому величину $\frac{\rho_1}{\rho_2}$ можно выразить, как функцию известных сторон четырехугольника $A_1C_1C_2A_2$ и угла поворота α_2 , при чем единственной переменной оказывается α_2 .

Как уже сказано, эта функция так сложна, что не поддается физической интерпретации. Поэтому мы графически построим масштаб для чувствительности данного способа при избранных нами размерностях. Руководствуясь этим примером, читатель может построить любой предел измерений для ρ_1 больше или меньше единицы. При этом мы ставим себе следующую задачу: плотность газовой смеси ρ_1 должна быть определена по рис. 27, при условии, что стрелка в данном случае отклоняется от положения нуля (воздух, $\rho_2 = 1$) на 53° , в каком положении и изображены рычаги на рисунке. Прикладывая произвольный отрезок C_2E_2 , например, 50 мм, перпендикулярно к A_2C_2 , приравняем этот отрезок единице силы для воздуха, обозначая его $\rho_2 = 1$ при условии, что $Cv^2 = 1$.

Перпендикуляр C_2D_2 к C_2E_2 дает составляющую силы C_2D_2 . Теперь просто откладываем $C_1D_1 = C_2D_2$ на продолжении C_1C_2 и в C_1 восстанавливаем перпендикуляр C_1E_1 к C_1A_2 , а из D_1 опускаем перпендикуляр на C_1E_1 ; тогда E_1 окажется точкой пересечения, а C_1E_1 — мерой ρ_1 , или $\frac{C_1E_1}{C_2E_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = 1,44$.

Это соответствовало бы, например, газовой смеси воздуха с 88% CO_2 в воздухе. При фактическом выполнении (с большим φ) получаются значительно большие

¹ См. следующее примечание.

чувствительности, например, $\frac{p_1}{p_2} = 1,05$ при отклонении в 53° , что соответствует 10% CO_2 в воздухе. Из пунктирного построения для некоторых точек шкалы, следует, что чувствительность (например, % CO_2 на угловой градус) при увеличении отклонения уменьшается.¹ Для смесей газов с $p_1 < 1$ сохраняет силу то же рассуждение, если все, за исключением стрелки и делений, перевернуть слева направо так, чтобы получилось зеркальное изображение.

б) Практические замечания

Несмотря на то, что в приборе отсутствуют всякого рода диафрагмы, щели и капилляры, он все же чувствителен по отношению к пыли, именно потому, что последняя отлагается всегда лишь на газовой стороне и тем изменяет величину газового вращающегося поля, в то время как вращающееся поле воздуха остается неизменным. Поэтому и при этом, более солидном, приборе необходимо заботиться о хорошей фильтрации и регулярной чистке. Если запись должна быть независима от колебаний давления, то необходимо следить за тем, чтобы газ поступал при постоянном (и возможно малом) избытке давления (при дымовых газах — при недостатке давления) в измерительную камеру, что легко достигается при помощи жидкостного предохранителя (см. гл. I, § 3). Применение увлажнителей при анализе дымовых газов часто служит источником появления погрешностей, на который необходимо обратить особое внимание. Вода в увлажнителе перегревается вследствие теплопередачи от мотора, что ведет к повышенному насыщению парами, скорому испарению воды и, как следствие, понижению мениска и недонасыщению воздуха. Этот источник погрешностей устраняется путем непрерывного водяного охлаждения увлажнителя в местах входа и выхода из него. Кроме того рекомендуется, для устранения перегрева подшипников, ежедневно смазывать мотор. Прибор „Ранарекс“ получил применение не только при анализе дымовых газов, но и в тех химических производствах, где поняли, что он является измерителем плотности, т. е. там, где учли, что при наличии третьего газа или нескольких других газов в переменных пропорциях он дает неверные показания. Мы особенно подчеркиваем это, так как такой случай имеет место и при дымовых газах, если в них содержится несгоревший водород.

Хотя мы и избегаем, в рамках настоящей книги, указывать на все области применения физических способов, заменяющих химический анализ, но сейчас, заканчивая рассмотрение механических денсиграфов, мы укажем, что прибор „Ранарекс“, как и другие самописцы отношений плотностей, может применяться, как измеритель влажности газов, поскольку лишь удастся избежать конденсации внутри прибора. В приборе „Ранарекс“ это достигается электрическим нагревом прибора на 55°C при пределе n 0—15% абсолютной влажности ($\frac{e_1}{e_2} = 1,0$ до 0,95).² Прибор записывает

¹ При действительном выполнении неравномерность значительно меньше. Заставляя действовать на систему и силу тяжести, для чего соответствующим образом устанавливают укрепленный на продолжении рычага Ca_2 противовес, еще больше уменьшают неравномерность и делают ее более симметричной.

² Для определения относительной влажности, гигрограф „Ранарекс“ снабжается второй шкалой, разделенной на соответствующие абсолютным влажностям температуры таяния, с помощью которых можно быстро по таблице определить соответствующую влажность.

тогда абсолютную влажность (например, в $г/м^3$ газовой смеси), при чем чувствительность его соответствует чувствительности при регистрации NH_3 в смесях NH_3 — воздух ($\frac{q_1}{q_2}$ для $NH_3 = 0,59$, для водяного пара 0,62). Прибор „Ранарекс“ применяется, между прочим, для текущего контроля сушки на химических заводах, при чем он дает возможность регистрировать разность влажностей свежего и отходящего воздуха до 0,2% влажности на 1 мм высоты диаграммы ($\frac{q_1}{q_2} = 0,9925$). В качестве контрольного газа применяется воздух, высушенный над хлористым кальцием. Если дело идет лишь о регистрации разности влажностей воздуха, то можно пропускать через один измеритель свежий воздух, через другой — отработанный.

Дифференциальное включение, в случае надобности, можно применять и при других приборах для регистрации плотности.

б) Анализ тройных газовых смесей на основании плотности. (Дифференциальный метод)

§ 9. Разъяснение способа на конкретном примере.

Описанные способы, основанные на измерении отношения плотностей, пригодны и для определения одной из составляющих в тройных газовых смесях, если есть возможность отделить ¹ эту составляющую в части пробы химическим или физическим путем. Тогда используют (например, пользуясь одним из самописцев § 6—8) необработанную часть пробы вместо воздуха в качестве контрольного газа, а освобожденную от одной из составляющих (например, CO_2) — в качестве анализируемого. Для оценки этого способа, дающего, вообще, приближенные результаты, выведем общее уравнение ожидаемой чувствительности и решим его для выбранного особенно неблагоприятного случая.

Имеем смесь
трех газов

$$A_1 A_2 A_3$$

плотностей

$$q_1 q_2 q_3, \text{ где } q_3 : q_2 = b$$

частных объемов

$$a_1 a_2 a_3, \text{ где } a_3 : a_2 = \alpha$$

где

$$a_1 + a_2 + a_3 = 1$$

или

$$a_1 + a_2(1 + \alpha) = 1.$$

Для плотности смеси, по правилу смешения, получается выражение

$$q = a_1 q_1 + a_2 q_2 + a_3 q_3 \text{ или } q = a_1 q_1 + a_2 q_2(1 + \alpha b).$$

После отделения A_1 получена плотность

$$q' = \frac{a_2 q_2 + a_3 q_3}{1 - a_1} \text{ или } \frac{a_2 q_2 (1 + \alpha b)}{1 - a_1}.$$

¹ Другие способы, основанные на отделении искомой составной части, см. гл. 3, раздел 1.

Для показания $\sigma = \frac{\varrho}{\varrho'}$ самописца имеем

$$\sigma = \frac{a_1 \varrho_1 + a_2 \varrho_2 (1 + ab)}{a_1 \varrho_2 (1 + ab)} (1 - a_1)$$

Подставляя $a_2 = \frac{1 - a_1}{1 + a}$, получаем

$$\sigma = \frac{a_1(1 + a)\varrho_1 + (1 - a_1)(1 + ab)\varrho_2}{(1 + ab)\varrho_2},$$

или

$$\sigma = 1 + a_1 \left(\frac{1 + a}{1 + ab} \frac{\varrho_1}{\varrho_2} - 1 \right).$$

Из последнего уравнения следует, что чем больше b приближается к 1, т. е. чем больше ϱ_3 приближается к ϱ_2 , тем более независимой становится чувствительность показаний от соотношения α составных частей A_2 и A_3 . Определение CO_2 в смеси CO_2 - H_2 - N_2 с переменным соотношением, H_2 к N_2 может быть приведено в качестве примера сильной зависимости чувствительности от соотношения составных частей.

Для $x\% \text{ CO}_2$ ($a_1 = 0,01x$) при

$$\varrho_1 = 1,53(\text{CO}_2); \quad \varrho_2 = 0,07(\text{H}_2); \quad \varrho_3 = 0,97(\text{N}_2);$$

$$b = 13,9; \quad \frac{\varrho_1}{\varrho_2} = 21,8;$$

Для $\alpha = 1$	1,5	2	2,5	3
$\sigma - 1 = \frac{1,93 x}{100};$	$\frac{1,5 x}{100};$	$\frac{1,27 x}{100};$	$\frac{1,13 x}{100};$	$\frac{1,04 x}{100}.$

Ход изменения значений с изменением α показывает, что даже в этом крайнем случае (большое b), в довольно значительных пределах можно получить приемлемые приближенные значения, если градуировку производить для средних значений α .

2. Газовый анализ, основанный на скорости звука

§ 10. Теоретические и практические основы

Измерение скорости звука органами трубами занимает совершенно особое положение, так как, во-первых, оно пригодно непосредственно для дачи тревожных сигналов, а во-вторых, дает (косвенное) указание на плотность газов, превосходящее по точности все другие способы. По литературным данным ¹ этот способ нашел применение на практике в виде способа Гандана еще до империалистической войны и впервые был использован автором на Баденской содовой и анилиновой фабрики в виде полуавтомата и автомата для количественного газового анализа, ² поэтому считаем необхо-

¹ E. Hurwitz, Z. techn. Physik 6, 113 (1925).

² Герм. пат. 281 158 Баденской содовой и анилиновой фабрики 22/V (1913); см. также Gmellin, P. Z. techn. Physik 6, 197 (1926).

димым описать здесь этот интересный и с исторической точки зрения ¹ принцип измерения и практические формы его выполнения для автоматической регистрации и сигнализации, притом вполне пригодный для автоматического контроля производства.

а) Принцип способа

Принцип, лежащий в основе способа, демонстрируется на лекции по акустике и заключается в общеизвестной зависимости между скоростью распространения звука в газах и плотностью последних. Скорость распространения звука в газах простейшим образом определяется или по высоте тона, производимого в открытой или закрытой на одном конце органной трубке определенной длины наполненной данным газом, по сравнению с высотой тона такой же трубки, наполненной воздухом, или по тому изменению длины одной из трубок, которое необходимо для получения одинаковой высоты тона при воздухе и газе. Для получения при помощи обоих этих способов сравнения точных данных о плотности, пользуются дифференциальным способом, приводя в действие одновременно две трубки, одну — наполненную газом, другую — воздухом, и определяются получающиеся биения ² или на слух или помощью указывающих приборов, или, наконец, помощью изменения длины газовой трубки до исчезновения биений, т. е. до получения тонов одинаковой высоты.

б) Количественные основы

По Лапласу, ³ между скоростью звука u в газе и плотностью последнего ρ_0 существует зависимость

$$u^2 = 101,32 \times \frac{1 + \alpha t}{\rho_0} (m/s)^2,$$

где

- t — температура газа,
- ρ_0 — плотность при 0°C ,
- α — температурный коэффициент
- κ — отношение теплоемкостей $\frac{c_p}{c_v}$ газа.

Для двух газов, в нашем случае газовой смеси (ρ_1) и воздуха (ρ_2), имеет место следующее соотношение:

$$\frac{u_1^2}{u_2^2} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2} \cdot \frac{\rho_{0,1}}{\rho_{0,2}}$$

¹) Как выяснилось при рассмотрении патентной заявки, уже в 1880 г. Forbes и в 1883 г. E. Hardy разработали этот способ для качественного определения гремучего газа в горном деле, а Jahoda в 1899 г. [S.-Ber. Acad. Wien (IIa) 803 (1899)] предложил его же для исследования дымового и светильного газа; несмотря на это, в журнале „Glückauf“ за 1913 г. этот способ квалифицирован, как совершенно непригодный для практического применения, после чего он был предан забвению. Независимо от только что описанных конструкций, F. Haber и K. Leiser использовали тот же принцип для новой конструкции сигнала гремучего газа, который качественно указывал на присутствие гремучего газа и был снабжен ручным управлением [См. Ch. Ztg. 37, 1329 (1913)].

² См. Н., Helmholtz, Lehre von den Tonempfindungen, Braunschweig (Vieweg), стр. 253 и сл. (1913).

³ См., например, F. Kohlrausch, Prakt. Physik, Leipzig u. Berlin (Teubner) стр. 227 (1930).

или, если $t = t_2$

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{n_2}{n_1} \left(\frac{u_1}{u_2} \right)^2.$$

Если оба газа имеют равное число атомов, то

$$n_2 = n_1 \text{ и } \frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \left(\frac{u_1}{u_2} \right)^2.$$

Скорость звука u может быть определена из уравнения $u_1 = n_1 \lambda_1$ по частоте колебаний n_1 и длине волны λ_1 тона, испускаемого закрытой трубкой духового инструмента, действующей длины l_1 , при продувании газа 1, при чем в первом приближении¹ можно принять $\lambda_1 = 4l_1$. Таким способом получают для второй продуваемой газами 1 и 2 закрытой трубки длиной l_1 или соответственно, l_2

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \left(\frac{n_1 l_1}{n_2 l_2} \right)^2$$

или, при $l_1 = l_2$

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2.$$

Тогда число биений между обеими трубками в секунду

$$v = n_1 - n_2,$$

что дает:

$$\sqrt{\frac{\varrho_1}{\varrho_2}} = \frac{n_2 + v}{n_2} \text{ или } v = n_2 \left(\sqrt{\frac{\varrho_1}{\varrho_2}} - 1 \right).$$

Для малых разностей плотностей обоих газов можно считать приближенно, при $\varrho_2 = 1$ (воздух) и $\bar{\varrho}_1 = 1 + \Delta\varrho$

$$\sqrt{\bar{\varrho}_1} = 1 + \frac{\Delta\varrho}{2} u,$$

откуда

$$v = n_2 \frac{\Delta\varrho}{2}.$$

Из уравнения видно, что чувствительность способа вырастает, в первом приближении, пропорционально применяемой частоте колебаний.

Пример. Требуется определить по способу биений содержание водорода в CO, полученном по способу Линде-Франк-Каро. С $\varrho_1 = 0,967$ для чистой CO получают при $n_2 = 1000$ (примерно тон c_3) в воздушной трубке при одинаковой длине воздушной и газовой трубки с $\Delta\varrho = 0,033$ и $v_0 = 1000 \cdot 0,0165 = 16,5$ биений в секунду. При 1% водорода в CO, $\varrho_1 = 0,958$, $\Delta\varrho = 0,042$, следовательно, $v_1 = 1000 \cdot 0,021 = 21$ биение в секунду.

Как дальше будет указано, частоты от 10 герц и выше можно передавать на технические язычковые частотомеры, при чем частоты увеличиваются через 0,5 герца в секунду; поэтому в нашем примере можно установить еще содержание водорода с точностью до 0,1%, так как на 0,1% при-

¹ Так как на практике градуируют сухим воздухом, поправки здесь не требуется. Подробности о поправках см. H. Helmholtz, Lehre von den Tonempfindungen, стр. 158.

бавления водорода приходится, примерно, 0,5 биения. Если взять $n_2 = 2000$ или 3000, то чувствительность удваивается или утраивается. Сравнение с табл. 3 § 6 показывает, что уже при $n_2 = 2000$ превышает чувствительность самописца „BASF“. Заметим кстати, что острота установки частотных язычков растет с частотой, поэтому целесообразно установить большую частоту биений, например, 50 периодов, путем укорачивания газовой трубки. Если дело идет об анализе газовых смесей, плотность которых значительно отличается от 1, то необходимо, в зависимости от того, $<$ или $>$ 1 значение ρ_1 , удлинять или укорачивать газовую трубку до тех пор, пока частота биений не окажется в желаемом диапазоне, так как, в противном случае, могут возникнуть биения слишком высоких частот. Теперь нам стали ясны количественные основы вполне автоматической указывающей установки.

При втором, ранее в принципе изложенном способе, не прибегают к автоматическим, оптическим указаниям частоты биений, а просто сначала принимают на слух биения, которые устанавливают, для желаемого нормального состава газовой смеси, на определенную частоту, например, 1 биение в секунду, изменяя длину газовой трубки. После небольшого упражнения, удастся по установленной на слух частоте судить об изменениях в составе газовой смеси и сейчас же проверить результат предпринятой сменным мастером регулировки. Если кроме того желательно иметь и количественный анализ, то необходимо лишь до тех пор изменять при помощи движка, снабженного микрометрическим винтом и делениями, длину газовой трубки, пока, снова не будет достигнута установленная частота биений (в данном случае — $1/s$) и произвести отсчет. По эмпирически составленной градуировочной таблице можно тогда получить результат анализа в процентах.¹

γ) Пример.

Приводимый здесь пример представляет собой крайний случай, который показывает, каких пределов чувствительности можно достигнуть, пользуясь этим способом. Пусть требуется определить в азотной установке по Линде (Linde) нарастание содержания кислорода с 0 до 1%. При длине трубки в 100 мм получится основной тон $n_2 = 800$. Чтобы получить утроенную чувствительность по биениям, получают при несколько повышенном давлении (40 мм вод. ст.) третий обертоны $n_2 = 2400$.

При $n_2 = 2400$, $\nu = n_2 \frac{\Delta \rho}{2}$ (стр. 44) и $\Delta l = - \frac{\Delta \rho}{2\rho} l$, получаем:

	ρ	$\Delta \rho$	ν	Δl
с чистым N_2 . . .	0,9721	0,0279	33,5	1,40 мм
с $N_2 + 1\% O_2$. .	0,9735	0,0265	31,8	1,32 мм

Отсюда следует, что при прибавлении 1% O_2 получается разница в 1,7 биений в секунду, которую еще легко можно установить, или же, что приходится предпринять передвижение задвижки на 0,08 мм, чтобы

¹ В соответствии с расчетом на стр. 44, для изменения длины получается формула:

$$\Delta l_1 = - \frac{\Delta \rho}{2\rho} l_1.$$

вернуться к той же частоте биений, что и при чистом азоте. Если задвижку снабдить микрометрическим винтом с шагом в 0,5 мм и барабаном диаметром в 30 мм со 100 делениями, то при 1% приращения O_2 получится поворот на 1,6 деления, следовательно, можно еще четко обнаружить 0,5%, так как соответствующую разницу в частоте биений в 0,35 биения в секунду можно очень точно установить помощью часов.

д) Источники ошибок

Предпосылкой для достижения такой крайней степени точности служит невозможно лучшее выравнивание температуры газовой и воздушной трубок, т. е. в приведенном примере, в котором улавливаются изменения плотности до 0,7‰ (при 0,5% O_2), необходимо поддерживать равенство температур обеих трубок с точностью, не меньшей 0,1°С. Это достигается без труда помещением трубок вместе с уравнительными змеевиками в общий термостат. Но подаваемые на обе трубки давления также должны быть точно одинаковыми, чтобы избежать ошибок. Так как при применении жидкостных предохранителей каждый газовый пузырек воспринимается на слух, как изменение частоты биений,¹ то для данной цели этот способ регулирования давления оказывается совершенно непригодным, и его приходится заменить периодическим вдуванием в трубки газов из соответствующим образом нагруженных газометров, при чем наполнение и опорожнение последних должно производиться автоматически. Теперь переходим к описанию технического выполнения измерительного и сигнального прибора, названного акустическим анализатором.

§ 11. Техническое выполнение акустического анализатора

На рис. 28 изображен разрез в масштабе 1:5 технического выполнения автоматического акустического анализатора в том виде, в каком он практически применялся для сигнального анализа при синтезе аммиака по Бош-Габберу смеси N_2-H_2 .² В нем не указаны водяные предохранители перед газометром и электрические провода и рэле для трехходовых вентилях, микрофон и громкоговорителя, а также электрическое устройство для автоматического указания результатов анализа помощью язычковых частотомеров, которое вынесено в особую схему (рис. 30 на стр. 48).

Газовая смесь или сжатый воздух поступают через трехходовые вентили H_1 и H_2 и трубки R_1 и R_2 в газометры G_1 и G_2 , первый из которых, в соответствии с большей скоростью истечения более легкой смеси N_2-H_2 (от 60 до 80% H_2), имеет сечение на 70% больше воздушного. Когда оба газометра наполнены, дужки N_1 и N_2 замыкают контакты K_1 и K_2 , вследствие чего золотники в H_1 и H_2 перекрывают входы из газометров и освобождают выход газовой смеси и воздуха через уравнительные змеевики S_1 и S_2 к органам трубок P_1 и P_2 . Газовая смесь и воздух частично выходят мимо язычков органа, частично через внутренность трубок и имеющиеся в задвижках отверстия B_1 и B_2 и L_1 и L_2 в предохранительные

¹ Помеха, к которой особенно чувствительно даже совершенно не музыкальное ухо.

² С апреля до конца 1913 г. Такие же приборы применялись до 1916 г. и в других неорганических производствах, например, в установке Линде и на одной установке по изготовлению фосгена.

цилиндры C_1 и C_2 и перед микрофонами M_1 и M_2 (см. разрез по $a-b$), выходят наружу. Микрофоны включены последовательно с телефоном громкоговорителя L и присоединяются при помощи контактов K_3 и K_2 одновременно с катушками вентиля, к 12-вольтовому аккумулятору. Через

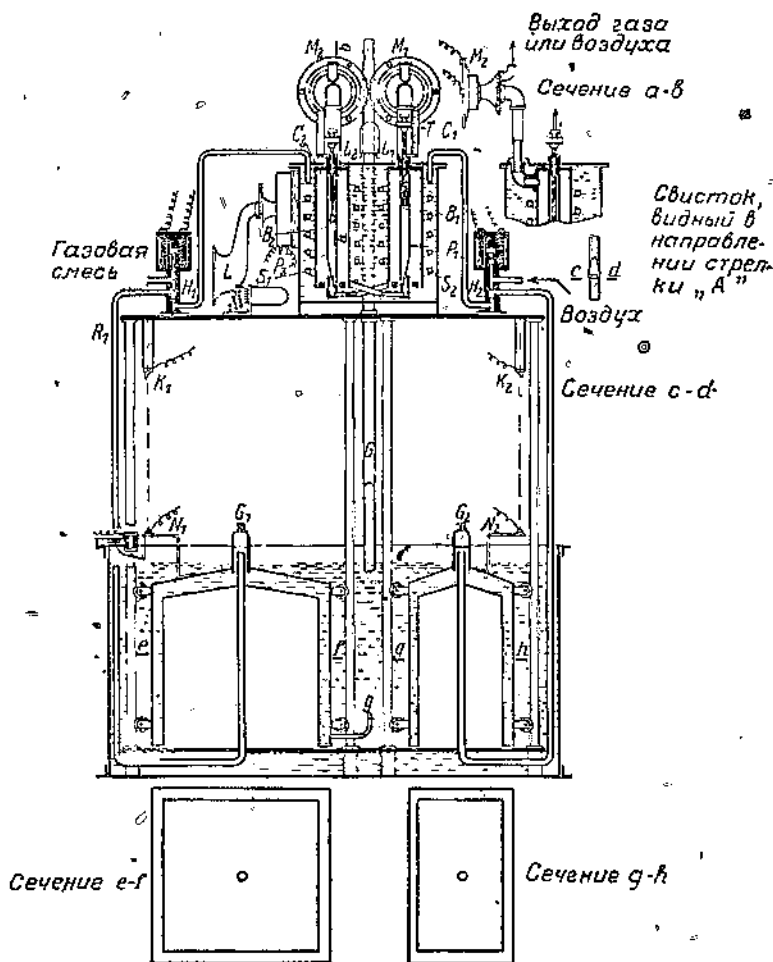


Рис. 28. Автоматический трубчатый анализатор с сигнальным и измерительным устройством (BASF).

несколько секунд после включения устанавливается равновесие истечения, а биения в громкоговорителе становятся настолько громкими, что их слышно рядом с работающими машинами. На барабане T можно установить желаемый ритм биений и по передвижению задвижки, с помощью градуировочной таблицы, производить анализ. Давление дутья в зависимости от цели, составляет от 10 до 40 мм вод. ст., время дутья—от 1 до 2 минут. В месте g лишняя газовая смесь, при наполненном колоколе G_1 , может по трубке G

удаляться через крышку. В качестве микрофонов применялись подходящие к установленному громкоговорителю Сименса (1913 года) мембранные капсюли сильного тока, потребляющие 0,7—0,8 амп.

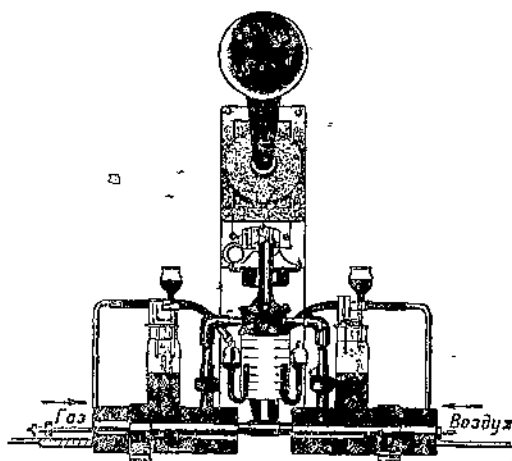


Рис. 29. Трубчатый анализатор с сигнальным рупором, без газометра (внешний вид).

На рис. 29 изображен акустический газоанализатор для более грубых измерений без газометра для дутья; в этой конструкции отсутствует также приспособление для выравнивания температуры и применен общий микрофон с общим выводом газа и воздуха.

На рис. 30 изображена схема включения электрических приборов автоматического указателя с язычковым частотомером, описанного ранее; так как обозначения на этом рисунке аналогичны обозначениям на рис. 27, то схема понятна и без объяснений. К сказанному

необходимо добавить лишь следующее: громкоговоритель может быть присоединен и к первичной обмотке трансформатора или может замыкаться накоротко после того, как частотомер даст правильное показание вследствие правильной установки задвижки. Трансформатор рассчитан на 1—2 W, 12 V и от 20 до 180 герц в первичной обмотке, при чем сечение железного сердечника должно быть взято достаточно большим, чтобы не происходило сильного насыщения его при прохождении постоянной составляющей микрофонного тока (достаточен обычный звонковый трансформатор). Для блокировки акустической частоты (по выбору—от 500 до 3000 герц), которая не трансформируется на частотомер, параллельно первичной обмотке трансформатора включается телефонный конденсатор от 2 до 4 μF , благодаря чему значительно повышается громкость передачи. В качестве частотомера пригоден любой язычковый прибор [системы Фрам (Fram)] с малым собственным потреблением, например, изделия Сименса и Гальске для 65 V с язычками от 10 до 40 герц, который начинает работать достаточно четко уже при потреблении

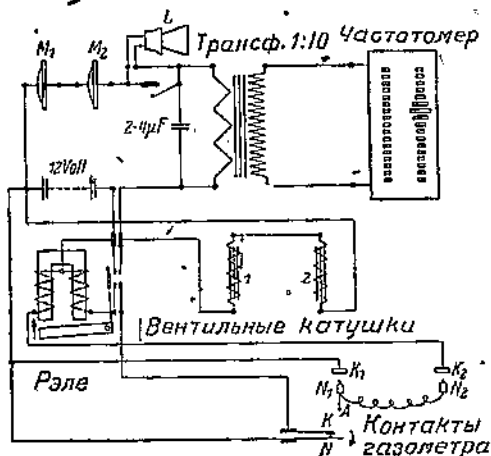


Рис. 30. Электрическая схема к автоматическому трубчатому анализатору с частотомером и громкоговорителем.

В качестве частотомера пригоден любой язычковый прибор [системы Фрам (Fram)] с малым собственным потреблением, например, изделия Сименса и Гальске для 65 V с язычками от 10 до 40 герц, который начинает работать достаточно четко уже при потреблении

нескольких десятых ватта, если в цепи микрофона амплитуда тока достигает 0,3—0,6 А, а колебания тока биений — 0,05—0,1 А, при чем вторичная обмотка трансформатора должна быть согласована с частотомером (несколько тысяч витков — коэффициент трансформации 1:10). Рэле — нормальное с выдержкой времени, как и для самописца BASF, включающее одновременно обе параллельно соединенные цепи (одну для дутьевых вентилей H_1 и H_2 и одну для цепи микрофона).

О применении этого акустического способа для регистрации и предельной сигнализации при помощи язычков частотомеров — см. упомянутое выше патентное описание. В остальном акустический способ не разработан для регистрации на производстве, так как последняя значительно проще осуществляется помощью описанных ранее способов, основанных на законе Бунзена.

3. Измерение вязкости

§ 12. Общие основы

Регистрация вязкости в качестве замены химического анализа практически возможна лишь при газах; в качестве заводского контрольного способа для жидкостей,¹ насколько нам известно, он не применялся, повидимому, вследствие значительной зависимости коэффициента вязкости жидкостей от температуры. Эта зависимость значительна и для газов, при чем она столь различна для различных газов,² что измерение вязкости, в качестве замены химического анализа газов, должно применяться с осторожностью. Кроме неприятной температурной зависимости, при измерении вязкости газовых смесей необходимо учитывать, что, в большинстве случаев, здесь не имеет места линейное правило смещения, как при плотностях; вместо него чаще всего замечается определяемая лишь чисто эмпирически нелинейная зависимость между составом смеси или процентным содержанием и коэффициентом вязкости, которая, в особых случаях, при бинарных смесях, дает между 0 и 100% содержания одной из составных частей максимум, — таким образом результат измерения может оказаться двузначным. На рис. 31 (см. стр. 50) сопоставлено несколько примеров вязкости газовых смесей, которые подтверждают сказанное. Кривые c и d ($H_2 + CO_2$ и $H_2 + NH_3$) являются примерами кривых с максимумом. Это обстоятельство вынуждает каждый раз эмпирически исследовать отдельные случаи и, в особенности, убеждаться в том, что не имеет места двузначность, как у кривой d . Кривая e показывает, что водяные пары сильно снижают вязкость, так что и их присутствие необходимо учитывать.³ Если теперь задаться вопросом, почему же все-таки применяется измерение вязкости в качестве замены химического анализа, то можно ответить следующее: во-первых, вязкость обладает очень

¹ Известные под названием вискозиметров приборы для наших целей непригодны, так как они не применяются в качестве замены химического анализа.

² По Сезерленду (W. Sutherland) η растет пропорционально $\frac{T^{3/2}}{T+C}$, где C — численная постоянная, например, $C_{N_2} = 110$; $C_{H_2} = 75$; $C_{CO_2} = 270$; $C_{\text{вод. паров}} = 581$.

³ Дальнейшие примеры и интересные теоретические выкладки о вязкости газовых смесей приведены у Юнга и Шмика (G. Jung u. H. Schmick), Z. physikal. Ch. (B) 7, 130 (1930).

ценным иногда свойством малой чувствительности к изменению отношения количеств двух газов, сумма которых определяется в многокомпонентной смеси. Так, например, в каменноугольном газе можно по изменению вязкости определять содержание инертной части ($N_2 + CO_2$) с достаточной для некоторых технических надобностей точностью, так как вязкость обоих последних газов относительно воздуха меняется лишь на 10% от их среднего значения 0,88, а для горючих составных частей (H_2 , CH_4 и тяжелые углеводороды) это изменение составляет те же 10% при среднем значении 0,55, в то время, как плотности и другие физические свойства отдельных газов колеблются значительно больше. Далее, вязкость можно удобно использовать совместно с плотностью для получения комбинированного измерения при таких анализах с диафрагмами при постоянном общем падении давления, при которых изменения давления в отдельности не дали бы никакого измеримого эффекта. Этот последний способ мы рассмотрим совместно с другими комбинированными способами.

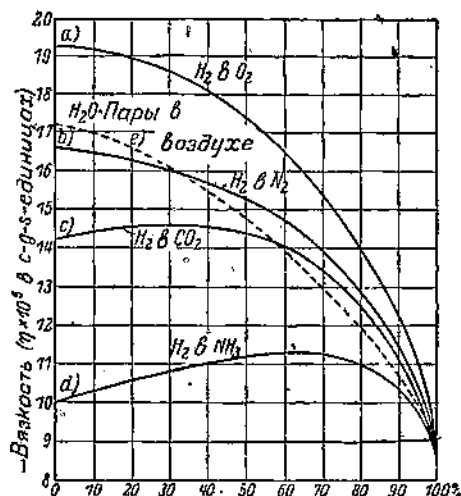


Рис. 31. Вязкость газовых смесей и смеси воздух-водяные пары по Ландольту и Бернштейну (а — д измерено при 0° С, е при 100—200° С, приведено к 0°).

чическое распределение скоростей по сечению капилляра. Этот закон, которому подчинены жидкости и газы, гласит:

$$\frac{v}{l} = \frac{F^2}{\eta 8\pi l} P,$$

при чем $\frac{v}{l} = \frac{cm^3}{сек}$ отнесено к среднему значению давления на концах капилляра, F — сечение в cm^2 , l — длина капилляра в cm , p — разность давлений на концах капилляра в $дин/cm^2$ и η — коэффициент вязкости, размерность которого определяется из уравнения Пуазейля, как $cm^{-1} \cdot г \cdot сек^{-1}$. Непременное условие применимости этого закона ламинарного движения — работа давления должна расходоваться исключительно на преодоление трения элементарных струек, движущихся параллельно оси капилляра. Это условие соблюдается в том случае, если при определенном сечении и длине капилляра скорость истечения не переступает известной границы. Не входя в подробное рассмотрение этих условий,² заметим лишь, что для целей

¹ См. Kohlrausch, Prakt. Phys., 16 изд. (1930), стр. 249 (жидкости) и 254 (газы).

² Подробности, см. Kohlrausch, цит. выше, стр. 250.

технического анализа, дающего обычно относительные результаты, соблюдение этих условий не столь важно, поскольку почти при всех физико-химических способах анализа¹ градуировка производится эмпирически и результаты этой градуировки автоматически включаются, наряду с нелинейной зависимостью между соотношением частей смеси и вязкостью, в возможные небольшие отклонения от закона Пуазейля. Для точного определения вязкости газов рекомендуется установка Траутца и Вейцеля,² которой пользовались в своей новейшей работе Юнг и Шмик.³

§ 13. Технические вискозигرافы для газовых смесей

Приборы для регистрации вязкости газовых смесей, долженствующие заменить химические анализаторы, еще не получили широкого распространения. В продаже существует прибор „Унион“, изготавливаемый фирмой „Унион“ (Union-Apparatebau-Gesellschaft, Karlsruhe), * конструкция О. Доммера (O. Dommert) и непроданный прибор работает на заводе I. G. [конструкции Лерера (E. Lehrer) и автора].

а) Вискозиграф „Унион“.

Этот прибор применяется для регистрации так называемого инертного газа в каменноугольном газе. Закон Пуазейля используется здесь, и при том в недостаточно явном виде, постольку, поскольку измерение разностей давлений происходит у капилляра при переменном вместе с η количеством газа v , а последнее, согласно уравнению Пуазейля, колеблется в зависимости от колебаний барометрического давления, в то время, как колебания температуры компенсируются. На рис. 32 дано схематическое изображение прибора. Из трубопровода каменноугольный газ поступает через кран a мимо отводной трубки b , обеспечивающей достаточно быстрое обновление газа, через фильтр e к капилляру f , в который он должен поступать под давлением наружной атмосферы. Присоединенный к другому концу капилляра водокапельный насос непрерывно просасывает газ сквозь капилляр; вода, находящаяся в резервуаре d , вытекает через три отверстия диаметром $2\frac{1}{2}$ мм, просверленных в стенке трубки l , и захватывает пузырьки газа, которые выбрасываются в атмосферу через конец этой трубки, имеющей диаметр 10 мм. Количество засасываемого газа и, вместе с тем, длина засасываемых отдельными каплями воды пузырьков газа зависит, в первую очередь, от вязкости газа. Определенному секунднему объему газа соответствует определенная длина пузырьков газа и, вместе с тем, определенное количество „водяных поршней“ в спускной трубе, а этому последнему

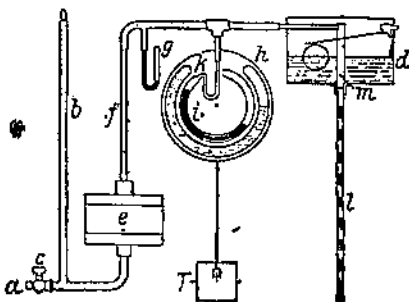


Рис. 32. Схема регистратора вязкости (Унион).

¹ Мы считаем само собой понятным, что приборостроитель отдает себе отчет в границах погрешностей и старается удовлетворить закону в той мере, в какой это окажется возможным при применении простых технических приспособлений.

² M. Trautz u. W. Weizel, Ann. Physik, 78, 31 (1925).

³ G. Jung u. H. Schmick, см. прим. 3 к стр. 49.

количеству — определенная „тяга“ (разрежение) за капилляром. Последняя записывается на барабане T ртутным кольцевым манометром h (кольцевые весы, как и у денсиграфа „Унион“), при чем ртутный манометр служит контрольным. Чтобы компенсировать влияние температуры, на кольцевых весах укреплен круговой термометр k , наполнение которого, при понижении или повышении температуры, передвигает центр тяжести кольца вправо или влево настолько же, насколько изменение температуры произвело бы то же действие, вследствие своего влияния на вязкость, в обратном смысле. Кольцевой термометр, как и отклонения самопишущего манометра, могут быть установлены и отградуированы лишь при среднем значении для определенной анализируемой смеси. Деления примерно пропорциональны измеряемой вязкости, при чем шкалу можно также разделить эмпирически в процентах инертной составной части, учитывая среднее значение мало колеблющегося содержания CO . Нужно считать, что влияние других источников ошибок, влияющих на величину разрежения, как-то: влияние коэффициента расширения на капилляр, плотностей газов и переменной температуры воды на всасывание насоса, не превосходит установленной для данного применения (анализ инертной составляющей) значительной величины погрешности в $\pm 10\%$ (см. стр. 50). Дальнейшим источником ошибок в этом приборе является уже упомянутая ранее зависимость от барометрического давления, которая колеблется в пределах $\pm 3\%$ (по нашим подсчетам до $\pm 10\%$ в отдельных случаях); поэтому значение прибора заключается не в его высокой точности, а в возможности простейшим путем определять содержание инертной составляющей в каменноугольном газе, чтобы иметь возможность снижать его до технически допустимой нормы. Чем меньше компонентов в газовой смеси, тем уже границы ошибок, при чем нижней границей, все же, приходится считать $\pm 3\%$, так как влияние барометрического давления не устранено, поскольку измеряется разность, а не отношение двух вязкостей.

β) Вискозиграф I. G.¹

В противоположность прибору „Унион“, который для определения вязкости использует лишь газовую смесь, посредством которой и производится регистрация вязкости при любом существующем давлении, вискозиграф I. G. использует воздух в качестве контрольного газа, давая, таким образом, отношение вязкостей η газа: η воздуха, независимое от состояния газов, точно так же, как в газовом денсиграфе I. G. (и, несколько иным путем, в денсиграфе BASF и органном анализаторе BASF). Таким образом, диаграмму можно градуировать на отношения $\eta_{\text{газ}} : \eta_{\text{возд.}}$ или на абсолютные значения $\eta_{\text{газ}}$, отнесенные к желаемому нормальному состоянию.

Принцип измерения и конструкция подобны газовому денсиграфу I. G. (см. стр. 32), с одним лишь принципиальным различием, состоящим в том, что вместо дроссельных шайб в систему включены стеклянные капилляры и, вместо закона истечения, используется закон Пуазейля. По последнему закону (стр. 50) относительная вязкость газовой смеси 1, отнесенная к контрольному газу 2 (воздух),

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left(\frac{F_1}{F_2} \right)^2 \frac{p_1}{p_2},$$

¹ По Лереру (E. Lehrer) и автору.

если длины обоих капилляров одинаковы. Для регистрации применяется описанный ранее при денсиграфе I. G. способ, при чем для определения газовой смеси, фактическая, большей частью не линейная зависимость между анализом и вязкостью, исправляется приданием соответствующих очертаний направляющей линейке. Так как прибор внешне почти не отличается от денсиграфа I. G., мы здесь не приводим его схемы и изображения, а отсылаем читателя к рис. 19—21. Преимущества его те же, что и денсиграфа I. G. Если пользоваться денсиграфом I. G. при давлении в 100 мм вод. ст. и капиллярами¹ диаметром 1 мм и длиной 300 мм, то при пределах измерений от 0 до 30% N_2 в H_2 получается отклонение в 120 мм, т. е. 4 мм на каждый %, если соответствующим профилированием направляющей линейки показаниям придан линейный характер. При соответствующем подборе размеров, можно использовать прибор и для измерения вязкости жидкостей, при чем он особенно пригоден, в этом выполнении, для сравнительных измерений при различных температурах, если его снабдить соответствующим термостатом для обеих жидкостей.

4. Комбинированное измерение плотности и вязкости

§ 14. Принцип и чувствительность методов

Как правило, при изменении состава газовой смеси, изменяется как плотность, так и вязкость ее. Изменение каждой из этих величин, при истечении газовой смеси при постоянном объеме в единицу времени сквозь соответствующим образом расположенные диафрагмы, каждое в отдельности, вызывает изменения сопротивления истечению, которые могут непрерывно регистрироваться по закономерному связанному с ними падению давления в дроссельной диафрагме. Основанные на этом принципе способы измерений и их основы достаточно подробно изложены в §§ 5—8 для плотности и в §§ 12—13 для вязкости. На стр. 50 уже указано, что комбинированием обоих способов, посредством простых приспособлений, можно получить пригодный для целей анализа газовых смесей манометрический эффект. Принцип этих комбинаций заключается в следующем: исследуемую газовую смесь просасывают при постоянной потере напора² последовательно через отзывающийся, главным образом, на изменение вязкости, продолговатый цилиндрический дроссель (капилляр) и, затем, через отзывающийся, главным образом, на изменение плотности, короткий дроссель (диафрагму, насадку) (см. рис. 33 на стр. 54), тогда в пространстве между обоими дросселями устанавливается давление, зависящее от состава смеси. Регистрируется разность между этим давлением и давлением неизменной смеси (воздуха), просасываемой через систему с той же общей потерей напора. Учитывая все ранее изложенное, получаем для расчета комбинационного эффекта, т. е. регистрируемой разности давлений при помощи изображенной на рис. 33 установки, следующие условия:

¹ При этих размерах отклонение от закона Пуазейля вследствие возникновения турбулентного движения (см. Kohn-Grausch лит. выше) достигает 4% для отдельного капилляра. Эта, сама по себе, незначительная ошибка практически отпадает при измерении отношений.

² Это технически значительно легче осуществимо, чем поток с постоянным количеством в единицу времени, применяемый при измерении плотности и вязкости.

При малой общей разности давлений $B - P = 2p_1$ (при анализаторе дымовых газов „Унион“¹ = 1000 мм вод. ст.) для расхода газа с каждой стороны дроссельной системы (V_L —для воздуха, V_G —для испытуемой газовой смеси) приближенно пригодны² уравнения, приведенные на стр. 50 и 29. Согласно последним, если обозначить через F_k и F_d одинаковые сечения обоих капилляров или, соответственно, дросселей и через c —коэффициент истечения для обоих дросселей, то для дроссельной системы справа:

$$V_L = \frac{F_k^2 \cdot p_1}{\eta_1 \cdot 8\pi l} = c \cdot \frac{F_d \sqrt{p_1}}{V_{q_1}} \quad (1)$$

—слева:

$$V_G = \frac{F_k^2 \cdot (p_1 - p)}{\eta_2 \cdot 8\pi l} = c \cdot \frac{F_d \sqrt{p_1 + p}}{V_{q_2}} \quad (2)$$

При этом было принято, что сечение и длина капилляров подобраны так, что потеря напора одинакова для капилляра и дросселя,

т. е. $p_1 = \frac{1}{2} (B - P)$. Деля 1 на 2, получаем:

$$\frac{p_1 - p}{V_{p_1 + p}} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \sqrt{\frac{q_1}{q_2}} \sqrt{p_1}$$

или, полагая

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} \cdot \sqrt{\frac{q_1}{q_2}} = \alpha,$$

$$p_1 - p = \alpha \sqrt{p_1 (p_1 + p)},$$

или

$$p = \frac{p_1}{2} (2 + \alpha^2 - \alpha \sqrt{8 + \alpha^2}).$$

По этой формуле получаем, например, для H_2 , CO , O_2 , CO_2 , NH_3 , SO_2 при $\eta_1 = 1,90 \cdot 10^{-4}$ и $q_1 = 1,206 \cdot 10^{-3}$ для воздуха, следующие значения:

Таблица 4

Чувствительность газоанализатора „Унион“ по сравнению с денсиметрами

	Воздух	H_2	CO	O_2	CO_2	NH_3	SO_2
$\eta \cdot 10^4$	1,90	0,93	1,84	2,09	1,60	1,08	1,88
$q \cdot 10^3$	1,206	0,084	1,167	1,331	1,842	0,718	2,728
$\frac{p}{2p_1}$	0	-0,211	+0,005	-0,026	+0,120	+0,097	+0,212
$\frac{p_d}{2p_1}$	0	+0,933	+0,032	-0,104	-0,527	+0,405	-1,262
$\frac{p_g}{2p_1}$	0	+0,51	+0,032	-0,1	+0,158	+0,431	+0,274

¹ Описание см. § 15.

² При более точных расчетах и при больших разностях давлений необходимо пользоваться точными уравнениями движения газов.

Если бы, например, в нашем распоряжении было давление $2p_1 = 1000$ мм вод. ст., как в анализаторе Унион, то по таблице мы получили бы следующие разности давлений (p) в мм вод. ст.: воздух 0 мм, H_2 — 211 мм, CO + 5 мм, O_2 — 26 мм, CO_2 + 120 мм, NH_3 + 97 мм, SO_2 + 212 мм.

Для сравнения достигаемой в данном случае чувствительности с определяемой по плотности (p_d) или вязкости (p_v) вычислены соответствующие значения по данным стр. 50 и для той же общей потери напора — для воздуха $2p_1 = 1000$ мм и внесены в две последние строки таблицы. Эти данные показывают зависимость комбинационного эффекта от значений ρ и η и отношение последнего к плотности и вязкости. Во всех случаях он меньше отдельных эффектов при той же общей потере напора. При смешениях необходимо учитывать уже рассмотренные при вискозиметрических методах отклонения от правила смешения,¹ т. е. производить градуировку эмпирически. Далее, из формул следует, что должна существовать зависимость от температуры, так как в общем случае температурные коэффициенты η_1 и η_2 не равны. Данные о точности, чувствительности и т. п. для этого метода — те же, что и для регистрации вязкости.

§ 15. Техническое выполнение способа

Техническое выполнение газоанализатора Унион системы Доммера (O. Dopfner) для дымовых газов, газовых смесей и паро-газовых смесей (бензола, бензина, эфира и т. п. с воздухом) схемотехнически изображено на рис. 34, а на рис. 35 дан внешний вид прибора. Безусловно необходимы тщательно продуманные песочные фильтры. Относительно дальнейших технических подробностей можно обратиться к описанию вискозиграфа той же фирмы (стр. 51), в котором имеются принципиально одинаковые приспособления для засасывания газов (водокапельный насос) и для измерения разностей давлений (кольцевые весы). В рассматриваемом здесь приборе, с кольцевыми весами связано еще дополнительное весовое кольцо, служащее для компенсации влияния на показания прибора колебаний давления у входа смеси в капилляр. Для этой цели один конец этого весового кольца присоединен к месту входа газовой смеси, а поперечное сечение кольца подобрано так, чтобы вращающий момент от изменения давления действовал в направлении, противоположном действию вращающего момента от погрешности на самопишущем кольце, и был ему равен; таким образом достигается неподвижность системы.

Прибор работает весьма удовлетворительно при регулярном надзоре за чувствительными капиллярами (длиной около 10 мм и диаметром 0,9 мм) и соплами (около 0,7 мм диаметром), в особенности, в качестве быстроходного указателя относительных значений при переработке хоть сколько-нибудь чистых многокомпонентных смесей, так как он быстро автоматически указывает на результат каждого мероприятия регулировочного характера, предпринятого с газовой смесью. Но, даже при наличии наилучших фильтров, это нужно с осторожностью применять при содержащих пыль газах (например, дымовых). Несмотря на малую чувствительность, комби-

¹ При регистрации CO_2 в дымовых газах зависимость комбинационного эффекта от содержания CO_2 протекает практически линейно.

нация плотность—вязкость, если пренебречь трудностями, связанными с определением вязкости (зависимость от температуры, отступления от правила смешения), имеет перед денсиметрами и вискозиметрами преимущество более легкой осуществимости с помощью постоянной потери напора.

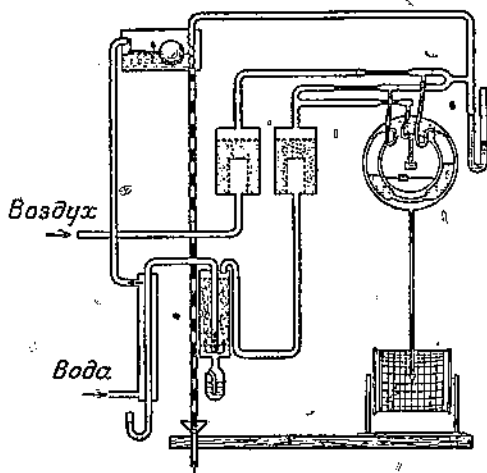


Рис. 34. Схема регистратора дымовых газов (Унион).

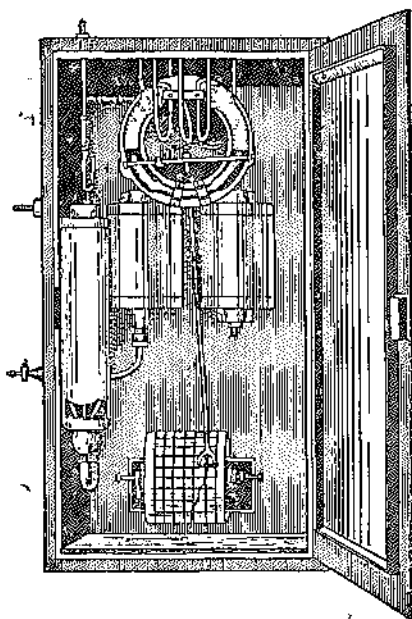


Рис. 35. Регистратор дымовых газов фирмы Унион (внешний вид).

5. Измерение диффузионного эффекта на пористой перегородке

§ 16. Основы и принципы способа

Использование изменения давления, связанного с диффузией газов или газовых смесей сквозь пористую перегородку, ограниченную с другой стороны воздухом, представляет собой очень простой в аппаратурном отношении газоаналитический способ, особенно пригодный для быстрого анализа случайных проб. Этот эффект использован фирмой „Вулкан“ при конструировании „газоуказателя системы Северин“, служащего для быстрого обнаружения взрывчатых и ядовитых смесей газов с воздухом (анализ рудничного газа), паров в отходящем воздухе регенераторных установок и для медицинских газовых анализов (дыхание).

Общезвестен демонстрационный опыт с пористым глиняным цилиндром, внутренность которого, наполненная водородом, сообщается с ртутным манометром (снаружи цилиндр окружен воздухом). Если закрыть доступ водорода, то манометр покажет известное понижение давления внутри цилиндра, постепенно выравнивающееся. Причина этого явления заключается, как известно, в различии скоростей диффузии водорода и воздуха сквозь пористую перегородку (в данном случае—глиняную, в указателе „Вулкан“—

бумажную). Этот эффект мог быть с успехом использован в приборе Северина (Sewerin) для анализа газовых смесей потому, что между скоростью диффузии и другими более изученными физическими постоянными составных частей испытуемой смеси обычно существует однозначная зависимость. Эта связь определяется законом Грэхема (Graham),¹ который гласит, что скорость диффузии газа пропорциональна давлению и обратно пропорциональна корню квадратному из его плотности. Опытные данные и теоретические расчеты² привели к выводу, что, кроме того, существует еще зависимость от коэффициента внутреннего трения η и отношения удельных теплоемкостей $\kappa = C_p : C_v$. На основании этого факта, а также вследствие зависимости коэффициента внутреннего трения η от температуры, выводится заключение, что вычисление скорости диффузии газовых смесей на основании соответствующих скоростей для компонентов, по правилу смешения является недостаточно точным, что, в свою очередь, принуждает к эмпирической градуировке и к внесению поправок на температуру.³ Эмпирическая градуировка диффузионного прибора необходима еще и по следующей причине: благодаря сложности явления диффузии, усложняющейся еще наступающим при прохождении сквозь перегородку разделением⁴ газовой смеси и благодаря очень слабому теоретическому обоснованию явлений, до сих пор не удалось выявить математическую зависимость между измеряемым изменением давления и упомянутыми выше физическими постоянными. Но для нашей цели достаточно знать, от каких физических постоянных зависит величина изменения давления, чтобы для каждой определенной газовой смеси решить, имеет ли место однозначная закономерная зависимость. Например, определение СО в смеси, содержащей также переменные количества азота, помощью диффузии невозможно, так как плотность обоих газов одинакова.

Для предусмотренных фабрикантом видов анализа достаточно поэтому, как это, между прочим, подтвердили официальные и промышленные испытания, пользоваться лишь законом Грэхема и вводить температурные поправки из прилагаемых к прибору таблиц. При научных работах и более точных технических исследованиях необходимо, однако, принимать во внимание все сказанное ранее.

§ 17. Выполнение способа и пользование прибором

Газоуказатель Вулкан (см. схематический рис. 36) приспособлен лишь для ручного обслуживания; существенными частями его являются две

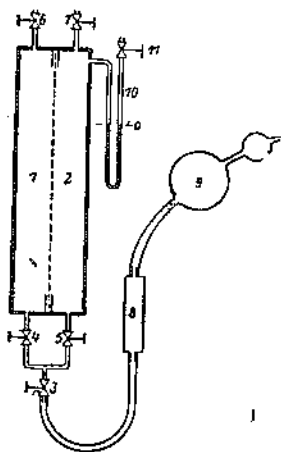


Рис. 36. Схема указателя горючих газов.

¹ Литературу см. Хвольсон, Курс физики т. I.

² F. Dollan, Phil. Mag. (5) 49, 423 (1900).

³ Скорость диффузии пропорциональна квадрату абсолютной температуры; см. Winkelmann, Handb. d. Phys., т. I, стр. 1416.

⁴ См. Хвольсон, цит. выше и Z. angew. Ch. 36, 44 (1923).

камеры 1 и 2, отделенные друг от друга пористой перегородкой (листом бумаги). Сначала промывают камеры через входные краны 3, 4, 5 и выходные 6 и 7 высушенным чистым воздухом, запасенным в другом месте в бутылку под давлением. По закрытии кранов 3, 4, 5, 6 и 7 ожидают несколько минут выравнивания температуры прибора, приключая в то же время к крану 3 осушительный патрон 8 и напорный баллон 9, который наполнен исследуемой пробой газа. После такой подготовки и открытия кранов 4 и 6 убеждаются в том, что жидкость в манометре 10 стоит на нуле, что требует, при достаточно хорошем выравнивании давления и температуры, от 3 до 4 минут после промывки. Теперь, открывая кран 3, пропускают газовую смесь через осушительный патрон в газовую камеру 1. Смотря по тому, легче или тяжелее воздуха испытываемая смесь, жидкость в открытом колене манометра поднимается или опускается, при чем это поднятие или опускание отсчитывается по шкале. Шкала отградуирована для температур около 20°C в процентах CH_4 и в процентах CO_2 . Свободный конец манометра снабжен краном 11, с помощью которого можно фиксировать максимальное показание манометра для более удобного отсчета. На рис. 37 изображено выполнение диффузионных камер, на рис. 38 — прибор, смонтированный на ящике в наклонном положении, что увеличивает чувствительность манометра в десять и более раз по

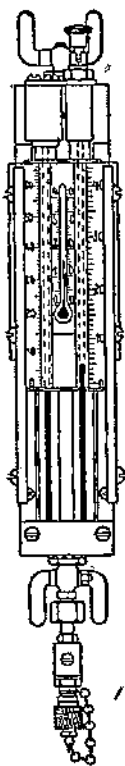


Рис. 37. Указатель горючих газов (устройство диффузионной камеры).

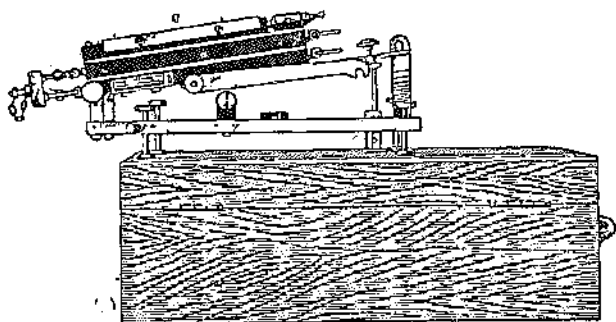


Рис. 38. Указатель горючих газов большой чувствительности (внешний вид).

сравнению с вертикальным его положением. Чувствительность при вертикальном положении манометра для 1% CO_2 или CH_4 или светильного газа — соответственно — 1,5, + 1,9, + 5,8 мм. Для других газов в воздухе, например, H_2S , Cl_2 , C_2H_2 , NO_2 , H_2 и паров спирта, бензина, эфира и других прилагаются переводные таблицы. Чувствительность по всей шкале с достаточным приближением линейна. Ошибка отсчета не превышает 0,5 мм, откуда для каждого определенного случая может быть вычислена погрешность анализа. Пригодность переводных таблиц была, между прочим, подтверждена проверкой и для крайнего случая — от 0 до 10% чистого H_2 в смеси с воздухом.

Хотя этот прибор и обладает тем преимуществом, что допускает ускоренные анализы малейших примесей к воздуху (около 10 минут на анализ), все же его недостаток заключается в большой чувствительности к малым субъективным ошибкам при манипуляции с ним. Поэтому работу с прибором необходимо поручать толковому и добросовестному человеку. Дальнейшему развитию прибора в самописец препятствуют значительные технические затруднения, заключающиеся в необходимости громоздких и неудобных переключателей и промывных приспособлений.

ГЛАВА III

Термические способы

П. Гмелин и Г. Грюс

1. Отделение составных частей смеси с помощью поглощения, концентрации или испарения

§ 1. Обзор

К чисто физическим способам анализа нужно отнести еще одну группу, основанную на замене химического анализа измерением физического эффекта, вызываемого физическим отделением искомой составной части. Под физическими способами отделения здесь следует понимать поглощение, конденсацию и испарение. От этих трех способов мы отграничиваем адсорбцию, так как, во-первых, она редко применяется, а, во-вторых, мы предполагаем рассмотреть ее далее в связи с описанием соответствующих установок (В. Физические способы анализа с помощью химических реакций). Из реально применяемых для целей физического анализа способов поглощения только немногие действительно являются химическими процессами. Так, например, поглощение CO аммиачными растворами полухлористой меди и CO_2 натронной известью следует рассматривать, как химические реакции. Поэтому они не подлежат рассмотрению в данном месте книги.

В качестве случая пограничного между поглощением и конденсацией, мы будем рассматривать здесь поглощение аммиачного газа водой и воспользуемся им в качестве примера, при рассмотрении способа непрерывно-регистрающего анализа с помощью измерения давления.

Второй описываемый здесь способ, физическое отделение с помощью испарения, нашел себе применение, насколько нам известно, только при определении содержания воды в солях. После того, как он вполне оправдал себя, как способ ускоренного анализа, стало очевидно, что его следует применить и для определения других низкокипящих составных частей в мелкозернистых веществах.

§ 2. Измерение поглощения или конденсации дроссельным прибором I. G. для газов и паров¹

а) Область применения и принцип измерения

Описываемые в следующих параграфах непрерывно работающие автоматические поглотительные приборы [например, приборы „Адос“] недостаточны для текущего контроля газовых и газо-паровых смесей в тех случаях, когда дело идет о регистрации быстрых изменений состава без запаздывания

¹ Герм. пат. 329 396 и 399 775 Баденской аннилиновой и содовой фабрики (способ автора).

или спрямления кривой. Описываемый здесь способ свободен от такого за-
паздывания или спрямления кривых, так как кривые вычерчиваются путем
непрерывной записи уменьшения объема, вызванного поглощением или кон-
денсацией искомой составной части при повышении давления. Это осуще-
ствляется следующим образом: испытываемая составная часть, например, ам-
миачный газ, удаляется при помощи конденсации или поглощения между
двумя дросселями, сквозь которые испытываемая смесь прогоняется или про-
сасывается с постоянным избыточным давлением. Поглощенный объем
непрерывно определяется с помощью измерения возникающего при этом
падения давления, путем сравнения с давлением в трубопроводе, с двумя дрос-
селями без поглощения или конденсации, включенном параллельно с первой
системой. Измерение разности давлений может производиться либо обычными
указывающими приборами, жидкостными или мембранными дифференциаль-
ными манометрами, либо регистрирующими приборами. Для регистрации
пригодны дифференциальные кольцевые весы, применяемые, между прочим,
фирмой „Унион“ для различных выпускаемых ею приборов (см., например,
стр. 51) или дифференциальные манометры колокольного типа, применяе-
мые фирмой — „Гидро“ для регистраторов плотности (например, обозначен-
ный буквами Т9 на рис. 7 глава II, или мембранные приборы, чувстви-
тельные модели которых изготовляются фирмой „Аскания“. При выборе
этих самописцев необходимо обращать внимание на наличие по воз-
можности минимального мертвого пространства, так как оно уничтожает
основное преимущество прибора — возможно правильную, не спрямленную
передачу быстрых изменений в результатах анализа.

β) Расчетные данные (градуировка)

Принцип, положенный в основу способа, становится понятным при рас-
смотрении схематического рис. 1. При помощи предохранителя А газовая
смесь, при входе в прибор, поддерживается при небольшом избыточном
(относительно атмосферного) давлении p_0 , а при выходе вакуумный пре-
дохранитель В, присоединенный к водоструйному или капсольному насосу,
при содействии непрерывно насасываемого через предохранительную трубку
добавочного воздуха, создает постоянное разрежение p_0' . При входе смесь
разделяется на два потока, в каждом из которых располагается по две
дроссельных шайбы 1 и 2 и 1' и 2' (стеклянные впаянные или металличе-
ские клеенные). В одной из ветвей, между парой дроссельных шайб 1' и 2'
расположено поглотительное приспособление, в данном случае оросительный
змеевик, так, чтобы сопротивление его струе газовой смеси было минималь-
ным. При оросительных приспособлениях это достигается без труда соот-
ветствующим подбором сечения трубки, при поглощении твердыми веще-
ствами (например, активированным углем, силикагелем и тому подобными
веществами) — применением крупнозернистых наполнений или нанесением
поглотителей на крупнозернистые инертные вещества. Температуры нужно
поддерживать попарно, т. е. в 1 и 1' и во 2 и 2', одинаковыми, чтобы
исключить влияние температуры на сопротивление протеканию. Для этой
цели имеются обходные трубки D и D₁', которые выравнивают перед дрос-
сельными шайбами 2 и 2' температуры газов, ставшие неодинаковыми
вследствие одностороннего поглощения или конденсации. В результате по-
глощения или конденсации одной из искоемых составных частей газовой

смеси на дифференциальном манометре E перед дроссельными шайбами 2 и 2' появляется отклонение, состоящее из двух изменений давления: одного, основного, вследствие уменьшения объема, другого — добавочного, вследствие изменения плотности (последнее, конечно, лишь в том случае, если плотность обеих составных частей различна). Сумма этих двух эффектов,

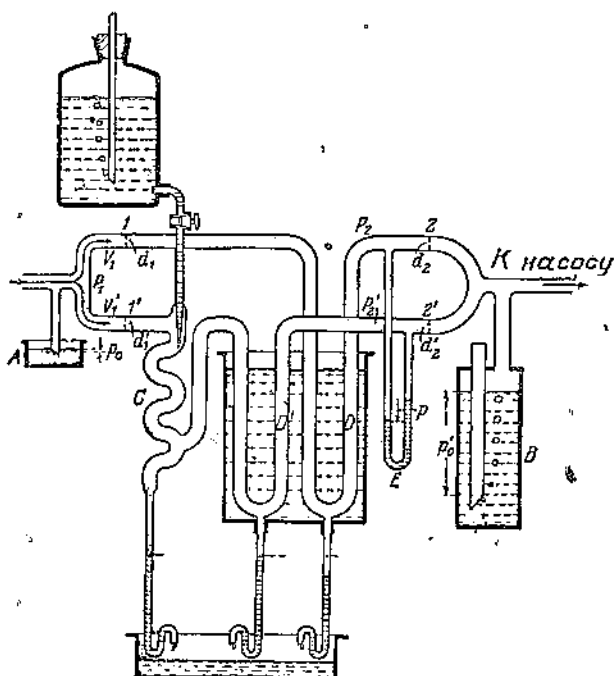


Рис. 1. Дроссельный аппарат для газов и паров фирмы I. G. (схема).

т. е. разность давлений p между пространствами перед d_2 и d_2' , может быть вычислена без помощи предварительной химической градуировки, как функция содержания a поглощаемой или конденсируемой составной части газовой смеси и плотностей обеих составных частей ρ_a и ρ_b , по уравнениям истечения,¹ составленным для всех четырех дроссельных шайб, для постоянного общего перепада давления $P = p_0 + p_0'$. Если диаметры четырех шайб подобраны так, что $d_1 : d_2 = d_1' : d_2'$, то нулевое положение дифференциального манометра E , при бездействующем поглостителем или конденсационном устройстве C , не зависит от колебаний общего перепада давлений вследствие колебаний

p_0 или p_0' . Если для дальнейшего упрощения сделать $d_1 = d_2$ и $d_1' = d_2'$ (в зависимости от плотности смеси — от 0,4 до 1 мм), то p становится независимым от этих диаметров; тогда, если, для сокращения, положить $1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} = m$, то

$$p = \frac{P}{2} \frac{1 - \frac{a+m}{2}}{1 - a\left(1 + \frac{m}{2}\right) + \frac{a^2}{2}} \cdot a \text{ мм вод. ст.},^2$$

при чем P выражено также в мм вод. ст.

$$V_1 = kd_1^2 \sqrt{\frac{p_1 p_1'}{\rho(1-ma)B}} = kd_2^2 \sqrt{\frac{p_2 p_2'}{\rho(1-ma)B}}; \\ V_1' = kd_1'^2 \sqrt{\frac{p_1' p_1'}{\rho(1-ma)B}}; V_2' = V_1'(1-a) = kd_2'^2 \sqrt{\frac{p_2' p_2'}{\rho B}}.$$

Значение P_1, P_2, P_3' ясно из рис. 1; p_1, p_1', p_2, p_2' означают перепад давления у дросселей 1, 1', 2, 2' — соответственно; B — атмосферное давление; ρ — плотность газовой смеси.

² При чем с достаточным приближением можно считать, что $P_2' = P_1 = P_2$.

Таким образом, чувствительность прибора не зависит от температуры и барометрического давления, она пропорциональна P , приблизительно пропорциональна поглощенной искомой части a и изменяется относительно мало с изменением отношения $q_a:q_0$ (m близко к 0). В данном случае мы имеем дело с регистрирующим прибором, по диаграммам которого чисто математическим путем могут быть вычислены искомые результаты анализа, если, как указано ранее, известны общий перепад давления P в приборе, отношение плотностей обоих составных частей и, наконец, масштаб ординат диаграмм (скольким мм водяного столба отвечает 1 мм ординаты).

у) Количественные примеры; источники ошибок

На рис. 2 и 3 приведены два примера чувствительности, вычисленные для двух конструкций и подтвержденные экспериментально; на рис. 4 изображены полученные в последнем примере непрерывные показания содержа-

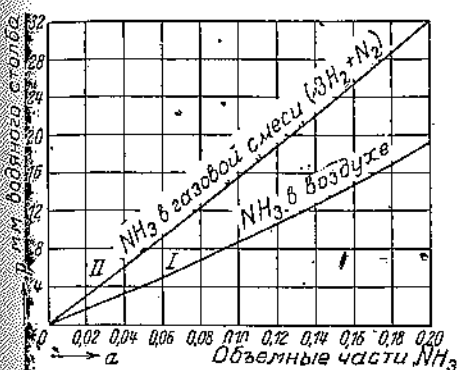


Рис. 2. Содержание NH_3 в воздухе и в смеси N_2 — H_2 , измеренное дроссельным аппаратом (I, G.).

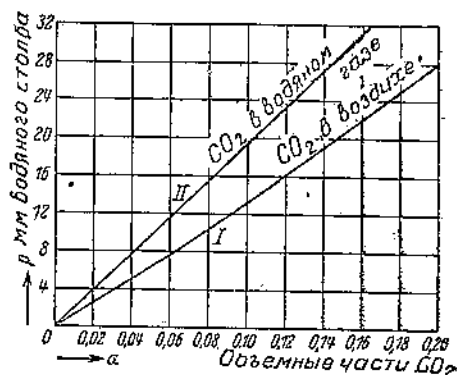


Рис. 3. Содержание CO_2 в воздухе и в водяном газе, измеренное дроссельным аппаратом (I, G.).

ния CO_2 при выходе водяного газа из генератора, при чем показания отсчитывались через каждые 5 сек.¹ и переносились с кривой II рис. 3 в процентах CO_2 .² В качестве поглотителя применялись при этом натронная известь, т. е. в данном случае происходила химическая реакция, которая собственно

¹ При необычно быстрых изменениях содержания CO_2 необходимо было избежать влияния всех мертвых пространств, вызывающих спрямление диаграммы, почему не приходилось пользоваться самописцем.

² Удивительное понижение кривых за нулевую линию в начале газообразования следующим образом объясняется колебаниями в показаниях прибора, которых не удается избежать. Вначале сквозь прибор проходит небольшое количество отходящих газов с большим содержанием CO_2 , но это происходит недостаточно долго, чтобы мог обнаружиться полный максимум CO_2 (это только остатки из трубопровода). Затем идет водяной газ, который благодаря низкому удельному весу, вызывает кажущееся уменьшение показаний содержания CO_2 ниже 0, что происходит в тот момент, когда на выходе прибора находятся еще отходящие газы, а у входа появляется первая порция водяного газа. Первое правильное показание по видимому получается, приблизительно при $t = 1'50''$. С этого момента прибор начинает показывать содержание CO_2 правильно, так как через заборную трубку начинается постоянный ток свежего газа.

относится к материалу, рассматриваемому в дальнейшем изложении. Но этот пример приводится именно здесь, так как он является особенно подходящим для демонстрации достижимой этим способом скорости передачи показаний. Ведь для основного физического принципа совершенно безразлично, совершается ли поглощение чисто химическим или физическим путем. Описанный принцип измерения можно осуществить также и с применением конденсации¹ при глубоком охлаждении извне без использования жидкостей в тазовом пространстве, с заменой описанных ранее приспособлений трубами, охлаждаемыми трубчатыми холодильниками или змеевиками. Главнейшим источником ошибок является, прежде всего, сужение сечений дроссельных диафрагм вследствие оседания пыли или конденсата. Для того

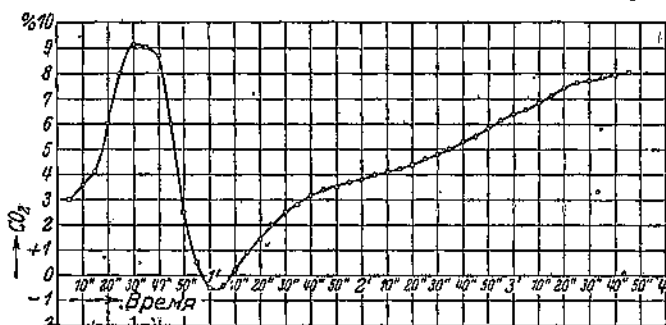


Рис. 4. Содержание CO₂ в водяном газе на выходе газогенератора.

чтобы иметь возможность следить за этим, можно установить между 1 и 1' дифференциальный манометр, на показаниях которого упомянутые выше явления будут отражаться немедленно, если пропускать через прибор воздух. Первый источник погрешности может быть устранен установкой соответствующих фильтров (песчаных, ватных, керамических), второй — выбором соответствующей температуры (обогреванием всего прибора, за исключением конденсационного устройства). Другой источник ошибок заключается в том, что искомая составная часть может поглощаться не надело, что случается при недостаточном орошении или вследствие начинающегося использования поглотителя. Даже и при совершенном орошении необходимо учитывать как источник ошибок часть объема испытываемого газа, соответствующую парциальному давлению над конденсатом или соответственно, растворителем. Этот источник может быть сведен до минимума обильным орошением. Не следует замалчивать также того обстоятельства, что прибор, вследствие трудности изготовления и поддержания в чистоте четырех узких² диафрагм одинакового сечения, только при тщательном надзоре дает верные показания в течение продолжительного времени; он пригоден поэтому скорее для отдельных производственных опытов, чем для текущего заводского контроля.

¹ Герм. пат. 399 775.

² Для того, чтобы экономнее расходовать газ и поглотитель, необходимо довольствоваться небольшими количествами их и применять поэтому узкие дроссели.

Прибор является дальнейшим усовершенствованием „Аутолизатора“ Штрахе (Strasche),¹ так как в нем, благодаря дифференциальному способу, устранена зависимость показаний от температуры, и кроме того его можно градуировать чисто физическим путем на основании математической формулы, если известны плотности обоих компонентов смеси. Обе технические конструкции уже оказали значительные услуги при опытах на производстве, хотя их серийное производство еще и не налажено.

§ 3. Определение испарения гидрометром I. G. при ускоренном анализе солей, содержащих воду²

Ускоренное определение содержания воды испарением малых порций соли применимо к тем солям, которые отдают при нагревании в вакууме всю воду в виде пара, не выделяя при этом при обычной температуре других газообразных тел — растворенных или химически-связанных, в количествах, искажающих результаты измерения упругости паров. Опытным путем установлено, что такие погрешности отсутствуют, например, в случае сернистого и хлористого аммония и селитры. Для этих солей достаточно нагревания образца до 100°C.

а) Принцип измерения

Искомая вода определяется нагреванием взятой по объему пробы от 0,5 до 2,0 г соли до 100°C и испарением в эвакуированный сосуд, при чем устанавливающееся давление измеряется дифференциальным путем по сравнению с сосудом одинакового объема, откачанным до того же вакуума. Если принять меры к тому, чтобы парциальное давление водяных паров, даже при наиболее богатых водой пробах, было всегда ниже давления насыщенных паров воды при температуре вакуумного сосуда (примерно — температура наружного воздуха), то измеренное давление служит мерой содержания воды в исследуемой порции соли. Если это условие не выполнено, то следует опасаться конденсации полученных водяных паров на стенках эвакуированного расширительного пространства, что приводит к преуменьшенным результатам.

б) Конструкция прибора и пользование им

На рис. 5 изображена схема конструкции прибора, на рис. 6 — его общий вид. Сосуд a (рис. 5), в котором находится проба соли, посредством крана H_1 со шлифом соединен с сосудом A емкостью 1 — 2 л, сообщающимся, в свою очередь, посредством H_2 с капельным вакуум-насосом P и посредством крана h_1 с левым коленом масляного дифференциального манометра M . Параллельно этой системе, к сосуду B ³ посредством второго отверстия в кране H_1 присоединен холостой сосуд b , а сосуд B посредством второго отверстия в кране H_2 соединяется с насосом P и через кран h_2 с правым коленом дифференциального манометра M .

¹ Употребляемый в Австрии прибор, в котором поглощение ведется между двумя капиллярами и понижение давления регистрируется без дифференциального приспособления (см. J. Gasbel. Wasservers. 54, 548 (1911)).

² По А. Ernst и К. Askermann (герм. патентная заявка «I. G.»); доложено на втором общем собрании Союза германских химиков во Франкфурте на Майне в июне 1930 г., см. также Chem. Fabr. 3, 449 (1930).

³ По возможности равному по объему сосуду A .

Сосуд *a* снабжен метками, соответствующими наполнению от 0,5 до 2,0 г соли. Размеры прибора подобраны так, что при наполнении одним граммом соли, 1% содержания воды в ней вызывает отклонение масляного манометра на 100 мм, что дает возможность определять содержание воды до 2%. При более влажных солях необходимо соответственно уменьшать количество соли, а при сухих пробах можно увеличивать порцию до 2 г, чтобы получить большую точность измерения.

При наполнении нужно следить за тем, чтобы соль не высыхала и чтобы насыпанные в *a* пробы имели одинаковый объемный вес, что легко достигается постукиванием при наполнении (как показывали опыты, ошибка колеблется в пределах 2—3). Если желательно еще повысить точность, то можно взвесить пробу после сушки, что удлиняет время анализа с обычных 2—3 минут до 5 минут.

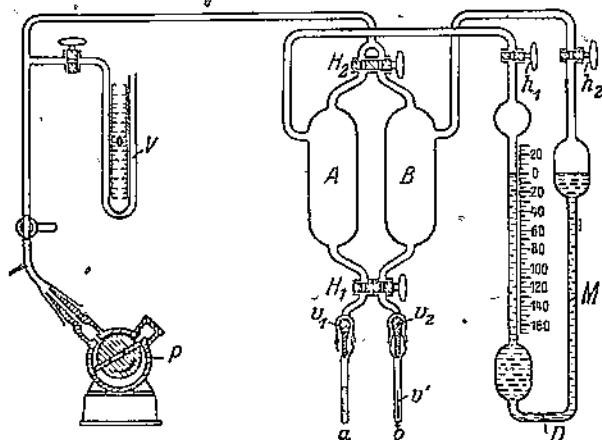


Рис. 5. Схема прибора для определения воды (I. G.).

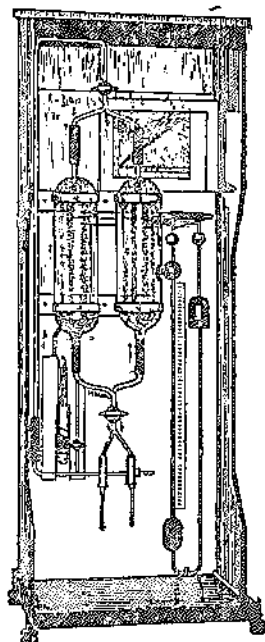


Рис. 6. Прибор для определения воды фирмы I. G. (внешний вид).

Ход анализа следующий: все краны, за исключением H_1 , открывают, откачивают¹ систему, включая *a* и *b* проверяют достигнутый вакуум по манометру *V* (не более 4 мм Hg), после чего закрывают кран H_2 . Во время откачивания сосуд *a* наполняют пробой и после внесения вытеснителя v_1 , о котором речь будет ниже, надевают его на штифт и, закрыв кран H_2 , открывают кран H_1 . Начинающееся испарение воды из пробы соли усиливают погружением *a* в сосуд с водой, имеющей температуру 100°C, до испарения всей воды из соли. При этом давление в *A* повышается до конечного значения *p*, отсчитываемого на *M*. Это давление составляет из парциального давления p_{H_2O} испаренной воды и давления p_{L_1} распространившегося из *a* воздуха при комнатной температуре. Для того, чтобы последняя

¹ Быстрее и лучше всего — масляными капсюльными насосами системы Гэде (Gaede), изготовляемыми Оп. заводом ГФТИ в Ленинграде и заводом „Геофизика“ в Москве.

величина была возможно малой, неизбежное большое пространство в a уменьшается вытеснителем v_1 . Мертвое пространство в V уменьшается соответствующим вытеснителем v_2 , при чем оно может быть так отрегулировано вторым вытеснителем v'_2 , что устанавливающееся в B , благодаря расширению оставшегося воздуха, давление p_{L_2} может быть уравнено с устанавливающимся при нормальном наполнении (1 г соли в a) парциальным давлением p_{L_1} . В этом случае M показывает при нормальном наполнении парциальное давление пара в A и, вместе с тем, содержание воды в пробе соли, независимо от атмосферного давления и высоты вакуума. При другом наполнении p_{L_1} отличается от p_{L_2} в соответствии с происходящим при этом изменением объема мертвого пространства в a . Для того, чтобы исключить вызванную этим ошибку, для каждого наполнения необходим в b соответствующий вытеснитель v' , объем которого согласован с заполняемым объемом в a .

Верхняя граница измерений с помощью этого прибора определяется давлением насыщения водяных паров в сосуде A при данной температуре. Это значит, что устанавливающееся в a , после вытеснения воздуха образующимися водяными парами, давление p должно быть меньше давления насыщения p_s . Итак, как указано выше, $p = p_0 + p_{L_1} + p_{H_2O} < p_s$, где p_0 — давление насоса (вакуум). Отсюда следует, что, в целях наиболее полного использования пределов измерения необходимо, делать p_0 и p_{L_1} возможно малыми. Значение p_{L_1} можно при помощи вытеснителя снизить до величин меньше 60 мм масляного столба. Величину p_0 можно допускать от 1 до 4 мм. По вышеприведенному равенству можно определить для каждого значения p_{L_1} (например, для крайнего значения 60 мм масла) допустимое наивысшее значение p_{H_2O} ($= p_s - p_0 - p_{L_1}$) в зависимости от p_0 .

Так как некоторые сорта стекла сильно поглощают водяные пары, необходимо, прежде всего, определить степень пригодности данного стекла для прибора. Плохое стекло поглощает настолько сильно, что из 150 мм давления паров через 10 минут исчезает 10 мм. Сорт стекла можно считать пригодным только в том случае, если за то же время давление уменьшается не более, чем на 1 мм.

γ) Способ градуировки и результаты измерений

Прибор можно градуировать как отвешенными количествами воды, так и пробями соли, содержание воды в которых определено другим способом. При сравнении водяной градуировки с произведенным на основании газовых законов из измерений сосуда A расчетом давлений, получено вполне удовлетворительное совпадение (например, для 10 мм воды измерено 96,3 мм масл. столба, вычислено — 95,0 мм). Возможно, что градуировка чистой водой может показаться недостаточно доказательной для измерений с солями, поэтому приводим здесь сравнительную таблицу 1 (на стр. 68) результатов измерений на трех технических солях: сернокислом и хлористом аммонии и натриевой селитре.

Содержание воды в производственных образцах определялось двояко: при помощи прибора, градуированного чистой водой и обычным способом сушки и взвешивания (8-ми часовая сушка между 100° и 105° при

просасывании 0,8 л/мин воздуха в трубчатой электрической печи), при чем всегда производилось по два анализа.

Таблица 1

Сравнение анализов по измерению давления паров с результатами способа сушки

	Дата измерения	Содержание воды в %	
		Ускоренный способ (измерение упругости пара)	Сушка и взвешивание
Аммоний серно-кислый	28. 10. 1929	0,60; 0,64	0,64; 0,65
	6. 11. 1929	0,86; 0,86	0,89; 0,90
	15. 11. 1929	1,98; 1,96	1,93; 1,89
	21. 11. 1929	2,48; 2,50	2,47; 2,49
Натриевая селитра	19. 11. 1929	0,49; 0,52	0,52; 0,50
	27. 11. 1929	0,10; 0,10	0,12; 0,12
	3. 12. 1929	0,10; 0,10	0,12; 0,11
	11. 12. 1929	0,42; 0,44	0,42; 0,41
Аммоний хлористый	6. 8. 1930	2,58; 2,61	2,60
	18. 8. 1930	5,12; 5,12	5,13
	3. 9. 1930	4,08; 4,00	4,00
	17. 9. 1930	3,70; 3,76	3,71

Как видно из таблицы, совпадение вполне удовлетворительное. При общем сравнении обоих способов необходимо также учитывать, что для описываемого ускоренного способа требуется 2—3 минуты и 1 г вещества без взвешивания, а для способа сушки 8—9 часов, два взвешивания и 10 г вещества. Поэтому данный ускоренный способ¹ является полноценной заменой весьма долгого способа сушки, тем более, что он дает еще большую уверенность в результате, так как ошибка от испарения, вследствие быстроты измерения, очень мала.

2. Технический газовый анализ с помощью измерений теплопроводности

§ 4. Введение

Способ газового анализа с помощью измерений теплопроводности широко распространился за последние годы, в особенности в форме анализа дымовых газов, а также в горной и железодельательной промышленности.

Тот факт, что этот способ пока сравнительно мало применяется в химическом энергетическом хозяйстве, объясняется, повидимому, значительной сложностью химического газового хозяйства. Но нужно надеяться, что, отчасти и благодаря настоящему труду, практические преимущества этого способа получат должную оценку и в химической промышленности.

¹ Он оказался также весьма пригодным для быстрого определения воды в бурых углях.

Любопытно отметить, что проблема использования измерения теплопроводности газов для целей анализа разрабатывалась очень многими лицами независимо друг от друга¹ и, в особенности, что полученные отдельными конструкторами результаты были весьма различны. Из дальнейшего изложения будет видно, что принципиальные преимущества этого газоаналитического способа, собственно, с самого начала судили технический успех, но удачное разрешение проблемы зависело от казавшихся второстепенными обстоятельств, которые частью прежних авторов не были в достаточной мере осознаны и учтены.

а) Методика измерений

а) Физические основы

§ 5. Теория теплопроводности

а) Определение

Под теплопроводностью данного вещества понимают способность к выравниванию энергии между местами с неодинаковой температурой в теле, образованном из данного вещества. Теплопроводность газов, особенно для нас интересная, отличается некоторыми особенностями.

б) Наблюдение явлений уравнивания теплоты

Строго говоря, невозможно проследить в чистом виде явления теплопроводности, так как другие, уравнивающие температуру явления всегда принимают большее или меньшее участие в переносе энергии между точками с различной температурой. Независимо от возникающих в результате поглощения энергии в более нагретых и отдачи ее в более холодных местах самопроизвольных движений газа, принимающих в уравнивании температур большее или меньшее участие, в зависимости от скорости, плотности и удельной теплоемкости газа, всегда при наличии разности температур устанавливается вполне определенное течение газа. Это течение обуславливается тем, что газ нагревается у более теплой стенки и, становясь менее плотным, поднимается в поле тяготения вверх, или охлаждаясь у более холодной стенки, становится более плотным и опускается вниз. Поэтому

¹ Приводим несколько замечаний к истории использования теплопроводности для аналитических целей. Германский пат. 163 349 машиностроительного завода Аугсбург-Нюрнберг в 1904 г., описывающий прибор, дающий возможность определять этим способом водород в генераторном газе, остался неиспользованным. Только работы А. Кюерселя, *Ber. Dtsch. physik. Ges.* 10, 814 (1908); 11, 237 (1909) показали широким кругам специалистов открываемые этим способом возможности, но и этот недостаточно подробно разработанный план не был использован в технике. Дальнейшим распространением способа мы обязаны фирме Сименс и Гальске, которая, исходя из работ Г. Гердиенса об анемометрах с накаливаемой проволокой *Physikal. Z.* 14, 1161, (1913), в 1913 году приступила к усовершенствованию этого способа и завоевала ему доминирующее положение среди анализаторов дымовых газов (M. Moeller, *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern* 1, 147 (1920). Германск. патент 283 677 (1913)]. Независимо от упомянутых работ, три года спустя G. A. Shakespear разработал прибор, основанный на том же принципе и названный „катарометром“ (*Proc. physica. Soc. London.* 33, 160 (1921). Англ. патент 124 453 (1916). После этого Американское Бюро Стандартов занялось подробным изучением основ этого принципа измерений и результаты этих работ опубликовало в монографии Palmer and Weaver, *Bur. Stand. Techn. Pap.* № 249 W. (1924).

если, при определении теплопроводности газов, устанавливают необходимое для опыта неравенство температур, то немедленно появляется конвекционный поток, с которым приходится в большей или меньшей степени считаться. При точном измерении теплопроводности необходимо поэтому принимать меры к возможному уменьшению этого макроскопически воспринимаемого переноса тепла по сравнению с теплопроводностью. При лученспускании от теплого тела к другому, более холодному, также наступает перенос теплоты, который необходимо учитывать при большой разности температур излучающих тел. Но если для измерения избраны очень малые разности температур, то теплообмен вследствие излучения исчезающе мал, что подтверждается сравнением численных значений теплопроводности и излучения. Температура платиновой проволоки с диаметром 0,04 мм при длине ее 10 см при электрическом нагревании, например, 0,38 ватта, в пустотелом цилиндре диаметром 7 мм, повышается на 90°C. Если бы проволока была черным телом, то она отдавала бы в виде излучения при комнатной температуре только $12 \cdot 10^{-3}$ ватт, в виде же металла с коэффициентом излучения 0,2, только $2,4 \cdot 10^{-3}$ ватт, т. е. около 0,7% общей подведенной энергии.

Так как приборы для газоаналитических целей с заданными размерами и константами градуируют эмпирически, то эти побочные виды передачи тепла не отражаются вредно на результатах измерений — необходимо только уметь оценивать их влияние количественно, чтобы правильно подобрать приборы и способы измерений.

γ) Кинетическая теория газов

Объяснение явления теплопроводности газов с точки зрения молекулярной теории базируется на классических работах Клаузиуса, Больцманна и Максвелла, до сего дня сохранивших неоспоримую достоверность. Согласно кинетической теории газов, уравнивание температуры происходит следующим образом: молекула с известной кинетической энергией, при столкновении с другой молекулой, обладающей большим запасом кинетической энергии, приобретает известную часть избытка энергии последней, так что обе молекулы, в предельном случае, оказываются с одинаковым запасом энергии.

Теплопроводность газов (по Максвеллу) так сказать, диффузия кинетической молекулярной энергии) может считаться аналогичной явлению диффузии газов — диффузии вещества — и явлению внутреннего трения в газах — диффузии количеств движения. Поскольку нас таким образом при этих процессах интересует молекулярное движение, для них сохраняют силу законы, установленные газовой теорией для внутреннего трения и диффузии. Эти явления определяются, главным образом, молекулярным весом газов, диаметром молекул, под которым понимают минимальное расстояние между двумя соударяющимися молекулами, „температурой“ газовых молекул, которая пропорциональна их кинетической энергии и максвелловским распределением температур в данном скоплении молекул.

Далее, из представления о молекулярном движении молекул, естественно вытекает понятие о среднем свободном пути молекул, как о среднем расстоянии, пробегаемом молекулой между двумя столкновениями с другими молекулами.

В отличие от других газо-кинетических величин, при теоретической разработке вопроса о теплопроводности возникает затруднение вследствие того, что заранее не известны явления, возникающие при обмене энергией между двумя соударяющимися молекулами. Эйкен¹ и Чепмен² вывели для этого случая несколько интересных соотношений, которые, в большой своей части, оправдались экспериментально.

б) Численная зависимость

Как известно, длина среднего свободного пути $L = \frac{1}{2ns^2\left(1 + \frac{C}{T}\right)}$, где s —

диаметр молекулы, n — число молекул в единице объема, а T — абсолютная температура. C — характерная для каждого газа постоянная Сазерленда (Sutherland). Она пропорциональна потенциальной энергии молекулы и связана с постоянной a Ван дер Ваальса.

Из выражения для длины пути следует, что силы сцепления молекул увеличивают число соударений, так как молекулы, которые не соударяются, уклоняются от прямолинейного пути вследствие взаимного притяжения и тем уменьшают длину среднего свободного пути. Учтенная выражением $\frac{C}{T}$ зависимость этого взаимодействия от температуры согласуется с представлением о том, что при более высоких температурах это постоянное воздействие потенциальной энергии все более и более парализуется возрастающей кинетической энергией, т. е. скоростью молекул.

Внутреннее трение газов

$$\eta = p \cdot n \cdot m \cdot u \cdot L$$

или

$$\eta = \frac{p \cdot m \cdot u}{2s^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)},$$

где p — постоянная, m — масса молекулы, а u — средняя скорость, пропорциональная $\sqrt{T}$. Очевидно, что внутреннее трение не зависит от плотности, т. е. числа молекул в единице объема, так как n в числителе и знаменателе последнего уравнения сокращается. Теплопроводность

$$\lambda = \varepsilon \cdot c_v \cdot \eta$$

или

$$\lambda = \frac{\varepsilon \cdot p \cdot c_v \cdot m \cdot u}{2s^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)};$$

так как $c_v \cdot m = C_v$, удельной молярной теплоемкости, то

$$\lambda = \frac{\varepsilon \cdot C_v \cdot p \cdot u}{2s^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}.$$

¹ A. Eucken, Physikal. Z. 14, 324 (1923).

² S. Chapman, Phil. Trans. (A) 216, 279 (1916).

По теоретическим данным и теплопроводность не зависит от числа молекул в единице объема, т. е. от давления, что впервые обнаружено Максвеллом. Экспериментальные определения Кундта и Варбурга¹ в свое время блестяще подтвердили кинетическую теорию газов. Множитель ϵ в выражении теплопроводности учитывает влияние вышеупомянутого обмена энергией при соударении двух молекул. Эйкен в цитированной выше работе доказал, что этот множитель зависит исключительно от распределения степеней свободы молекулы и что при увеличении атомного номера или числа степеней свободы постоянная переноса энергии уменьшается. Вследствие этого множитель, выраженный иначе, содержит отношение удельных теплоемкостей при постоянном объеме и при постоянном давлении.

е) Зависимость между теплопроводностью и строением молекулы

Из выражения для теплопроводности газов следует, что теплопроводность увеличивается с повышением температуры, так как скорость увеличивается пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры. Теплопроводность тем больше, чем меньше диаметр молекул, чем больше их скорость и чем больше удельная теплоемкость газа. Отсюда следует, что, в общем случае, теплопроводность тяжелых молекул мала, в особенности, если величина молекулярного веса определяется не большим числом атомов в молекуле, что увеличивало бы удельную теплоемкость, а высокими атомными весами. Поэтому наименьшей теплопроводностью обладают газы, содержащие наиболее тяжелые атомы, например, бром и иод.

§ 6. Практические следствия

а) Зависимость от температуры

Температурный коэффициент, как это ясно из самого названия, складывается из многих факторов. Идеальный газ, например, гелий, для которого постоянная Сезерленда равна нулю и температурный коэффициент удельной теплоемкости которого при комнатной температуре также равен нулю, характеризуется температурным коэффициентом теплопроводности, теоретически зависящим только от средней скорости u . И действительно, для гелия температурный коэффициент вместо теоретически ожидаемого 0,17% на 1°С между 0 и 100°, равен 0,16% на 1°С, т. е. наблюдается достаточно хорошее совпадение с теорией.

При исследовании частных проблем становится ясным, насколько важно учитывать зависимость теплопроводности от температуры. Если, например, при исследовании смеси углекислоты и азота для достижения возможно большой чувствительности создается перепад температуры в 450°С, то оказывается, что концентрация углекислоты на температуре измерительной проволоки совершенно не сказывается. Это явление объясняется следующим образом.

Если принять за единицу теплопроводность азота, то теплопроводность углекислоты при 0° будет 0,59, но при 325° она становится равной

¹ А. Kundt и E. Warburg, Pogg. Ann. 156, 177 (1875).

теплопроводности азота. Температурный коэффициент теплопроводности азота 0,26% на 1°C , а углекислоты — почти вдвое больше. Поэтому, согласно патенту фирмы Сименс и Гальске,¹ при специальных условиях можно определять одну из составных частей также и в тройной газовой смеси, устанавливая среднюю температуру смеси подбором температуры нагревательной проволоки так, чтобы теплопроводность двух остальных компонентов была одинаковой. Такие области равных теплопроводностей относительно воздуха, кроме упомянутой ранее углекислоты при 325°C , имеют: водяной пар при 200°C , аммиак при 65°C , ацетилен при 100°C , этилен при 120°C и сернистый газ при 450°C .

б) Влияние разности температур

Изучение температурных коэффициентов приводит к важнейшему выводу относительно технической применимости измерения теплопроводности. Оказывается, что определяющая успех данного измерения разность температур вовсе не должна достигать технически возможного верхнего предела. Напротив, каждый раз, в зависимости от случая, необходимо установить эмпирически, существует ли при определенной разности температур максимум чувствительности для двойного ряда измерений, или, руководствуясь основами температурной зависимости, определить вероятную форму кривой чувствительности.

В качестве примера приведем общее решение задачи для бинарной смеси с воздухом, — технически важнейшую проблему. Следует различать газы с большей и с меньшей теплопроводностью, чем воздух. Сравнения отнесены к комнатной температуре пограничного слоя, воспринимающего теплоту. Газы с большей, чем у воздуха, теплопроводностью (в случае, если возрастание теплопроводности с повышением температуры у них также больше, чем у воздуха) при повышении температуры нагревателя, дают показания, часто сильно увеличивающиеся в зависимости от разности температурных коэффициентов. В качестве примера приведем метан (см. рис. 7, кривая 1а). Если газы с большей теплопроводностью обнаруживают меньшее возрастание теплопроводности с температурой, чем воздух, то следует ожидать кривой показаний, хотя и повышающейся при возрастании температуры, но со все меньшим и меньшим наклоном, проходящей максимум и затем постепенно снижающейся до нуля и отрицательных значений. Этот случай осуществляется на практике только при очень больших разностях температур.

Наоборот, у газов с меньшей, чем у воздуха, теплопроводностью, но с большей зависимостью последней от температуры, максимум чувствительности замечается при сравнительно малых разностях температур. И здесь чувствительность способа снижается до нуля при превышении определенной оптимальной разности температур, а затем снова повышается с обратным знаком. Примеры такого рода встречаются очень часто. Назовем главные из них: углекислота, водяной пар, аммиак, сернистый газ.

Этому случаю отвечает кривая 2а на рис. 7.

Если теплопроводность таких газов с меньшей теплопроводностью, чем у воздуха, меняется с температурой меньше, чем для воздуха, то получаются

¹ Герм. пат. 425 818.

показания, увеличивающиеся непрерывно с возрастанием разности температур. Примером (ср. кривую 2b) может служить только аргон.

Если зависимость теплопроводности от температуры одинакова для обоих компонентов системы, то чувствительность пропорциональна третьей степени силы тока, расходуемой на нагревание излучателя (если измерение температуры производится с помощью того же тока).

γ) Чувствительность метода

Чувствительность метода, кроме постоянных прибора, зависит, в первую очередь, от характера газовой смеси. В тех случаях, когда теплопроводность смеси неизвестна (собственно говоря, это может касаться

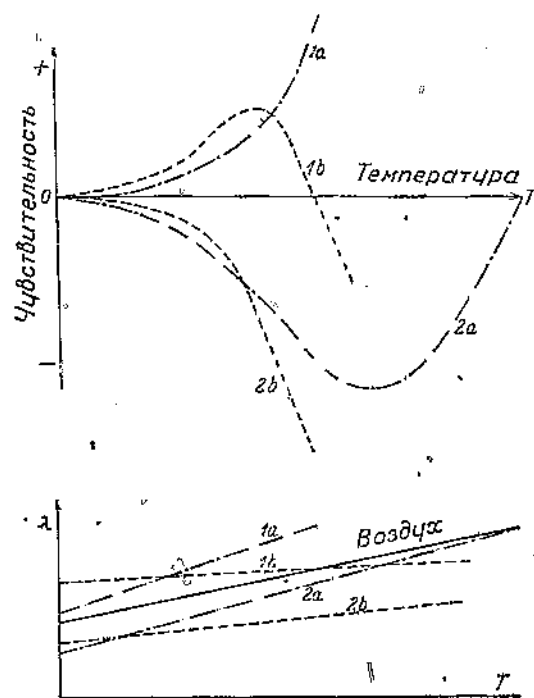


Рис. 7. Чувствительность в зависимости от действующей разности температур. Сверху теплопроводность различных типов газов, внизу чувствительности, выраженные через разность теплопроводностей.

только органических паров), ее можно с достаточным приближением определить, сравнивая диаметр молекулы с диаметром частицы аналогично построенного вещества. Постоянную притяжения молекул C_s можно, по Фогелю, считать равной $C = 1,48 T_s$, где T_s — температура кипения при давлении 760 мм. При приближенном определении главную трудность представляет оценка показателя ε , характеризующего величину обмена энергией при соударении двух молекул. По Чэпмену¹ он равен для одноатомных газов 2,5, по Эйкену² для двухатомных 1,9, для устойчивых трехатомных молекул 1,75, для неустойчивых молекул еще несколько ниже. В общем можно пользоваться одним и тем же показателем для различных газов с одинаковым числом молекул. Чувствительность измерения определяется отношением разности теплопроводностей $\lambda_1 - \lambda_2$ к теплопроводности одного из компонентов.

См.

δ) Связь между теплопроводностью и концентрацией

Основной применения измерений теплопроводности для аналитических целей является связь между теплопроводностью смеси и концентрацией и теплопроводностью компонентов.

¹ См. стр. 71, 2.

² См. стр. 71, 1.

Если в основу положены молярные концентрации m_1, m_2, m_3 компонентов, то обычно имеет место правило аддитивности, по крайней мере, с достаточной степенью приближения. Если λ — теплопроводность смеси, а $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — теплопроводности компонентов, то

$$\lambda = m_1\lambda_1 + m_2\lambda_2 + m_3\lambda_3.$$

Таким образом в случае бинарных смесей, если измерена λ , а λ_1 и λ_2 известны, можно определить m_1 и m_2 .

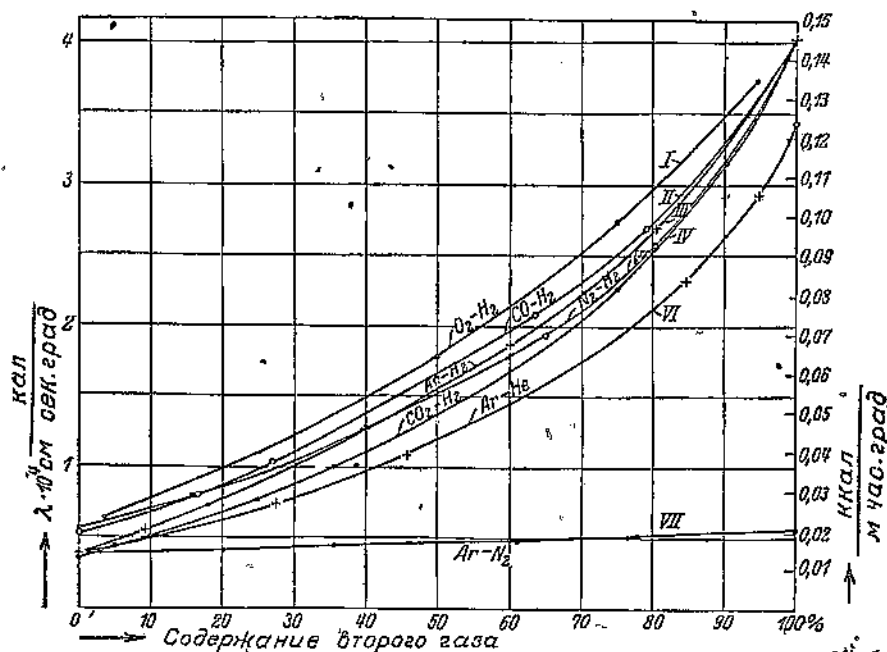


Рис. 8. Теплопроводность бинарных смесей при 0°C.

- | | | | |
|------|-----------------|--------------------|---------------|
| I. | O ₂ | — H ₂ , | Васильева; |
| II. | CO | — H ₂ , | Иббс и Херст; |
| III. | Ar | — H ₂ , | » » ; |
| IV. | CO ₂ | — H ₂ , | » » ; Вебер; |
| V. | N ₂ | — H ₂ , | » » ; |
| VI. | Ar | — He, | Ваксмут; |
| VII. | Ar | — N ₂ , | Вебер. |

Однако существует очень много исключений из этого простого правила смешения, исключений, которые мы рассмотрим более подробно, так как они особенно важны при измерении концентрации газов.

Так, Васильева¹ первая указала на случай, в котором были отмечены сильные отклонения от простого арифметического правила смешения: в смесях водорода и кислорода значения теплопроводности значительно меньше тех, которые ожидаются по простому арифметическому закону. Такие же результаты дали работы Вебера² для смесей водорода и углекислоты, Ваксмута³

¹ A. Wassiljewa, *Physikal. Z.* 5, 737 (1904).

² S. Weber, *Ann. Physik*, 54, 481 (1917).

³ J. Wachsmuth, *Physikal. Z.* 9, 235 (1908).

для смесей гелия с аргоном и Иббса и Хёрста¹ для различных смесей с водородом. В других, незначительных по количеству, случаях был найден прямолинейный ход, отвечающий правилу смешения. Это имеет место в том случае, когда в противоположность вышеуказанным примерам образующие

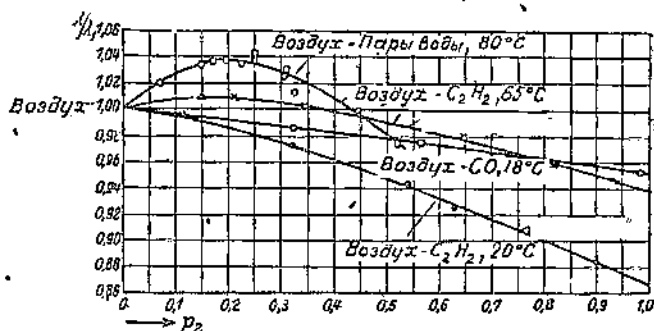


Рис. 9 а.

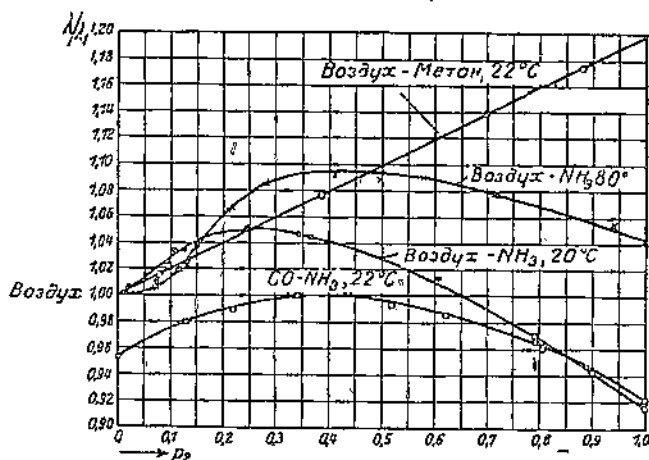


Рис. 9 б.

Теплопроводность бинарных смесей, по отношению к воздуху по Грюсу и Шмику.

смесь газы не очень различны по своим молекулярным весам. Вебер пытался использовать для объяснения упомянутых отклонений показатель устойчивости Иенсена p , который именно при больших разнице в массах обоих компонентов приводит к аномалиям. Результаты измерений приведены на рис. 8 (см. стр. 75).

Сравнительно недавно Грюс и Шмик² привели еще целый ряд случаев совершенно исключительных отклонений от правила смешения, при

¹ Ibbs a. Hirst, Proc. Roy. Soc. (A) 123, 184 (1929).

² H. Grüss u. H. Schmick, Über die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, 7, 202 (1928); H. Schmick, Physikal. Z. 29, 633 (1928).

чем всегда происходит увеличение теплопроводности смеси по сравнению с прямолинейным направлением теоретической кривой. Они установили, что такого рода увеличение теплопроводности смеси происходит при следующих условиях:

1) Один из компонентов должен иметь характер диполя, другой — высокую симметрию электрических свойств молекулы.

2) Постоянные Сезерленда для обоих газов не должны быть слишком малыми.

Объяснения этого явления основываются на том факте, что постоянная молекулярного притяжения двух молекул с одинаковой степенью симметрии, по чисто электростатическим причинам, определяется не как геометрическое среднее из обоих постоянных Сезерленда, а как произведение из среднего значения на множитель 0,733. Поэтому длины свободного пути в смеси будут больше, чем это получается при подстановке геометрических средних для постоянных Сезерленда. Этот результат, позволяющий предсказать качественно и, приближенно, количественно ход изменения теплопроводности смесей бинарного ряда, если известна электрическая симметрия отдельных родов молекул, имеет и теоретический интерес. Он позволяет делать обратные заключения о тонкой структуре молекул на основании чисто газокинетических рассуждений и наблюдений. Так как симметрия большинства газов выше дипольной, то в большинстве случаев можно рассчитывать на прямолинейный ход кривых смещения, если устойчивость, вследствие очень большой разницы молекулярных весов, не вызовет отклонений от правила смешения. Результаты изображены на рис. 9а и 9б.

б) ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АППАРАТУРЫ

§ 7. Основные условия

а) Практические требования

Из всех известных способов измерения теплопроводности, которых мы здесь коснемся лишь вскользь, практическое применение при определении концентрации газов получил только стационарный способ Шлейермахера; его идея лежит в основе всех разнообразных приборов. Исключительный успех этой специальной установки на практике объясняется тем, что это — единственный метод, позволяющий производить непрерывное измерение. Главное же преимущество заключается в том, что измерение при этих условиях сводится к определению электрического сопротивления, являясь само по себе автоматическим, а измерение сопротивления давно известно в технике и считается вполне разрешенной проблемой. Удовлетворение обоих основных требований современного химического энергетического хозяйства — непрерывности процесса измерений и полной автоматизации их — обеспечивают измерению теплопроводности первое место среди всех способов газового анализа в химической промышленности. Наряду с указанными имеется еще целый ряд преимуществ, в основном связанных с физическим способом электрического измерения по Шлейермахеру: простота передачи показаний на расстояние, и следовательно, возможность централизовать контроль производства; возможность производить измерения в таких местах, где по разным причинам невозможно или очень трудно осуществить газовый

анализ другими методами. Далее, важно и то обстоятельство, что почти все интересующие нас на производстве измеряемые величины можно легко свести к электрическим измерениям, что делает систему контроля очень демонстративной, например, при записи ряда диаграмм на одной и той же ленте. Это особенно интересно в тех случаях, когда измеряемые величины находятся в функциональной зависимости друг от друга. По этим причинам безусловно для практики интересно производить измерения концентраций газов также электрическим путем.

β) Способ Шлейермахера (Schleiermacher)

Этот способ состоит в том, что анализируемый газ помещается в пространстве, окруженном хорошо проводящим теплоту веществом. Обыкновенно газ омывает проволоочный электрический нагреватель. Разность температур между нагревателем и стенкой камеры в состоянии равновесия является однозначной функцией теплопроводности испытуемого газа. Если проводник приготовить из материала с возможно большим температурным коэффициентом электропроводности, то сопротивление проводника при заданной силе тока нагрева будет служить мерой теплопроводности окружающего проводник газа. Таким образом, измерение сводится к определению электрического сопротивления.

По Веберу¹ теплопроводность определяется выражением

$$\lambda = \frac{Q \lg \frac{D}{d}}{2\pi l \cdot \Delta T \cdot 0,4343} \text{ кал./см. град. сек.}$$

где Q — энергия, выделяемая электрически нагреваемым проволоочным проводником с длиной l и диаметром d ; D — диаметр цилиндрической камеры, а ΔT — разность температур проволоки и стенки.

§ 8. Описание существующих систем

а) Форма измерительной камеры

Различные авторы придавали камере совершенно различные формы. Кепсель² описывает свою камеру примерно так.

Исследуемый газ течет сквозь пустотелую цилиндрическую камеру. В последней находится второй пустотелый цилиндр, ось которого перпендикулярна к оси первого цилиндра (см. рис. 10). Газ, находящийся во втором цилиндре, не подвержен поэтому воздействию потока во внешнем цилиндре, и при изменении состава газа во внешнем цилиндре состав газа во внутреннем изменяется только за счет диффузии.

Подобную же конструкцию избрал Шекспир³ (рис. 11), применяя закрытую с одной стороны камеру, в которой находится измерительная проволока и которая привинчена к перпендикулярному, относительно газового потока, отверстию в приводящий газ трубке. Собственно измерительная камера отделена от газового потока слоем железных опилок, затрудняю-

¹ S. Weber, Ann. Physik 54, 325 (1917).

² A. Koepsel, loc. cit.

³ Shakespeare, loc. cit.

щих возникновение вихрей. Обмен газа при изменении концентрации газа в главном канале происходит за счет диффузии.

Юнг¹ применяет расположение, которое можно считать комбинацией обеих предыдущих конструкций; литую металлическую болванку, расверленную перпендикулярно обоим главным каналам и снабженную расширением. Газообмен между этим расширением и подводщими трубками осуществляется опять-таки за счет диффузии. В расширении помещен сверток медной проволоочной сетки, внутри которого находится измерительная проволока. Сверток служит наружной стенкой собственно измерительного сосуда, наподобие цилиндрических стенок в конструкциях Шекспира и Кепселя. Одновременно этот сверток допускает проникновение газа, подобно перекрытому железными опилками входу в измерительной камере Шекспира.

Фирма Сименс и Гальске² применяет способ вентиляции газовых камер, отличный от предыдущих и состоящий в том, что находящийся в измерительной камере газ обменивается благодаря незначительному и произвольно регулируемому течению. Как изображено на рис. 12, главная масса газа, как и в других конструкциях, минует измерительную камеру. Только очень незначительная часть потока проходит сквозь собственно измерительное

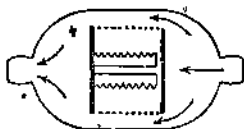


Рис. 10. Измерительная камера по Кепселю. Воздушные потоки перпендикулярны к оси камеры.

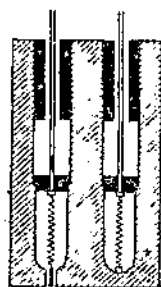


Рис. 11. Измерительная камера по Шекспиру. Газ сменяется диффузией.

пространство, обеспечивая таким образом непрерывное обновление газа. Между обоими ответвлениями газового потока имеет место определенный, очень малый, перепад давления, подобранный так, чтобы через шунтирующие капилляры проходил оптимальный газовый поток.

Этой конструкцией воспользовались Пальмер и Вивер при своих исследованиях в Бюро Стандартов; последним повидимому объясняется, что обе американские фирмы, Лидс и Норсрун, и Энгельгард, применили аналогичные конструкции, при чем первая из упомянутых фирм использовала для газообмена (см. рис. 13) тягу, образуемую нагретым нагревательной проволокой газом. В месте ответвления главной газовой трубки, проходящей перпендикулярно прибору, господствует, конечно, то же давление, так что незначительный поток газа обуславливается только поднимающимся вдоль проволоки нагретым газом. Если учесть, что тяга в короткой вертикальной измерительной трубке, благодаря незначительному повышению температуры газа, которое можно допустить без ущерба для измерения, определяется всего лишь разностью давлений между входом и выходом, равной тысячным долям миллиметра ртутного столба, то придется отнести газообмен при этой конструкции также главным образом за счет диффузии. Таким образом, при этой конструкции приходится считаться с большими искажениями.

¹ Jung, герм. пат. 433 398 (1925).

² Герм. пат. 306 397 (1914).

β) Значение газообмена

Во всех этих конструкциях можно усмотреть стремление сделать измерение, требующее исключительной точности, независимым от вредного влияния теплоты, неизбежно уносимой непрерывно возобновляющимся газовым потоком, на температуру измерительной проволоки.

Наиболее наглядно протекает процесс при движении газа под влиянием перепада давления между входом и выходом камеры. Если, например, желать впускать в камеру ежеминутно свежий объем газа, то при объеме трубки в 3 мл, что соответствует фактическим данным, необходимо пропускать сквозь трубку 3 мл в минуту. Этому количеству соответствует, при двух-атомных газах, теплоемкость $0,02 \cdot 10^{-3} \text{ кал/сек} = 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ ватт}$, при допущении, что газ в среднем нагревается на 2°C , что подтверждается

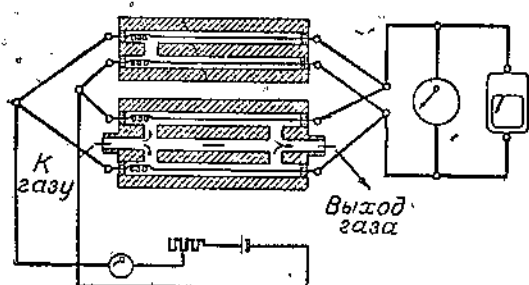


Рис. 12. Измерительная камера по Меллеру. Часть тока используется для быстрой смены газа.

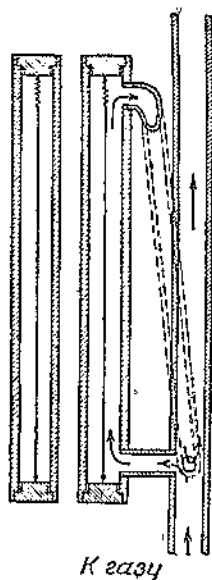


Рис. 13. Измерительная камера с продуванием посредством действия тяги от нагревателя.

интегрированием по площади сечения сосуда при перегреве проволоки на 90°C . Эти $0,09 \cdot 10^{-3} \text{ ватт}$, по сравнению с энергией, затрачиваемой на нагрев (в данном случае 0,38 ватт) составляют около $1/4000$; это может изменить температуру проволоки только на 0,025% — величина, которой можно пренебречь.

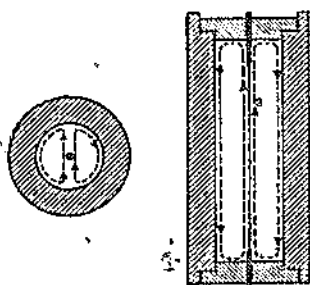


Рис. 14. Схема конвекционных токов при горизонтальном и вертикальном положении измерительной проволоки.

Как показали измерения в лаборатории Сименса и Гальске, такого охлаждения измерительной проволоки, как это ни странно, вообще не наблюдается. Горизонтально натянутая проволока, имеющая температуру около 100°C , омывается конвекционным потоком, направление которого изображено на рис. 14, снижающим температуру проволоки, примерно, на 10%. Если теперь представить себе, что газ находится в движении в направлении, перпендикулярном к плоскости чертежа, благодаря чему камера искусственно вентилируется, то проволока будет до из-

вестной степени защищена от теплопередачи через конвекцию благодаря наличию этой движущейся вдоль проволоки газовой массы. При правильных размерах прибора уменьшение теплотерь через конвекцию и отведение энергии газовым потоком взаимно уравниваются. Эти именно условия, как показывает изображенная на рис. 15 кривая зависимости охлаждения от скорости протекания газа, положены в основу прибора Сименса и Гальске (рис. 15). И при вертикальном положении измерительных проволок под влиянием возбуждаемого извне ламинарного давления, поток конвекции (рис. 14) уменьшается, так что, вследствие движения газа даже происходит незначительное, но все же заметное, нагревание проволоки.



Рис. 15. Влияние слабых токов на температуру измерительной проволоки.

Таким способом, в противоположность конструкциям, основанным на обновлении газа с помощью диффузии, достигается легко регулируемое постоянное обновление газа, что в значительной мере уменьшает искажения показаний при изменении концентрации газа. Пфлаум¹ установил, что искажение показаний приборов упомянутой выше фирмы сравнительно незначительно.

§ 9. Термическая часть приборов

а) Материал нагревателя

В качестве носителя энергии, нагреваемого электрическим током, применяется исключительно металлическая проволока, которая должна обладать, кроме того, возможно более высоким температурным коэффициентом сопротивления, чтобы измеряемая температура или разность температур двух одинаковых проволок вызвала возникновение возможно большей разности электрических сопротивлений. Кроме того, удельное сопротивление металла должно быть возможно высоким, чтобы, при данном, возможно большем, сечении проволоки (для максимальной долговечности и более удобной обработки) при заданных габаритах камеры, отдавалось наибольшее количество теплоты при наименьшей затрате тока. Поэтому из хорошо поддающихся механической обработке металлов применяется, кроме тантала и никкеля, платина, при чем последняя предпочитается всеми авторами, как вследствие удобства обработки, так и вследствие химической стойкости.

¹ W. Pflaum, Arch. Wärmewirtschaft, 8, 304 (1927).

β) Форма нагревателя

Относительно формы применяемого нагревателя, как это ни странно, не существует установившихся взглядов. В то время, как Шекспир и Кепсель применяют спирально намотанные проволоки, Меллер рекомендует туго растянутые, которые теперь применяются также Пальмером, Вивером и другими.

Несмотря на незначительную экономию в габаритах измерительной камеры, выполнение измерительных проволок в виде спиралей обладает целым рядом недостатков, наиболее существенными из которых является потеря необходимой прочности. Достаточно вспомнить, что имеющие большие коэффициенты электрического сопротивления чистые металлы обладают небольшим модулем упругости. Поэтому изготовленные из них спирали склонны (в особенности при малом шаге намотки) к колебаниям в случае сотрясений, вследствие чего могут получиться даже остаточные деформации и изменение сопротивления в нагретом состоянии. Кроме того невыгодно увеличивать количество проходящей сквозь единицу поверхности камеры теплоты, возрастающее при искусственном увеличении количества теплоты на единицу длины камеры. В результате этого получается очень медленное повышение температуры стенок после включения нагревателя, что влияет как на нулевую точку, так и на чувствительность прибора. По изложенным причинам, в приборах, построенных на принципе спирально-свернутой проволоки, перегрев этой последней при эксплуатации должен быть незначительным, а это в значительной мере снижает чувствительность измерения.

Согласно патенту Пархима,¹ нормальной проволоочной конструкции следует предпочесть винтообразно навитые металлические ленты. Таким способом без специальных приспособлений достигается натяжение носителей энергии, благодаря чему при изменениях длины вследствие нагревания не получается вредных деформаций ленты. Провес проволоки Меллер устраняет, прикрепляя проволоку к маленьким металлическим пружинам, изготовленным из эластичного металла и служащим одновременно для подвода тока к нагревательным проволокам. Этой конструкцией с успехом воспользовались также Пальмер и Вивер.

Своеобразную конструкцию нагревателя описывает Энгельгард,² воспользовавшийся, повидимому, идеей Пальмера и Вивера. При измерении имеющих сильное корродирующее действие газов (напр. хлора, который действует на платину при повышенной температуре), в особенности в присутствии хотя бы следов водяного пара, целесообразно применять проволоку, заключенную в стеклянный или кварцевый капилляр. Энгельгард применяет спирали из платиновой ленты, накрученные на кварцевый сердечник, снаружи окруженный кварцевой гильзой (рис. 16). Такие приборы, применяемые в качестве термометров сопротивления при определении теплопроводности, обладают некоторыми конструктивными преимуществами, состоящими в том, что такие элементы крепятся одним концом и не подвержены провесу. Их недостатком однако является то, что вследствие большой теплоемкости нагревателя для установления температурного равновесия требуется относительно много времени. Это является причиной погрешности

¹ Parchim, герм. патент 439 525 (1925).

² Engelhard, герм. пат. 485 739 (1926).

измерений, если вся система подвержена колебаниям температуры, что практически неизбежно. Если два таких элемента, включенные навстречу друг другу, не обладают одинаковой теплоемкостью, то вследствие изменения силы нагревательного тока положение нуля сдвигается, что, конечно, вызывает погрешность в показаниях. Кроме того, если исключить случаи работы с сильнодействующими газами, такое устройство бесполезно повышает стоимость прибора и искажает, благодаря тепловой инерции, показания его. Неравенство теплопередачи обеих кварцевых гильз компенсируется изменением расстояния между носителем энергии и стенкой камеры.¹

Наивыгоднейшей системой подачи энергии в конце концов можно считать совершенно прямолинейную натянутую проволоку, описанную впервые в патенте фирмы Сименс и Гальске. Связанное с повышением температуры изменение длины проволоки компенсируется находящимся внутри пустотелой камеры пружинным подвесом, прикрепленным к подводящим штифтам. В качестве материала для подвесов пользуются проволокой значительно большего сечения, чем сечение нагревателя, чтобы пружина, намотанная спирально и натянутая по оси измерительной проволоки, не нагревалась измерительным током и сохраняла свои упругие свойства. По этой причине рекомендуется применение сплавов, обладающих большой твердостью — золото-серебро и платина-иридий, которые целесообразно соединять с собственно измерительной проволокой антикоррозионным твердым припоем.

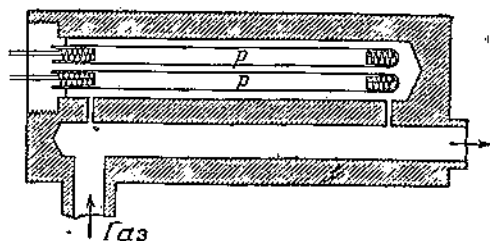


Рис. 16. Измерительная камера с измерительными элементами в кварцевых чехлах.

Арифметическим расчетом можно доказать, что, при данной длине измерительной проволоки, электрическая чувствительность не зависит от сечения проволоки, если работают с одинаковым перегревом проволоки, т. е., если соответствующие силы тока относятся друг к другу, как диаметры проволок. Но так как охлаждающее влияние концов измерительных проволок при толстой проволоке сильнее сказывается на понижении чувствительности и, кроме того, так как удобнее работать с гальванометрами, имеющими высокое сопротивление и требующими применения высокоомных проволок, то на практике применяют проволоки настолько высокоомные (т. е. тонкие и длинные), насколько это допустимо без уменьшения надежности измерений. Обычно применяют платиновую проволоку диаметром 0,03—0,04 мм.

у) Основные требования, предъявляемые к форме камеры

Следует отдавать предпочтение узким трубчатым газовым камерам,² так как в них влияние концентрации значительно меньше, чем в широких.

¹ Герм. пат. 518 177 (1927). См. также Линевег (F. Lieneweg) Z. angew. Ch. 45, 531 (1932).

² Герм. патент 306 397 (1914).

Но практический предел этому принципу положен условиями сопротивления электрическому пробю, границы которого лежат около 3—4 мм расстояния между стенкой камеры и проволокой. При заданных размерах нагревательных проволок, всякое уменьшение диаметра камеры связано с необходимостью увеличения силы тока, если хотят получить определенное превышение температуры проволоки.¹

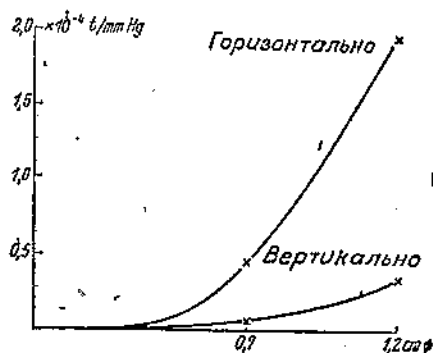


Рис. 17. Влияние давления на температуру проволоки t в зависимости от сечения цилиндрической камеры.

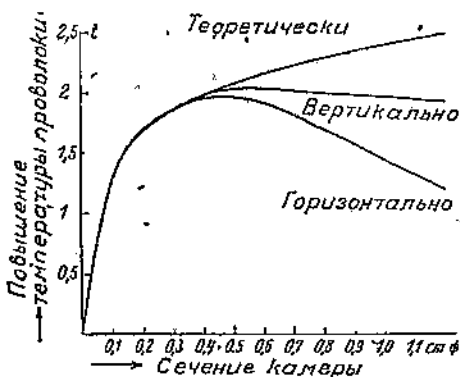


Рис. 18. Зависимость чувствительности и повышения температуры от сечения цилиндрической камеры при 1 атм. Размеры нагревательной проволоки и энергия постоянны. Максимальное повышение температуры 100°C .

оказывается теплее. Это увеличение чувствительности, при трубках диаметром 7 мм и повышении температуры проволоки на 100°C , равно, примерно, 10%. При более широких трубках, чувствительность повышается еще значительно (рис. 18).

Размеры этого влияния сильно зависят от разности температур. Разность между истинной и теоретической температурами, пропорциональная логарифму диаметра камеры, очень сильно возрастает с увеличением температуры из-

мерения проволоки, при постоянном составе газа, от давления этого последнего. Из диаграммы, изображенной на рис. 17, видно, что влияние давления очень незначительно, но в горизонтальном положении — в шесть раз больше, чем в вертикальном, и что оно сильно увеличивается при увеличении диаметра камеры. На эту разницу во влиянии конвекции при различных положениях камеры впервые указал Вебер.² Поэтому то камеры, расположенные вертикально, значительно чувствительнее тех же камер, но расположенных горизонтально, так как большая часть переноса тепла через конвекцию в первых отпадает, почему, при равной энергии нагрева, проволока

¹ S. Weber, Ann. Physik (4), 54, 875 (1917).

² S. Weber, Ann. Physik (4), 82, 470 (1927).

мерительной проволоки, так что, при увеличении температуры, оптимальные условия сдвигаются к меньшим диаметрам камер.

§ 10. Электрические измерения

а) Точность измерения сопротивления

На практике требуются очень точные измерения сопротивления, в особенности в тех случаях, когда приходится измерять незначительные изменения состава смеси и когда разность теплопроводностей для обоих интересующих нас крайних значений изменения состава мала. Если, например, разность температур проволоки и камеры, равна 100°C (этой величины по возможности не следует превышать) и наивысшее в интересующем нас ряде смещения отклонение теплопроводности равно 5%, то оказывается необходимым измерять разности температур в 5°C с наивысшей возможной точностью, например, 1%, т. е. до $0,05^{\circ}\text{C}$. При этом нужно иметь в виду, что такой отсчет, при обычном сопротивлении проволоки в 10 ом и температурном коэффициенте в 0,35% на градус C , соответствует разности сопротивлений в $0,01\% = 0,001$ ом. Такой точности, как известно, можно достичь только при применении схемы мостика Уитстона, в особенности в данном случае, когда измеряемое сопротивление сильно зависит от температуры и измерение производится при довольно высокой температуре проволоки. Вследствие этого в вышеприведенном примере нагревание вызывает повышение сопротивления на 35%, а это повышение относится к желаемой чувствительности, как 3500:1.

б) Контрольное сопротивление

Основная предпосылка столь точного измерения сопротивления по схеме мостика Уитстона заключается в том, что измеряемое сопротивление сравнивается с точно таким же вторым сопротивлением, которое применяется при определенных значениях теплопроводности окружающего его газа. Поэтому всегда применяют одинаково построенную камеру, наполненную одним из изучаемых компонентов, и измеряют отношение изменения сопротивления проволоки в газе неизвестной концентрации и контрольной. При таком способе результат измерений, по крайней мере в нулевой точке мостика, т. е. в условиях равенства обоих сопротивлений, не будет зависеть от разности температур проволок и от температуры пространства, так как влияние всех этих факторов на обе проволоки совершенно одинаково. В качестве двух других ветвей мостика Уитстона можно использовать две одинаковых катушки сопротивлений, например, из манганина, или, с целью дальнейшего повышения чувствительности, поставит еще две камеры с измерительными проволоками, находящимися одна — в контрольном, другая — в измеряемом газе; последняя схема применяется в анализаторах фирмы Сименс и Гальске.

Требуемая точность измерения в 0,01% сопротивления одной из ветвей влечет за собой необходимость выполнения известных условий, от которых в значительной степени зависит успех правильного функционирования всего прибора. Прежде всего сопротивления двух или, соответственно, четырех ветвей, должны быть совершенно равными. Далее, температурный коэффициент их сопротивления также должен быть одинаков для того, чтобы мостик

давал нулевое показание при одинаковом составе газов во всех камерах при любой температуре и силе тока. К этому присоединяется еще одно важное требование. Изменение сопротивления в зависимости от силы тока для всех проволок одного прибора также должно быть совершенно одинаковым; это требование может быть удовлетворено только при самой строгой точности и тщательности изготовления, обработки и браковки применяемых деталей. Кроме того, очень важно, чтобы выводы для тока или держатели проволок, отводящие от концов последних значительные количества теплоты, были также совершенно идентичны. Тогда эти источники ошибок, не влияющие при сравнительных измерениях на результат, взаимно исключаются. При абсолютных измерениях этот источник ошибок исключается различными способами.¹

γ) Необходимость постоянства температуры

Прежние авторы, поскольку это удалось установить при критическом рассмотрении описанных ими приборов, независимо от упомянутых выше трудностей, связанных с изготовлением измерительных проволок, несмотря на всю тщательность конструкции, терпели неудачу, главным образом при попытках установления полного равенства температур обеих камер; при этом необходимо помнить, что, для получения необходимой чувствительности, требуется равенство температур обеих камер с точностью до $0,04^{\circ}\text{C}$. Такого постоянства внешней температуры стенок Пальмер и Вивер достигли погружением всего прибора в термостат с автоматическим регулятором, чем затруднили возможность применения своего прибора на производстве. На практике Медлер² и Шекспир³ достигли той же цели, именно абсолютного равенства температур измерительной и контрольной камер, хорошо проводящим теплоту соединением стенок обеих камер, высверливая обе камеры в одном и том же бруске из хорошо проводящего тепло металла. Рекомендуется также, для окончательного исключения влияния изменения температуры окружающего пространства, не всегда постоянной во времени, применять кроме того хорошо проводящий тепло металлический кожух, помещая в него термически тесно связанные между собою камеры вместе с изоляцией. В случае появления практически неустраняемого температурного градиента вблизи кожуха, например, вследствие лучеиспускания или сквозняка, выполненный по возможности компактно кожух действует как термостат. Изоляция устраняет, в последнем случае, влияние на металлический брусок с каналами, местных неравенств температуры, так что температура стенок камер фактически остается одинаковой в пределах допустимой погрешности в $0,04^{\circ}\text{C}$.

Необходимо учитывать, кроме того, что температура камер заметно повышается вследствие разогревания проволок, почему поверхность камер нужно делать по возможности большой и придавать обоям, или, соответственно, четырем камерам абсолютно симметричную форму. Не рекомендуется также делать поверхность излучения бруска меньше $100\text{--}150\text{ см}^2$ на 1 ватт подводимой энергии, так как, в противном случае, могут сказаться вредные температурные влияния потоков конвекций.

¹ A. Eucken, *Physikal. Z.* 12, 1101 (1911).

² Moeller, *реп. пат.* 346 682 (1916).

³ Shakespeare, *анг. пат.* 124 453 (1916).

Исследование построенного по указаниям Юнга (см. стр. 79) прибора, поверхность излучения камеры которого была значительно меньше указанной нормы, показали, что нулевое положение мостика меняется в зависимости от продолжительности включения и от изменения охлаждения воспринимающего теплоту металлического слоя переменными количествами газа. Это изменение доходит до 1% и вызывается исключительно неправильностью конструкции. Конструкция Шекспира также не вполне удовлетворительна, поскольку металлический брусок с большой поверхностью не защищен кожухом и непосредственно воспринимает все колебания температуры помещения.

При крайних значениях градиента температуры измерительной камеры все же могут получаться незначительные погрешности. Критическое исследование приборов фирмы Сименс и Гальске в этом отношении произвел Пфлаум.¹

б) Измерение с помощью мостика

При всех технических применениях мостовой схемы, при помощи гальванометра с возможно большей чувствительностью, измеряется ток, проходящий по диагонали моста, в противоположность лабораторным способам измерения сопротивлений, при которых ток в диагонали приводится наблюдателем к нулю гальванометра. В некоторых конструкциях, например, фирмы Лидс и Норсруп, применяется саморегулирующийся пишущий гальванометр весьма интересной конструкции. Он автоматически приводит сопротивление моста к равновесию при помощи реохорда со скользящим контактом и механически записывает пером на бумажной ленте величину перемещения скользящего контакта по реохорду.

Нулевой способ, применяемый обычно при измерениях сопротивлений, при измерении теплопроводности не дает никаких принципиальных преимуществ по сравнению с так называемым способом отклонений: определенное изменение сопротивления измерительной проволоки не дает прямых указаний на величину изменения концентрации газа, если ток, нагревающий проволоку, не имеет определенной величины, установленной градуировкой. Независимость измерения от напряжения — главное преимущество нулевого способа — здесь не имеет места, так что выбор этой схемы мог бы оправдываться только чисто внешними причинами, например, желанием получить запись связанных взаимной зависимостью кривых; однако принципиально следует считать этот случай бесполезно сложным и ненужным.

Все авторы производят измерение разности сопротивлений обеих ветвей мостика Уитстона по так называемому способу отклонения, при помощи нормальных гальванометров или самописцев с падающей дугой¹. Сопротивления ветвей мостика равны только при вполне определенных концентрациях газа.

Поэтому ток в гальванометре равен нулю также только при этих концентрациях; в общем же, по диагонали течет ток i_d , представляющий собой функцию состава газа. Если w — сопротивление ветвей мостика, Δw — разность этих сопротивлений в измеряемом и контрольном газе,

¹ W. Pflaum, Arch. Wärmewirtschaft 8, 304 (1927).

а w_g — сопротивление гальванометра, то, в случае равенства сопротивлений всех четырех ветвей мостика, ток в диагонали равен:

$$i_g = \frac{i_0}{4} \cdot \frac{\Delta w}{w + w_g}.$$

Если все четыре ветви w представляют собой нагревательные проволоки, и две противоположные ветви находятся в газе неизвестной концентрации, то сила тока:

$$i_g = \frac{i_0}{2} \cdot \frac{\Delta w}{w + w_g},$$

при допущении, что Δw мало по сравнению с w и w_g , что в общем случае верно. Величина Δw существенно зависит от разности температур между стенкой камеры и проволокой, вызванной нагревающим током i . При заданной конструкции, токовой нагрузке, сопротивлении и температурном коэффициенте проволоки, Δw зависит только от теплопроводности окружающего газа и от разности концентраций в обеих измерительных камерах.

Поэтому, при возрастании силы тока, Δw увеличивается примерно пропорционально квадрату i_0 , так как температура измерительной проволоки приблизительно следует этой функции. Однако следует учитывать упомянутые на стр. 80 погрешности вследствие влияния температуры на теплопроводность. Получающаяся во многих наиболее важных случаях кривая 16 или 20 (рис. 7, стр. 80), дает возможность, как установлено Грюсом, производить измерение приборами, указывающими отношение силы тока в диагонали к нагревающему току или к рабочему напряжению мостика, если нагревающий ток подобран так, что касательная к кривой проходит через нуль. Таким образом получают независимые от рабочего напряжения показания для практически достаточно большой области.¹ Вообще же, стараются обычными способами поддерживать силу тока или напряжение постоянными.

Если желательно производить измерения с газами, обладающими большой теплопроводностью, и определять одинаковые изменения последней, то для того чтобы получить ту же чувствительность гальванометра приходится применять повышенные силы тока. Так как повышение температуры примерно пропорционально квадрату силы тока, то

$$i_1 \cdot \frac{\Delta w}{w + w_g} = i_2 \cdot \frac{\Delta w}{w + w_g},$$

можно заменить выражением:

$$\frac{i_1^2}{\lambda_1} = \frac{i_2^2}{\lambda_2},$$

так как Δw приблизительно пропорционально $\frac{i^2}{\lambda}$, т. е. $\lambda_1 : \lambda_2 = \frac{i_2^2}{i_1^2}$.

¹ Герм. патент 495 666 (1926). Обычно задача независимого от напряжения измерения разрешается способом, изложенным в англ. патенте 378 305 (1931), фирмы Сименс и Гальске.

При этом нужно иметь в виду, что обычно выгоднее вместо измерений абсолютных изменений теплопроводности производить сравнение чувствительностей при одинаковых изменениях концентрации, следствием которых являются различные изменения сопротивления, зависящие от теплопроводности обоих компонентов.

§ 11. Техника измерений

а) Выбор предела измерений

Необходимо вкратце указать на то, что охват измерениями очень широкой области в том случае, когда эти большие области концентраций связаны со столь же значительными изменениями теплопроводности, приводит к затруднениям. В качестве примера можно привести измерение бинарного ряда смесей воздуха и водорода. При установлении области измерений от 0 до 100% водорода оказывается, что чувствительность в области близкой к 100% водорода, значительно меньше, чем в участке близком к 0% водорода. Причина, влияющая на ход кривой чувствительности, изображенной на рис. 19, следующая.

При определенной силе тока нагрева, изменению концентрации газа на 1% водорода в воздухе соответствует изменение сопротивления в семь раз большее, чем при 100% водорода, так как достигнутая в атмосфере воздуха температура измерительной проволоки также в семь раз выше, чем в 100% чистом водороде, теплопроводность которого относительно воздуха равна семи. Это затруднение обходят, подразделяя область измерений, для получения более высокой чувствительности, на участки, как это будет указано в разделе „Практические применения“.

Очень часто наибольший интерес представляет чувствительность установки в смысле возможности получения возможно малых пределов измерения.

Если при проектировании прибора наивысшую допустимую температуру проволоки ограничивают 150—200°C, а наивысшую силу тока в мостике 500 мА (что имеет место при применяемых на практике платиновых проволоках диаметром 0,04 мм), то общее изменение сопротивления измерительной проволоки, при наиболее чувствительном стрелочном гальванометре с чувствительностью $30 \cdot 10^{-8}$ А, по всей шкале будет равно 0,2%. Это отвечает, примерно, 1°C при температуре проволоки в 200°C, если расчет произведен по температурному коэффициенту платины. Этот 1°C соответствует поэтому 0,5% изменения повышения температуры проволоки. Эта температура в свою очередь соответствует, если учтены все остальные факторы, влияющие на теплоотдачу, из которых главнейший — теплоотдача через выводы — примерно, одному проценту изменения теплопроводности

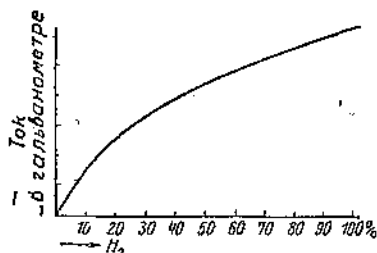


Рис. 19. Характеристика смеси H_2 (от 0 до 100%) — воздух при постоянном нагревательном токе. Вследствие низкой температуры проволоки при высоком содержании H_2 кривая имеет изгиб в сторону, противоположную той, которую можно ожидать из хода теплопроводности смеси H_2-N_2 (см. рис. 8).

Изменению теплопроводности различных газов в воздухе на 1% соответствуют следующее концентрации:

CO ₂	в воздухе	3	% (по объему)
CH ₄	" "	3	" "
H ₂	" "	0,3	" "
He	" "	0,5	" "
SO ₂	" "	1,5	" "
Cl ₂	" "	1,5	" "
NH ₃	" "	4	" "
O ₂	" "	15	" "
Ag	" "	3	" "
H ₂ O — пары	" "	2,5	" "
Органические пары, (ацетон, этиловый спирт)		2	" "
Органические пары с бо- лее тяжелыми молекулами (бензин, бензол)		1,5	" "

Чувствительностью, т. е. с уверенностью устанавливаемым минимальным изменением, можно считать 2 - 3% от данных выше концентраций, т. е. например, для CO₂ в воздухе — от 0,06 до 0,09%. Такая чувствительность едва ли достижима при каком-либо другом способе анализа, если он связан с объективным отсчетом или регистрацией. При применении зеркальных гальванометров вместо стрелочных, теоретически можно повысить чувствительность еще в 20 раз. Таким образом можно было бы получить изменение сопротивления на весь предел измерений в 0,01% от измеряемого сопротивления. Грюсс и Шмид¹ доказали, что это возможно и при различных температурах проволоки, хотя они работали с большими разностями теплопроводностей. Однако при значительно более низких температурах нагрева они смогли установить действительные разности в теплопроводностях до 0,05%, что соответствует 0,0008% изменения сопротивления при повышении температуры проволоки на 4° С. Наоборот, добавочным условием при работе с высокими температурами проволоки является только достаточное постоянство температуры бруска, что безусловно достижимо при применении упомянутых выше способов, в особенности — абсолютной симметрии установки. Розкрейс,² Уокер и Эрнст,³ а также Тидеман и Фишер⁴ (последние для изучения газообмена при обработке тканей) много доработали над приспособлением этого метода к требованиям наивысшей чувствительности.

Очевидное условие успешного достижения такой точности измерений заключается в отсутствии в измеряемых газах каких-либо не поддающихся контролю загрязнений, например, водяного пара, который, в особенности в очень малых количествах, трудно устраним. Адсорбированная стенками водяная пленка с трудом удаляется без остатка даже при продолжительном

¹ См. стр. 76 прим. 2.

² G. Rosecrans, Ind. Eng. Chem. 129 (1930).

³ A. Walker and E. Ernst, Ind. Eng. Chem. 134 (1930).

⁴ E. Tiedemann und A. Fischer, Biochem. Z. 247, 68 (1932).

пропускании сухого газа. Такого рода трудности, разумеется, встречаются при всяком способе анализа, связанном с определением столь малых концентраций.

β) Точность измерений

Точность измерений, как явствует из предыдущего изложения, определяется, главным образом, точностью электроизмерительных приборов. Мостик Уитстона в способе отклонения и, в особенности, мостик, для определения теплопроводности газовых смесей, требует относительно точной установки постоянства напряжения или силы тока, которые в практических случаях можно поддерживать с точностью до 0,5%. Если обратиться к рис. 7 (стр. 74), то окажется, что изменению силы тока, т. е. установленной ошибке в 0,5%, соответствует погрешность показаний в 1—1,5% от истинного значения, вызываемая тесной зависимостью тока в гальванометре i_g от тока нагрева ветвей моста i_0 . На этом основании, для получения наивысшей абсолютной точности, пользуются возможно малыми пределами измерений и малыми отсчетами на шкале, так как разности в концентрациях могут быть точно установлены только в пределах от 1 до 2% от показаний шкалы прибора. Если, например, избран указанный на стр. 89 минимальный предел измерений для водорода, то, при точности измерений в 2% от показаний шкалы, при пределе в 0,3% H_2 сравнительно простыми средствами достижима абсолютная точность способа, по крайней мере, в 0,006% H_2 . Не касаясь общеизвестных источников погрешностей электроизмерительных приборов, как то: влияние посторонних полей, трения, погрешностей отсчета,¹ укажем еще на один источник погрешностей, зависящий от величин, определяющих состояние измеряемого газа. Уже на стр. 72 было указано, что измерение почти независимо от давления измеряемого газа; при колебаниях атмосферного давления заметных погрешностей не наблюдается.

Иначе обстоит дело с влиянием температуры газа и измерительного прибора. Если пренебречь пока температурной погрешностью указывающего прибора, которая простыми средствами может быть сделана очень малой, то легко видеть, что в уравнение

$$i_g = \frac{i_0}{4} \cdot \frac{\Delta w}{w + w_g}$$

входит величина сопротивления w измерительного прибора, и что это сопротивление, по требованиям самого метода, должно сильно зависеть от температуры; в противном случае разность температур, получающаяся вследствие разницы в теплопроводностях, будет вызывать лишь незначительную разность сопротивлений. При повышении температуры, сопротивление измерительной проволоки будет поэтому увеличиваться, а ток в гальванометре i_g , при прочих равных условиях, уменьшаться. Эта погрешность легко устраняется приемом, состоящим в том, что w берется очень малым по сравнению с w_g , при чем w_g приходится делать независимым от температуры с помощью добавочных сопротивлений, вследствие чего теряется часть чувствительности. Далее на стр. 74 было указано, каково влияние выбора средней

¹ G. Keimath, Die Technik der elektrischen Messgeräte (1928).

температуры газа в измерительной камере на чувствительность. Ясно, что получающаяся разность сопротивлений Δw может, в некоторых случаях, сильно зависеть от температуры пространства, в частности тогда, когда теплопроводности обоих компонентов значительно отличаются по своим температурным коэффициентам. Если $\frac{d\lambda}{dT}$ идентично для обоих компонентов, то результирующее Δw также зависит от температуры; при этом принимается, что температурный коэффициент сопротивления применяемой металлической проволоки постоянен при изменении температуры, что имеет место для платины. Часто, однако, температурный коэффициент обоих компонентов различен (см. на стр. 74 пример CO_2 и воздуха). В этом случае ток в мостике сильно зависит от температуры измерительной системы, что дает ошибку, складывающуюся с отрицательной температурной погрешностью электрического измерения разности температур, или вычитающуюся из нее. При этом знак зависит от того, уменьшается или увеличивается разность теплопроводностей обоих компонентов при увеличении температуры. По патенту 437 704 фирма Сименс и Гальске компенсирует это температурное влияние очень изящным приемом.¹ Мостик Уитстона питают по схеме, составленной из добавочных и шунтирующих сопротивлений, выбор которых зависит от температуры пространства, при чем эти сопротивления подбираются так, что общая температурная погрешность измерения уничтожается благодаря соответствующему изменению i_0 . Компенсировать температурную погрешность можно также, искусственно вводя температурный коэффициент в измерительный прибор для определения тока нагрева i_0 , подбирая соответствующие шунты согласно указаний упомянутого выше патента. Это удается на практике сделать достаточно полно благодаря линейному ходу изменений всех температурных зависимостей. Единственным легко выполнимым условием является равенство температур всех сопротивлений и измерительного прибора, что достигается помещением всех указанных деталей в общий кожух. Пальмер (Palmer) и Вивер (Weaver) добились такой независимости от температуры, которую часто смешивают с нечувствительностью к разностям температур между измерительной и контрольной камерами, сложной установкой в термостате, чем затруднили применение своего прибора на практике.

Другие влияния физических состояний или сил на теплопроводность газов, за исключением явлений диссоциации, на которые указал впервые Нернст,² неизвестны. Нелишне ознакомиться с работами Иснарди³ и Лэнгмюра⁴ о влиянии диссоциации или других равновесных состояний на теплопроводность, и явление, которое может быть использовано при изучении равновесий. Из технически интересных газов упомянем только равновесие двуокиси азота⁵ и углекислого или карбаминоокислого аммония. В последнее время указывалось на влияние электрических и магнитных полей⁶ на теплопроводность. Оно настолько мало, что влияние посто-

¹ H. Grüss, Z. angew. Ch. 38, 888 (1925).

² W. Nernst, Jubelband Boltzmann, 904 (1904).

³ T. Isnardi, Z. Elektrochem. 21, 405 (1915).

⁴ I. Langmuir, Z. Elektrochem. 20, 498 (1914).

⁵ G. Magnanini und. V. Zunino, Z. physikal. Ch. 35, 870 (1900).

⁶ H. Senffleben, Physikal. Z. 32, 550 (1931); Physikal. Z. 33, 177 (1932). Z. Physik, 74, 757 (1932).

ронных полей на практике не сказывается. Все-таки мы здесь упоминаем об этом, так как здесь обнаружена аналогия с указанными ранее различиями в поведении газов при наличии и отсутствии дипольного момента.¹

Обзор всей литературы, касающейся теплопроводности, дан Траутцем и Цюнделем.²

у) Общее сравнение и критика

Резюмируя все изложенное о способе использования измерения теплопроводности для аналитических целей, можно сказать, что преимущественная применимость способа в производственной практике находится вне сомнений. Пальмер и Вивер следующим образом характеризуют преимущества этого способа в своей монографии.

При сравнении измерения теплопроводности с интерферометрическим, денсиметрическим, объемным и весовым способами, способ измерения теплопроводности оказывается на первом месте, благодаря

чувствительности,
малой величине инерции,
скорости измерений,
малому утомлению наблюдателя.

Далее, при осуществлении этого способа требуется минимальная подготовка и ловкость наблюдателя, минимальная вычислительная или теоретическая работа при оценке результатов. Он дает минимальную вероятную субъективную ошибку и требует, что очень важно во многих случаях, минимальных количеств газа.³ Кроме того, он является самым дешевым, по эксплуатационным расходам, газоанализатором.

Этот способ стоит на втором месте по
независимости от физических условий,

на третьем месте по

стоимости аппаратуры,
общеприменимости,

и на пятом, т. е. последнем, месте по

зависимости от эмпирической градуировки.

Последнее указывает только на невозможность полного расчета градуировочных кривых прибора.

При этом авторы совершенно не учитывают важности и сугубой пригодности способа для автоматической записи результатов, а также связанной с последней легкости передачи показаний на расстояние и централизации измерений, что является также важнейшим преимуществом данного способа, по сравнению с другими.

б) Практическое применение

§ 12. Физические условия применимости

Практическое применение способа определения парциальных давлений компонентов по теплопроводности газовой смеси возможно только в том случае, когда зависимость между составом газа и его теплопроводностью однозначна.

¹ W. Bonwitt и G. Groetinger, Z. Physik 72, 600 (1931).

² M. Trautz и A. Zündel, Z. techn. Physik 12, 273 (1931).

³ См. стр. 97, § 18 и стр. 91. прим. 1.

§ 13. Измерение бинарных смесей

За исключением упомянутых на стр. 76 случаев существования максимума в ряде смесения, этот способ применяется к смесям, содержащим только два компонента. Наиболее важные случаи применения в химическом энергетическом хозяйстве следующие: анализ и автоматическое регулирование газовых смесей, применяемых при синтезе аммиака; например, измерение или регулировка концентрации водорода — азота перед катализатором, разрешенное различными способами на различных предприятиях.¹ В качестве регулятора целесообразнее всего применять контактный гальванометр с падающей дугой, который устроен следующим образом.

Гальванометр, отброс которого указывает содержание водорода или азота, в той части шкалы, которая соответствует желаемой концентрации смеси, снабжен двумя контактами, над которыми колеблется указатель прибора. Через определенные, устанавливаемые по желанию, промежутки времени, падающая дуга, расположенная над указывающей стрелкой прибора, опускается под действием реле и отжимает стрелку на несколько мм вниз. Если стрелка находится как раз над одним из пружинных контактов, то падающая дуга замыкает последний, при чем, в зависимости от того, какой из контактов замкнут, минимальный или максимальный, т. е. имеется ли в наличии повышение или понижение концентрации одного из компонентов, замыкается цепь соответствующего вспомогательного мотора, связанного с вентилем, восстанавливающим равновесие смеси.

Другим важным случаем преимущественной применимости этого способа является контроль электрохимического производства водорода и кислорода. В этом случае один из газов или оба одновременно исследуются на присутствие загрязнений друг другом, зависящих от неплотности диафрагм в электролизерах, что, конечно, грозит большой опасностью взрыва добытого газа. И здесь также применяется в качестве указателя описанный ранее регулятор; при достижении определенной, заранее установленной концентрации вредной примеси, задолго до достижения границы взрывчатости смеси, регулятор приводит в действие акустические или оптические тревожные сигналы.

Для получения нужного малого предела измерений, водород, загрязненный небольшим количеством кислорода, нельзя сравнивать с камерой, наполненной воздухом, так как интересующие нас пределы измерений, примерно, от 0 до 5% кислорода в воздухе, невозможно определить с достаточной точностью при помощи прибора с пределом измерений 0—100% кислорода, в особенности потому, что вследствие различной теплопроводности обоих составов газа получится очень неблагоприятная характеристика, изображенная на рис. 19 (см. стр. 89). Поэтому целесообразно использовать в качестве контрольного газа чистый водород, которым наполняют герметическую контрольную камеру или, так как трудно достичь полной герметичности, пропускают сквозь камеру слабый постоянный поток водорода, получаемого, например, в небольшом электролизере. И в данном случае малый расход газа является преимуществом термического способа.

§ 14. Тройные смеси с постоянным соотношением двух компонентов

Не менее важна в практическом отношении возможность анализировать тройные смеси, два компонента которых связаны дополнительным, более

¹ W. Braun, Siemens Z. 12, 353 (1932).

или менее закономерным, соотношением. Это соотношение может заключаться в том, что парциальные давления обоих компонентов находятся в определенном отношении друг к другу. Например, производить определение водорода в воздухе, пользуясь этим как предупредительной мерой против взрыва в тех помещениях, где существует опасность появления водорода, можно благодаря тому, что парциальные давления азота и кислорода всегда относятся, как 78:21; в этом случае можно было бы, практически, говорить даже о бинарной смеси, так как теплопроводности азота и кислорода почти одинаковы. К этой же группе относится случай исследования важной в производстве аммиака смеси воздуха с аммиаком перед каталитическим окислением аммиака. Тут вполне уместно надежное определение теплопроводности, связанное, в случае необходимости, с регулированием содержания аммиака в оптимальной концентрации, с целью предупреждения получения слишком высоких концентраций аммиака, угрожающих взрывом. И в данном случае дело сводится к бинарной смеси газов, анализ которой возможен благодаря постоянству отношения парциальных давлений азота и кислорода.

К этому же роду анализов нужно причислить и определение паров органических растворителей, типа ацетона, в производстве искусственного шелка, бензина и бензола на экстракционных и лаковых заводах. Способ этот применим как для исследования отходящих газов на установках регенерации растворителей, так и для обнаружения ядовитых или взрывчатых газов в рабочих помещениях. Способ этот нашел применение в контроле испарений при прядении на фабриках ацетатного шелка.

§ 15. Тройные смеси при ином соотношении между двумя компонентами

Если отношение парциальных давлений двух газов в тройной смеси не постоянно, то все-таки возможны, и как раз в важнейших случаях, точные физические измерения, в особенности — измерение теплопроводности. Например, может существовать связь между анализируемым компонентом и концентрацией одного из двух других. Наглядным примером такого случая может служить определение углекислоты в топочных газах, имеющее исключительно важное практическое значение. Для каждого топлива имеет место стехиометрическое соотношение между содержанием углекислоты „ k “ и

кислорода „ O “, равное $20,9 - k \frac{20,9}{k_{\max}} \%$, где $k_{\max}$ — максимальная возможная концентрация углекислоты (при полном отсутствии кислорода). Тот же случай имеет место и при определении содержания SO_2 , выделяющегося при обжиге колчеданов. Анализ газов колчедановых печей во многих случаях также проводится по способу определения теплопроводности. К той же группе определения тройных смесей относится и исследование содержания аммиака в смесях водорода и азота, получаемых по каталитическому способу Габера-Боша. Смесь водорода с азотом можно здесь считать практически постоянной и рассматривать ее как один компонент, из которого после реакции образуется аммиак, обладающий достаточно резко отличающейся теплопроводностью. Измерение в данном случае производят, пропуская поток газа до реакции сквозь одну из камер, а после реакции — сквозь вторую, соединенную с первой по схеме мостика. Благодаря такому включению, измерение не зависит от небольших колебаний соотношения водорода и азота.

§ 16. Анализ тройных смесей при помощи измерений до и после вспомогательной реакции

Исследование тройной смеси дифференциальным способом до и после какой-либо реакции, в общем случае возможно только тогда, когда при этой реакции не происходит изменения числа молекул, или, как в вышеприведенном примере, соотношение остальных компонентов постоянно. Другим примером такого случая является определение окиси углерода в присутствии углекислоты по способу, предложенному Cambridge Instrument Co. Окись углерода окисляется до углекислоты и определяется разность теплопроводностей до и после проведенной специально для этого измерения реакции. При этом способе измерение теплопроводности является очень удачным методом, так как расход газа исключительно мал и реакция происходит очень легко.

Если при реакции изменяется число молекул, например, если при определении бензола в газе коксовальных печей или бензина в полукоксовальных печах, измеряют газ до и после промывки, чтобы определить поглонительную способность промывателя, то следует помнить, что при конденсации измеряемого газа (в данном случае — бензола или бензина) происходит вполне измеримое изменение теплопроводности вследствие выпадения одного из компонентов; с другой стороны, остальные неизвестные компоненты также изменяются. Поэтому данный способ принципиально пригоден только в том случае, когда соотношение остальных компонентов в смеси остается постоянным. Однако на практике во многих случаях можно добиться достаточной точности и при только приближенном выполнении последнего условия.

Этот способ можно, например, использовать для определения содержания кислорода в азоте, примешивая к последнему постоянную слабую струю водорода. Если измерять теплопроводность смеси до и после сжигания при недостатке кислорода, то результат может служить точной мерой количества израсходованного при сжигании водорода, а следовательно — и искомого кислорода. Таким образом удается приспособить обычные промышленные приборы для пределов измерения от 0 до 0,5% кислорода, при точности измерения в 0,01% кислорода. Точность особенно велика при самых малых пределах измерений (которые представляют наибольший интерес), так как при этом приходится примешивать незначительные количества водорода, за постоянством которых не надо следить.

§ 17. Тройные смеси, один из компонентов которых особенно резко отличается по своей теплопроводности

Даже в тех случаях, когда все указанные выше условия не выполняются, все же часто удается достигать достаточной технической точности при определении одного из компонентов тройной смеси. Это возможно, если теплопроводность определяемого компонента сильно отличается от теплопроводности остальных, или если значения теплопроводностей остальных очень близки друг к другу. Такой случай, например, имеет место при определении водорода в газе коксовальных и полукоксовальных печей, водяном и генераторном. Остальные компоненты (главным образом азот, окись углерода, метан и углекислота, а также высшие углеводороды) имеют почти одинаковую теплопроводность относительно водорода, почему теплопроводность смеси и может служить с достаточной точностью мерой содержания водо-

рода. Это условие оправдывается особенно точно, когда содержание CO_2 и CH_4 более или менее постоянно. Та же картина наблюдается при определении углекислоты в газе, известковых печей, так как остальные компоненты (азот, кислород и может быть окись углерода) обладают почти одинаковой теплопроводностью относительно CO_2 , что дает возможность применить этот способ и в важнейшем производстве соды по Сольвею. Все сказанное, разумеется, относится также и ко всем случаям, при которых окись углерода встречается вместе с кислородом и азотом, находящимися в переменных соотношениях.

В задаче настоящей главы не входит подробное рассмотрение всех комбинаций ¹ измерения теплопроводности с другими способами анализа и вспомогательными средствами. Укажем лишь на то, что во многих случаях при комбинировании описанного здесь метода с химическими реакциями удается создать способ точного определения изменения концентраций газа. Так, например, очень важно иметь способ для определения содержания аргона в смесях азота и водорода, которые получаются при процессе Габера. В таких случаях химический анализ настолько неудобен и требует такой затраты времени, что его даже нельзя сравнивать с физическим способом; чтобы получить очень точный способ определения аргона, необходимо лишь химическим путем удалить водород, так как речь идет о трехкомпонентной системе.

§ 18. Определение неизвестных газов

В заключение отметим, что по предложению Кемпбелла ² можно использовать микроманометр Пирани, т. е. метод измерения теплопроводности в высоком вакууме, для качественного анализа газов. Как известно, в области давлений, в которой средняя свободная длина пути примерно равна размерам измерительного сосуда, теплопроводность газа сильно зависит от давления, так как число молекул, движущихся от теплого места к холодному, а следовательно, и теплопередача, прямо пропорциональны давлению. Предложенный Пирани способ измерения вакуума, если его применять при различных температурах испытуемого объема газа, пригоден также для исследования кривых давления паров неизвестных веществ и открытия следов газов.

Измерение теплопроводности привело Бонгефера и Гартека ³ к открытию орто- и пара-водорода, так как об этих теоретически предсказанных модификациях водорода было известно, что они должны различаться по своим удельным теплоемкостям и теплопроводностям.

Этот, единственный в своем роде, успех описанного способа является отличным примером того, насколько широка область его применения.

¹ См. об этом гл. 11, § 2; кроме того F. Lieneweg, Z. angew. Ch. 45, 521 и 546 (1932).

² Campbell, Proc. phys. Soc. 5, 33 (1921).

³ K. F. Bonhoeffer и P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) 4, 113 (1929).

Оптические методы

П. Гмелин и Г. Зауер

1. Применение поглощения тепловых (инфракрасных) лучей

а) Способы записи поглощения тепловых лучей без спектрального разложения¹

§ 1. Физические основы²

Многие жидкости, газы и пары в растворах или смесях при освещении соответствующими источниками света (накаленные тела, напр. проволока лампы накаливания, штифт Нериста, пламя) обнаруживают настолько сильное поглощение тепловых лучей, что измерение или регистрация этого поглощения без спектрального разложения может заменить химический анализ, если только удастся установить однозначную зависимость коэффициента поглощения от концентрации или парциального давления соответствующей составной части. В каждом отдельном случае необходимо удостовериться в том, что это последнее условие выполняется; в особенности же важно проверить, является ли участие (постоянное или переменное) в поглощении растворителя или других находящихся в растворе составных частей аддитив-

¹ В основной химической промышленности уже с начала развития аммиачного процесса Габера-Боша ощущалась необходимость в непрерывной регистрации физико-химическим путем количества определенной составной части сложной смеси. В специальных случаях можно было надеяться достигнуть особенно хороших результатов измерением поглощения тепловых лучей, поэтому автором уже в 1919 г. был предложен пригодный для данной цели универсальный прибор с самописцем, который затем был разработан в 1920 г. Эрнстом (A. Ernst) для жидкостей и совсем недавно, в 1929 г., Мюллером (A. Müller) для газов и паров [самописец I. G. см. Chem. Fabr. 3, 448 (1930)]. В обоих приборах могут измеряться области поглощения как в видимом, так и в инфракрасном спектре. Другая конструкция автора, применяемая с 1926 г. для определения CO_2 и усовершенствованная в 1926 г. Шульце (G. Schulze) и в 1928 году Мюллером для газов и паров, предназначена преимущественно для инфракрасных лучей. Первым прибором, поступившим в продажу, регулируемого реостата производится в ручную, а отчет введенного сопротивления — визуально. Так как этот прибор без труда может быть приспособлен для непрерывной записи, то мы его кратко опишем в соответствующем месте текста.

² В дополнение к весьма сжатому изложению настоящего раздела рекомендуем ознакомиться с более подробными сведениями во втором разделе главы о видимой области спектра; они отчасти применимы и к тепловым лучам.

ным. То же самое нужно иметь в виду в отношении смесей газов и паров. Метод поглощения не может быть, конечно, применен к растворам, в которых большая часть поглощения приходится на долю растворителя или имеющейся наряду с анализируемым веществом другой составной части, если только нет возможности прибегнуть к спектральному разложению, о котором речь будет дальше.

Поглощение анализируемой составной части может происходить либо преимущественно в видимой или инфракрасной части спектра, либо распределяться между обеими. В обоих случаях многие задачи физического анализа могут быть решены измерением общего поглощения помощью термостолбика (напр., Рубенса или Молля) или болометра (термометра сопротивления).

Последний, повидимому, еще мало применяется в технике.¹ Показания обоих приборов пропорциональны интенсивности падающего излучения. Для первого случая, когда поглощение происходит, главным образом, в видимой части спектра, во многих случаях предпочтительнее колориметрический анализ.² Если приходится иметь дело с составными частями, общее поглощение которых относительно мало или резко выражено лишь в определенной зоне (в видимом спектре этот случай соответствует ясно выраженной окраске в проходящем свете), то можно настолько повысить долю измеряемого поглощения в общем лучеиспускании, что поглощение определится с достаточной точностью; это достигается предварительным пропусканием пучка лучей через соответствующий светофильтр, который задерживает большую часть излучения, непоглощаемого в среде. В инфракрасной части спектра способ светофильтра принципиально применим с тем же успехом, но на практике используется недостаточно, так как довольно трудно подобрать подходящие светофильтры.³ В качестве светофильтров для тепловых лучей при газовом анализе применяются газы с избирательным поглощением, CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , а также водяной пар. Шмидт предложил применять при определении CO_2 в присутствии CO кварц, который значительно слабее поглощает полосу CO_2 ($4,25 \mu$), чем полосу CO ($4,6 \mu$).⁴

Другой способ процентного повышения поглощения состоит в том, что при измерении применяют накалившее тело не с непрерывным спектром, а избирательный излучатель, например, пламя светильного газа.⁵ Это возможно лишь при условии, что избирательное излучение находится в исследуемой спектральной области поглощения.

На рис. 1 и 2-приведено несколько спектров поглощения жидкостей и газов, являющихся типичным примером расположения зон поглощения в доступном для технического изучения тепловом спектре [от $0,5$ до 12μ]. На рис. 3 изображена кривая распределения энергии в спектре сплошного теплового излучения штифта Нернста (около 1900°C) и раскаленной проволоки (900°C) с целью иллюстрации сдвига максимума излучения в сторону

¹ См. также стр. 102, прим. 1, где описывается новое интересное предложение фирмы Сименс и Гальске.

² См. об этом §§ 22—25 этой главы.

³ См. введение к описанию в герм. пат. 501 514 Сименса и Гальске.

⁴ См. герм. пат. 437 623 Сименс и Гальске.

⁵ Автор считает себя обязанным Пашену (F. Paschen) за это ценное указание, использованное в 1920/21 году для простейшего способа определения CO и CO_2 .

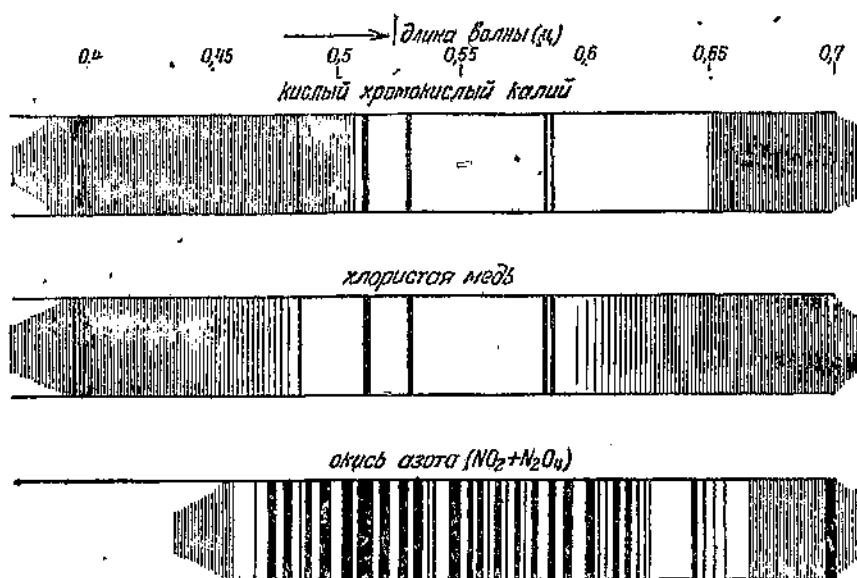


Рис. 1. Спектры поглощения жидкостей и газов в видимой части спектра.

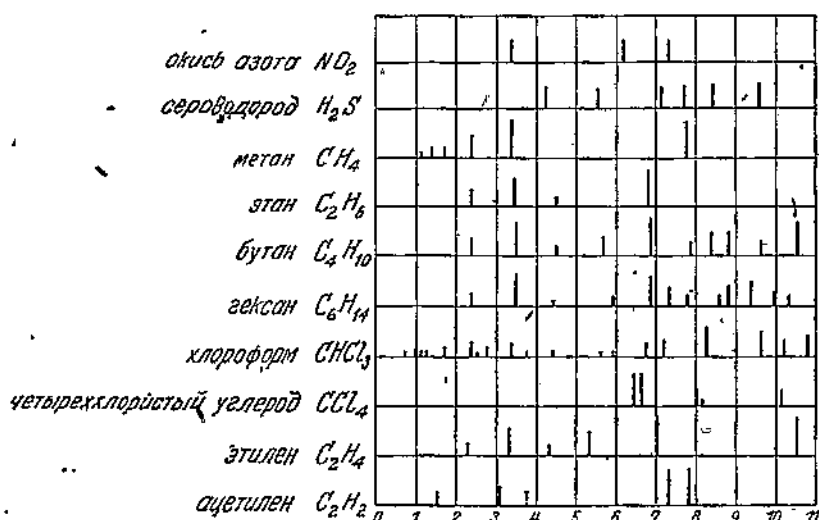


Рис. 2. Спектры поглощения жидкостей и газов в инфракрасной части спектра.

коротких волн при увеличении температуры излучателя. Для изучения абсолютно черного тела это смещение теоретически предусматривается законом Вина.¹

На рис. 4 изображена кривая распределения энергии в спектре двух избирательных излучателей (горелки Ауэра и Бунзена).²

Зона излучений горелки Бунзена по закону Кирхгофа - Бунзена³ совпадает с зонами поглощения находящихся в пламени светильного газа окиси углерода, уголекислоты и образовавшихся из водорода водяных паров. Поэтому пламя бунзеновской горелки оказывается особенно подходящим источником излучений для физического анализа CO и CO_2 по поглощению в неизбирательно поглощающих газах, каковы воздух и водород. На практике этот род анализа применяется лишь в редких случаях, так как имеется целый ряд технически более простых способов физического анализа этих газов.

Значительно проще, чем метод светофильтров и избирательных излучателей, оказались описываемые дальше два способа сравнения, дающие возможность производить измерение поглощения двумя путями. При этом пользуются двумя одинаковыми лучеприемниками, например, термостолбиками или болометрами, из которых один освещается непосредственно, а другой сквозь исследуемую смесь (жидкость или газ). Поглощение определяется при последовательном соединении с помощью нормального измерителя тока (самопишущего миллиамперметра или вольтметра) как разность энергии двух излучений⁴ или по схеме мостика с помощью измерителя отношения (прибор с перекрестными рамками) как отношение энергии обоих пучков контрольного и прошедшего через смесь.

В обоих случаях компенсируются колебания окружающей температуры, при втором, кроме того — все колебания интенсивности применяемого излучателя.⁵ Первый способ описывается дальше (стр. 104 и сл.) на двух примерах: для жидкостей и для газовых смесей. Второй способ ясен из схематического рис. 5;⁶ он будет описан лишь в кратких словах, так как только что начинает применяться в технике. В схеме моста 7 болометры 3 — не-

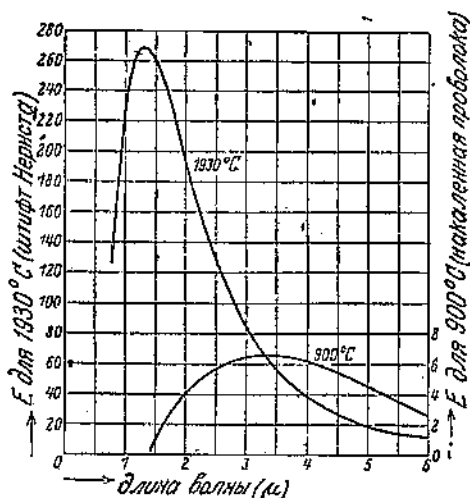


Рис. 3. Тепловые спектры штифта Нернста (1930°С) и накаленной проволоки (900°С).

¹ См. Kohlrausch, Prakt. Physik, 16 изд., стр. 454 (1930).

² По Müller-Pouillet.

³ См. Kohlrausch, цит. выше, стр. 453.

⁴ См., например, герм. патент 309 627 (F. Krüger, O. Reinkobert u. H. Rieger).

⁵ Так как поглощение меняется с температурой излучателя не только по интенсивности, но и по длинам волн.

⁶ Герм. пат. 501 514 и амер. пат. 169 138 Сименса и Гальске.

посредственно и 5 — через поглощающую среду M , освещаются излучателем S ; ток в диагонали, пропорциональный поглощению, поступает в рамку

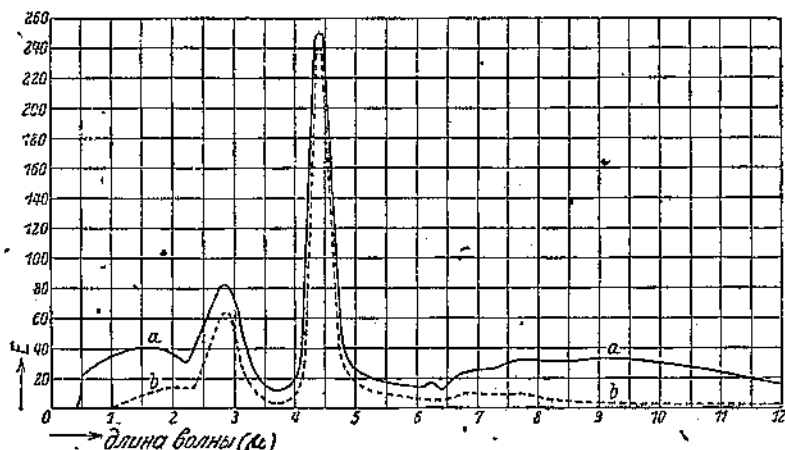


Рис. 4. Тепловые спектры а) Ауэровской горелки и б) Бунзеновской горелки.

7 прибора с перекрестными рамками 11. В мосте 2 освещается непосредственно лишь болометр 4; ток в диагонали, пропорциональный излучению, принятому 4, поступает в рамку 8.

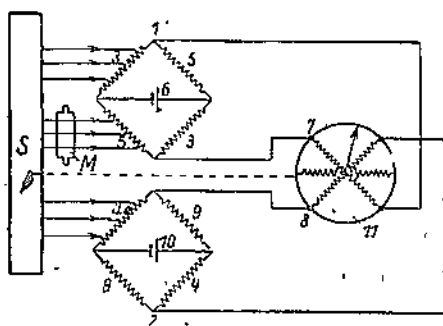


Рис. 5. Схема газового анализа при измерении поглощения с измерителем содержания (прибор с скрещенными катушками) фирмы Сименс и Гальске.

дельного поглощения данного вещества.² Количественная связь между поглощением излучения и толщиной слоя d вещества, может быть выражена общезвестным законом поглощения Буге-Ламберта,³

$$J = J_0 \cdot e^{-kd},$$

¹ Дополнительный патент к герм. пат. 501514 Сименса и Гальске.

² Герм. пат. 465 899 Сименса и Гальске (H. Schrick).

³ Kohirausch, цит. выше стр. 449. Подробности Wien-Harms, Hdb. d. Physik, XIX, стр. 253 и сл. (для жидкостей) и стр. 274 и сл. (для газов и паров).

где J_0 — интенсивность падающих, J — прошедших лучей, h — постоянная поглощения. ¹ Этот закон справедлив в том случае, если поглощение относится к определенной длине волны и если исключено влияние на поглощение взаимодействия соседних поглощающих молекул друг на друга. ² При работе без спектрального разложения, т. е. при наличии в излучении различных длин волн, вместо приведенного простого соотношения мы имеем дело с их суммой (ΣJ). Число слагаемых равно общему числу тонких полос поглощения или числу полос поглощения после прохождения света сквозь примененный светофильтр. Вычислять эту сумму в большинстве случаев бесполезно, так как при отдельных технических анализах иногда по конструктивным соображениям, приходится производить эмпирическую градуировку. Важно лишь заметить, что при расчете суммы получается функция, похожая на приведенную выше показательную функцию, вообще говоря, с несколько меньшей кривизной, ³ почему необходимо, так же, как при измерении поглощения при одной длине волны, и при интегральном измерении (с дополнительным фильтром или без него) подбирать толщину поглощающего слоя так, чтобы измерение происходило на крутой (ненасыщенной) части кривой поглощения. Из этого следует также, что при одной и той же толщине поглощающего слоя нельзя охватить очень большую область измерений, так как иначе верхняя часть, соответствующая более высоким концентрациям поглощающего вещества, будет измерена со значительно меньшей точностью. Мы не приводим здесь значений постоянных поглощения в различных областях спектра, так как важные в теоретическом отношении числа принесут мало пользы на практике. ⁴ Мы считаем более целесообразным при описании различных анализаторов приводить результаты измерений в милливольт-ах, а поглощение выражать в процентах от излучения, поглощенного термостолбиком в отсутствии искомого поглощающего вещества, так как лишь последнее относительное число имеет практическое техническое значение.

Для полноты изложения заметим еще, что при помощи измерения поглощения тепловых лучей можно определять также содержание тумана, пыли, ⁵ и осадков в газах или жидкостях, если только эти жидкие или твердые тела взвешены в измеряемой среде и не коагулируются и не выпадают в виде осадков. И здесь можно встретиться с пограничным случаем; когда целесообразнее производить измерение оптическим путем, ⁶

¹ Для растворов и смесей газов $h = KC$, где K — постоянная, C — концентрация (закон Бера).

² См. примеч. 1 и Wien-Harms XIX, стр. 255/56, 288, 294, кроме того: J. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie, 2 изд., стр. 299 (1927) (относительно появления дисперсных систем). Краткий обзор отклонений от закона Бера в различных газах и парах, см. Wimmer, Ann. Phys. 81, 1091 (1926).

³ См., например, рис. 12. Суммарная функция тем меньше соответствует чистой показательной, чем разнороднее показатели отдельных слагаемых, т. е. чем больше различие поглощения при различных длинах волн.

⁴ Постоянные поглощения для жидкостей, газов и паров см. Landolt-Börnstein, стр. 822 и сл. и 893 и сл., также Справочник физических, химических величин Технической Энциклопедии т. IX (1932).

⁵ Дымописец Сименса и Гальске; см. H. Miething, Siemens Z., апрель (1928).

⁶ Так как в этом случае проявляются еще оптические эффекты (явление Тиндалля или флуоресценция), вообще говоря, зависящие от величины частиц и могущие влиять на однозначность измерения (см. об этом: „Оптические способы“ 2, §§ 22—25).

но все же способ поглощения тепловых лучей, если только он дает однозначные и достаточно точные результаты, следует предпочесть, так как регистрация при этом производится термостолбиком или болометром, которые проще и надежнее применяемых при оптических измерениях фотоэлементов, требующих усилителей.¹ Как и при оптических измерениях с помощью колориметров² и нефелометров, при поглощении приходится пользоваться способом сравнения с соответственно подобранными стандартными веществами. В качестве таковых можно пользоваться растворами или газовыми смесями из тех же составных частей, что и исследуемые („естественные“) стандарты, или „искусственными“, приготовленными из других веществ, стандартами, при условии, чтобы их спектр поглощения не отличался от спектра поглощения естественных. Так, например, вместо растворов можно применять стеклянные светофильтры с определенной дымкой или окраской. Для газов можно пользоваться вместо набора стандартов одним единственным, меняя степень поглощения изменением давления. При этом, однако необходимо учитывать возможность возникновения при изменении давления побочных явлений.³

§ 2. Абсорбциограф I. G. для жидкостей

Этот прибор,⁴ предназначенный для непрерывного контроля степени окисления щелока для очистки газов, содержащих окись меди (см. рис. 6),

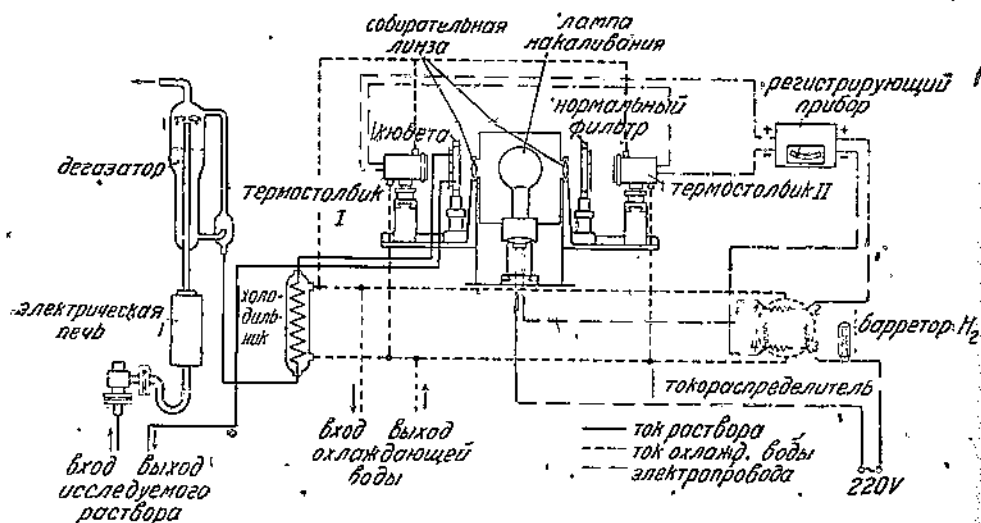


Рис. 6. Схема регистратора поглощения в жидкостях (I. G.).

состоит из расположенной в середине оптической скамьи проекционной лампы накаливания в 250 watt, укрепленной на ножке с своим микроме-

¹ Основным условием измерения как оптического, так и теплового поглощения является отсутствие тепловых и фотохимических влияний излучателя на исследуемое вещество.

² См., например, гл. IX, § 4 γ, а также данную гл. 2, § 22—25.

³ См. пример определения CO, § 7, 113.

⁴ В продажу прибор не поступает.

трическим винтом; слева от нее находится собирательная линза, кювета, через которую непрерывно протекает из рабочего трубопровода испытуемый щелок, предварительно пропускаемый через дегазатор с электрическим обогревом и холодильник, и, наконец, термо-столбик из манганина-константана с 30 спаями (сопротивление 200 ом), на который падает концентрированный собирательной линзой и прошедший сквозь раствор пучок лучей. Справа от лампы находятся те же приборы, только вместо кюветы поставлен светофильтр. Оба термостолбика, также снабженные вертикальным и горизонтальным микрометрическими винтами, включены навстречу друг другу в цепь самопишущего милливольтметра (со шкалой на 6,12 или 18 mV), отрегулированного так, что термоэлектродвижущие силы, вызванные излучением, не прошедшим сквозь кювету и светофильтр, одинаковы по величине и противоположны по направлению и поэтому не вызывают отклонения стрелки самописца. Если же поставить на место кювету со щелоком, то вследствие поглощения излучения ионами окиси меди возникнет термоэлектродвижущая сила, пропорциональная интенсивности поглощенного излучения. Поэтому термоэлектродвижущая сила может служить мерой концентрации ионов окиси меди, если определить функциональную зависимость между интенсивностью поглощения и концентрацией. Такие определения производятся эмпирическим путем при помощи нескольких растворов известной концентрации, так как здесь вместо закона Бера имеет место суммарная функциональная зависимость (см. стр. 103). Если приходится иметь дело с очень слабым поглощением, то работают без указанного ранее светофильтра. При анализе сильно поглощающих растворов отклонение гальванометра снижается с помощью соответствующего светофильтра (нормального фильтра) до тех пор, пока оно не дойдет до нуля при самой малой из наблюдаемых концентраций, что даст возможность использовать всю шкалу самописца для желаемого диапазона концентраций. Толщина поглощающего слоя, согласно сказанному на стр. 103, подбирается в соответствии с диапазоном концентраций; для вышеприведенного примера, она равна, примерно, 2 мм. Кювета, фильтр, линза и лампа накаливания изготовлены из стекла, поэтому прибор пригоден только для определения поглощения в видимой части спектра и в примыкающей к ней инфракрасной части до 2,5 μ . На рис. 7 изображен внешний вид прибора без проводки. На рис. 8 приведена градуировочная кривая прибора для случая анализа раствора, содержащего окись меди, из которой видно, что способ обладает высокой чувствительностью. Как уже указано на стр. 101, колебания окружающей температуры в этом приборе могут быть компенсированы, если удается защитить оба термостолбика от неравномерного нагревания. Проще всего это достигается водяными рубашками (см. рис. 6). При этом стрелка самописца устойчиво стоит

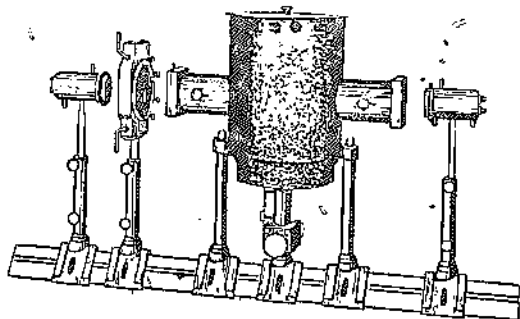


Рис. 7. Внешний вид регистратора поглощения в жидкостях (I. G.).

Рис. 8. Градуировочная кривая прибора для случая анализа раствора, содержащего окись меди, из которой видно, что способ обладает высокой чувствительностью. Как уже указано на стр. 101, колебания окружающей температуры в этом приборе могут быть компенсированы, если удается защитить оба термостолбика от неравномерного нагревания. Проще всего это достигается водяными рубашками (см. рис. 6). При этом стрелка самописца устойчиво стоит

на нуле; на нем не отражаются также колебания интенсивности излучения лампы, вследствие колебаний напряжения в сети. Наоборот, чувствительность измерений в в сильной степени зависит от колебаний интенсивности излучения, если лампа не защищена от колебаний напряжения в сети. Если можно не опасаться резких изменений тока, то колебания в сети значительно смягчаются включением последовательно с лампой накаливания железо-водородного сопротивления (барретера) Нернста. Для учета происходящих при записи анализа погрешностей от внезапных толчков тока применяется двухточечный самописец, записывающий каждый раз после термотока и силу тока в цепи лампы. При постоянном токе это осуществляется с помощью добавочного сопротивления, при переменном — лишь преобразованием в постоянный ток. Это преобразование в данном приборе осуществляется с помощью термостолбика,¹ схема которого изображена на рис. 6. Постоянная термоэлектродвижущая сила возникает в точках 2 и 4, параллельно включенных двойных термоэлементов 2—1—4 и 2—3—4, имеющих одинаковый потенциал переменного тока. Концы термоэлементов 1, 2, 3 и 4 поддерживаются при одинаковой температуре при помощи водяной рубашки. Контрольной записью охватываются и остальные электрические неисправности в лампе, как выключение ее, заземление и т. п.

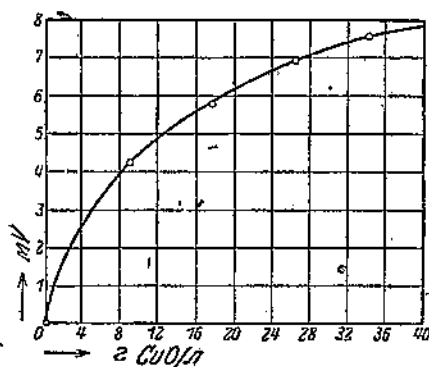


Рис. 8. Калибровочная кривая для регистрации концентраций CuO с самописцем фирмы I. G.

Для удобства контроля нулевого положения рядом с кюветой помещен постоянный, так называемый, нормальный фильтр (см. рис. 6), который может быть передвинут на место кюветы: если схема в порядке, то стрелка самописца возвращается к нулю или близко к нему. Для возможности постоянного контроля чувствительности без помощи стандартных растворов как кюветой, так и светофильтром соединен контрольный светофильтр;² при вдвигании одного из этих фильтров в пучок лучей, отклонение стрелки должно увеличиваться всегда на одну и ту же величину, если чувствительность прибора не изменилась. Благодаря прочности конструкции всего прибора его не приходится регулировать на производстве, если только предварительная регулировка произведена тщательно; сильные сотрясения от работы машины не влияют на показания прибора. Изменение нулевого положения, как правило, наступает через определенный период эксплуатации вследствие загрязнения кюветы. Обнаруживается оно с помощью нормального фильтра и устраняется чисткой кюветы. Во многих случаях, в особенности при медных щелоках, рекомендуется устройство грязевого фильтра перед впускным краном. Самописец, в случае необходимости, может быть снабжен контактом для сигнализации тревоги

¹ H. Schering, Z. Instr. 32, 72 (1912).

² При рассмотренном ранее примере применения, поглощение этого контрольного фильтра соответствует увеличению содержания CuO на 4 г в литре, раствора.

в случае понижения известных пределов концентрации. В том случае, когда необходимо иметь запись разности концентраций одного и того же поглощающего вещества в двух растворах, правый светофильтр заменяется такой же кюветой, какая находится слева, и сквозь нее пропускается второй раствор. При этом необходимо учитывать, что чувствительность отсчета, при больших колебаниях концентрации контрольного раствора, сильно меняется, так как кривая поглощения используется при этом в зонах различной крутизны.

§ 3. Нефелометр и абсорбциометр Молля (Moll).

Этот прибор, изготовляемый фирмой Киппа (Kipp und Zonen, Delft), как уже указано на стр. 99, предназначен лишь для отдельных измерений в неподвижных растворах. Насколько нам известно, это — единственный прибор указанного типа, имеющийся в продаже, обладающий достаточной чувствительностью и могущий без труда быть переделанным в самопишущий с непрерывным потоком исследуемой жидкости, поэтому мы приводим его схему и изображение внешнего вида. Приспособления для применения его на производстве и для градуировки те же, что и для абсорбциогрфа I. G. На рис. 9 изображена схема прибора. Прибор регулируется оптически и угольным реостатом R так, чтобы под действием излучения четырехвольтовой лампы накаливания в обоих высокочувствительных термобатареях с сопротивлением в 40 ом возникали

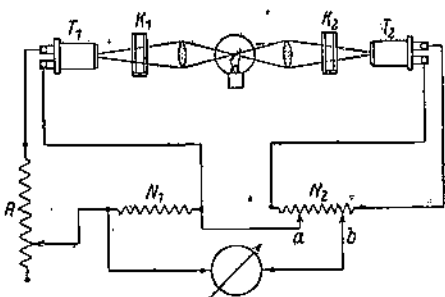


Рис. 9. Электрическая схема к измерителю рассеяния и поглощения фирмы Киппа.

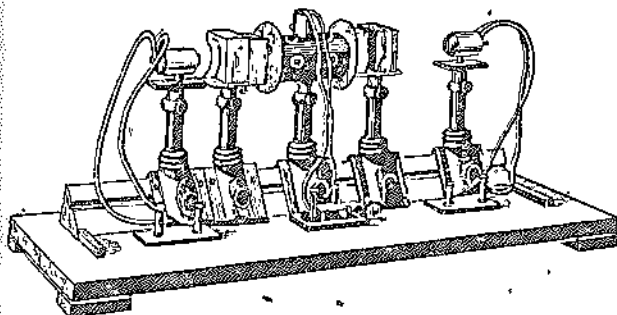


Рис. 10. Измеритель рассеяния и поглощения фирмы Киппа (внешний вид).

термоэлектродвижущие силы, вызывающие в обоих шунтах N_1 и N_2 с сопротивлением по 50 ом равной силы ток. Шунт N_2 состоит из 9 катушек по 5 ом и 10 катушек по 0,5 ома. Если помутнение или поглощение в кювете K_1 увеличивается, то термоэлектродвижущая сила термостолбика T_1 становится меньше и стрелка гальванометра отклонится. Это отклонение снова приводится к нулю передвижением рукояток a и b двухступенчатого реостата N_2 , служащего делителем напряжения, после чего производится отсчет величины сопротивления, расположенного между контактами a и b . Шунт N_2 может быть градуирован в процентах поглощения относительно поглощения находящегося

термоэлектродвижущие силы, вызывающие в обоих шунтах N_1 и N_2 с сопротивлением по 50 ом равной силы ток. Шунт N_2 состоит из 9 катушек по 5 ом и 10 катушек по 0,5 ома. Если помутнение или поглощение в кювете K_1 увеличивается, то термоэлектродвижущая сила термостолбика T_1 становится меньше и стрелка гальванометра

в K_2 вещества. Этот способ является особенно пригодным для градуировки стандартных растворов для самописцев, так как он не зависит от гальванометра, применяемого здесь в качестве нулевого прибора. При употреблении гальванометра с сопротивлением в 50 омов и чувствительностью в $6 \cdot 10^{-9}$ А можно надежно определять помутнение в 0,1% в слое воды, толщиной в 10 мм, что соответствует 1 мм отклонения зайчика гальванометра при расстоянии до шкалы в 30 см. На рис. 10 дано изображение технического прибора без шунтов и гальванометра. Совершенно очевидно, что прибор может быть приспособлен и для непрерывной производственной записи. Спектральная область применения — та же, что и у прибора „I. G.“ для жидкостей.

§ 4. Абсорбциограф I. G. для газов и паров¹

Этот прибор является видоизменением прибора того же наименования для жидкостей, приспособленным также для повышенных температур и особенно удобным для определения поглощающих составных частей в газах и парах, хотя он может быть использован и для жидкостей. Он построен специально для записи концентраций NO_2 в смесях NO_2 с воздухом. Хотя

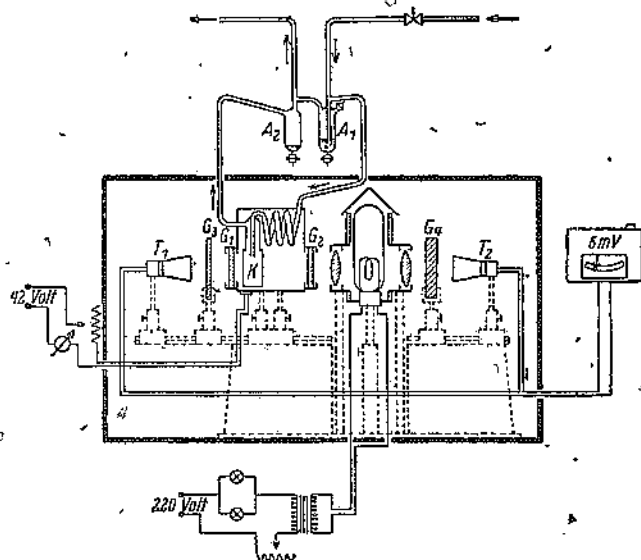


Рис. 11. Схема регистра́тора поглощения для газов и паров (I. G.).

этот прибор в принципе и мало отличается от описанного на стр. 104 и сл., все же считаем полезным остановиться и на этом физическом способе, так как определение окиси азота является очень важным при многих химических процессах и особенно неприятно и громоздко в химико-аналитическом отношении. В этом случае приходится работать при более высокой температуре, так как при комнатной, в соответствии с химическим равновесием между NO_2 и N_2O_4 , большая часть NO_2 находится в виде N_2O_4 , не погло-

¹ В продажу не поступает.

нающего излучение, прошедшее сквозь стеклянную оптику. При 20°C лишь 25% исследуемой окиси азота присутствует в виде поглощающих молекул NO_2 , тогда как остальные 75% состоят из ассоциированных в N_2O_4 молекул, не обладающих свойством поглощать проходящее излучение. Наоборот, при $140\text{--}160^{\circ}\text{C}$ почти весь газ (98%) диссоциирован до сильно поглощающего NO_2 ¹ (см. спектр поглощения на рис. 1); поэтому подогревая кювету с подводными трубопроводами до 150°C можно физическим путем непрерывно определять поглощение в видимой части спектра. Так как на пути лучей находятся толстые слои стекла, то определение поглощения в инфракрасной части спектра невозможно. Прибор изображен схематически на рис. 11. В качестве термостолбиков применяются общеизвестные столбики

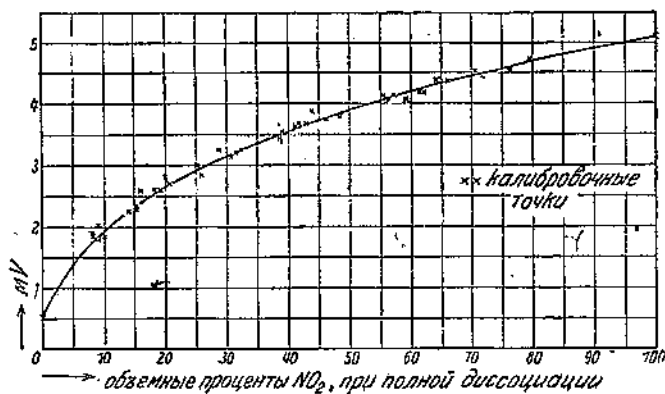


Рис. 12. Калибровочная кривая для анализа NO_2 к регистратору фирмы I. G.

Молля, включенные навстречу друг другу в цепь самописца на 6 mV (внутреннее сопротивление 140 ом). Кювета K из тугоплавкого стекла (для исследуемого слоя толщиной 26 мм) вместе со змеевиком предварительного подогрева погружена в электрически нагреваемый до 150°C шкаф, снабженный наружной тепловой изоляцией. Инфракрасное излучение сильно ослабляется стеклянными окнами G_1 и G_2 шкафа, покровными стеклами термостолбиков и, кроме того, стеклянными пластинками G_3 и G_4 . Для предотвращения проникновения в прибор частиц жидкости, в газопровод включены водоотделители A_1 и A_2 .

Для суждения о чувствительности этого кажущегося на первый взгляд несколько смелым способа приводим на рис. 12 градуировочную кривую, полученную с помощью проекционной лампы мощностью в 600 ватт. Мы не входим при этом в обсуждение довольно кропотливых физических и химических способов градуировки. При этой градуировке необходимо учитывать, что при 150°C лишь 98% наличной окиси азота присутствует в виде NO_2 и поглощает. Отмеченные крестиками точки градуировки получены физическим путем, а именно смешением отмеренных количеств воздуха и NO_2 . Концентрации на рис. 12 означают объемные проценты NO_2 при допущении

¹ M. Bodenstein и M. Katayama, Z. physikal. Ch. 69, 43 (1903).

полной диссоциации. Очевидно, что измерения оказываются годными по всему диапазону от 0 до 100% NO_2 , но чувствительность способа, обусловливаемая логарифмическим характером ¹ кривой, сильно изменяется с изменением концентрации. Относительная чувствительность (степень воспроизводимости отдельных измерений) при непрерывной записи значительно выше, чем при градуировке, так как эта последняя никогда не производится при столь постоянных условиях опыта, как непрерывное измерение поглощения.

В отдельных производствах концентрации определяются не в пределах от 0 до 100% NO_2 , а в гораздо более узких, например, от 80 до 100%, от 5 до 10% или от 0,05 до 0,1% NO_2 ; поэтому крайне желательно для каждого из этих пределов измерений в отдельности подобрать толщину поглощающего слоя; соответствующую наивысшей чувствительности способа. Если допустить, что здесь приложим закон Бера, что позволительно с достаточной степенью приближения, то можно по измеренным для слоя толщиной в 26 мм значениям, приведенным на рис. 12, примерно подсчитать точность измерений при других толщинах поглощающего слоя. Результаты такого подсчета представлены в табл. 1, где под точностью измерения понимается изменение концентрации NO_2 в процентах на 0,5 деления (0,05 мВ) милливольтметра.

Таблица 1
Точность определения NO_2 абсорбциографом I. G.

Область концентрации % NO_2	Точность измерения в % NO_2 для различной толщины слоя d			
	$d = 6,5$ мм (вычислено)	$d = 26$ мм (измерено)	$d = 104$ мм (вычислено)	$d = 260$ мм (вычислено)
0	0,63	0,15	0,06	0,03
1	0,73	0,2	0,08	0,05
5	0,83	0,35	0,2	0,15
10	1,25	0,6	0,4	0,24
15	1,43	0,75	0,59	—
20	1,72	0,95	0,72	—
30	1,9	1,2	—	—
40	2,1	1,45	—	—
50	2,2	1,7	—	—
60	2,6	1,8	—	—
70	3,0	2,0	—	—
80	3,2	2,05	—	—
90	3,5	2,25	—	—
100	4,2	2,35	—	—

Из таблицы можно видеть, во-первых, что при возрастании толщины слоя значительно возрастает точность измерений, в особенности при малых концентрациях, во-вторых, что не имеет смысла пытаться повысить точность при более высоких концентрациях уменьшением толщины слоя. Повышению чувствительности этим путем положен естественный предел, так как при увели

¹ Как уже указано на стр. 113, без спектрального разложения нельзя ожидать чистой экспоненциальной функции, поэтому градуировку приходится производить эмпирическим путем.

чения толщины слоя возрастают и потери излучения в поглотительной камере. Например, для получения точности в 0,03% NO_2 потребовалась бы толщина камеры в 260 мм. Для получения более высокой точности рекомендуется поэтому обращаться к методу поглощения с применением фотоэлемента, который, например, описан в гл. V, § 16.

Само собой разумеется, что прибор можно применять и для анализа жидкостей при различных температурах.

§ 5. Инфра - абсорбциограф I. G. для газов и паров ¹

Для иллюстрации разносторонней применимости метода поглощения излучений взамен химического анализа, мы опишем вкратце применение его в инфракрасной зоне без спектрального разложения. Для этой цели может служить изображенный на рис. 13 инфра-абсорбциограф. В этом очень простом приборе все пропускающие излучение слои, изготовлены из слюды ² вместо стекла. Поэтому вместо лампы накаливания со стеклянным баллоном здесь применяется расположенная между слюдяными окнами 1 и 2 накаливаемая до

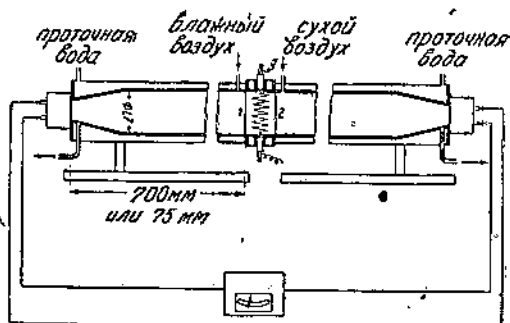


Рис. 13. Схема регистра инфракрасного поглощения для газов и паров (I. G.).

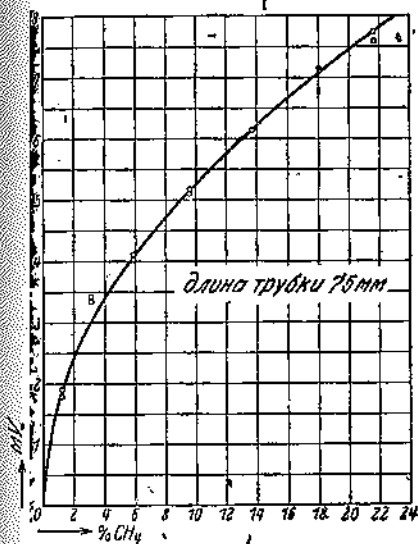


Рис. 14. Калибровочная кривая к регистратору инфракрасного поглощения фирмы I. G. (CH_4 в H_2).

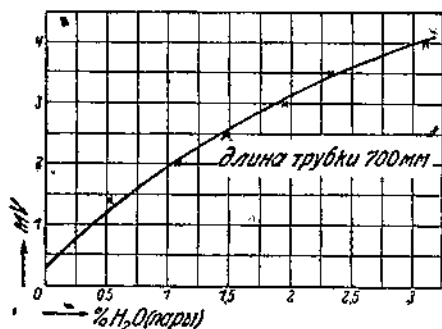


Рис. 15. Калибровочная кривая к регистратору инфракрасного поглощения фирмы I. G. (Пары H_2O в воздухе).

800°С спираль из хромоникелевой стали. Для лучшего использования этого значительно более слабого излучения в более длинных поглотительных

¹ Не продается.

² Слюда в тонких слоях (0,03 мм) слабо поглощает инфракрасные лучи. Максимум поглощения при 2,8 μ не мешает в данном случае.

камерах, последние изготовлены из полированных изнутри металлических трубок. Прибор снабжен водяными рубашками для устранения рассеянного лучепускания излучателя и окружающих предметов. Он предназначен для анализа газов и паров в смесях, дающих преимущественно в инфракрасной зоне до 5μ полосы поглощения, как, например, CO , CO_2 , NH_3 , SO_2 , CH_4 и другие углеводороды, а также для водяных паров. Вместо накаливаемой проволоки может применяться также селективный излучатель (стр. 98 и сл.).

б) Способ измерений со спектральным разложением

§ 6. Теоретические данные об инфракрасном спектре ¹

Испускание и поглощение рентгеновых, ультрафиолетовых и видимых спектральных линий связано с изменением энергии электронов в атоме. Сюда же относятся также встречающиеся в коротковолновой части инфракрасного спектра линии, например, относящиеся к серии Пашена линии водородного спектра. Инфракрасные же полосатые спектры с длинами волн от 1 до 350μ главным образом связаны с изменениями энергии, которые происходят при движении атомов или атомных групп, образующих молекулярные соединения. При этом нужно различать вращательные и колебательные движения. Возникающие вследствие изменения энергии вращения длины волн так называемого вращательного спектра лежат в трудно доступной эксперименту области между 50 и 350μ , а колебательный спектр, возникающий вследствие изменений энергии колебаний и лежащий в пределах между 1 и 20μ , относительно легко доступен, по меньшей мере, в первой своей половине и может быть исследован с помощью описываемых здесь светосильных технических приборов.

Третий вид спектров, возникающий вследствие комбинации обоих упомянутых родов движения, вращательно-колебательный спектр, выражающийся в виде тонкой структуры линий колебательных спектров, непригоден для наших целей, так как его для наблюдения потребовалась бы очень большая дисперсия, достижимая лишь за счет уменьшения столь необходимой для технических целей интенсивности. Свойства инфракрасных колебательных спектров отображать характерные для данной молекулы колебания ее атомов и атомных групп в соединении с относительной изолированностью соответственных полос делают этот спектр особенно подходящим для количественного и качественного анализа твердых, жидких и газообразных соединений. Инфракрасные колебания такого рода возникают во всех двух- и многоатомных молекулах, за исключением двухатомных, не обладающих дополнительным моментом. Моменты не имеют молекулы, построенные из двух одинаковых атомов, напр. молекулы H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 и другие. Советуем читателю еще раз просмотреть рис. 2, на котором сопоставлены по литературным данным инфракрасные полосатые спектры некоторых общеизвестных веществ.

¹ Для подробного изучения инфракрасного спектра горячо рекомендуем прекрасную книгу Шеффер и Матосси (Cl. Schäffer u. F. Matossi). Инфракрасные спектры. ОНТИ 1935 г.

Стр.	Строка	Опечатки Напечатано	Должно быть
112	6—5 снизу	дополнительным	дипольным
112	14 снизу	так как его для наблю- дения	так как для его наблю- дения
Э. Б. Кен. — Физ.-хим. анализ.			

§ 7. Общие замечания о технике измерений

Общие соображения об измерениях без спектрального разложения, изложенные в § 1, приложимы также и к техническим измерениям со спектральным разложением, которые до сих пор, притом с недавнего времени,¹ производятся лишь в той инфракрасной области, где расположен спектр колебаний. Замечание о сумме показательных функций в случае спектрального разложения не имеет значения.

До 1927 года для такого рода измерений имелись лишь предназначенные для исследовательской работы инфраспектрометры с малым отверстием. При первых попытках² определения минимальных следов СО в присутствии следов СО₂ в технических смесях водорода с азотом автор (1920), а позднее Ч и н с е н автор (1924) пользовались общезвестным прибором Рубенса фирмы Шмидт и Генц, относительное отверстие которого не превышало 1:13. С помощью этого прибора лишь с большими усилиями и с особо защищенной от сотрясений установкой гальванометра удалось доказать возможность количественного газового анализа по определению интенсивности инфракрасных полос поглощения. Так, пользуясь высокими давлениями (до 200 атм),³ удалось обнаружить несколько сотых процента СО с помощью полосы поглощения СО при 4,7 м. При этом оказалось, однако, безусловно необходимым работать со спектрометром с значительно большей светосилой и гальванометром, нечувствительным к сотрясениям здания работающими машинами и к магнитным помехам. Оба эти требования удалось удовлетворить в спроектированном автором совместно с Францем в 1928 г. и изготовленном фирмой Штейнгейль светосильном самопишущем спектрометре, который будет описан позднее. В качестве гальванометра применялась большая, модель струнного гальванометра Эдельмана, дающего неискаженные показания и диаграммы.

Таким образом анализ в инфракрасных лучах в принципе введен в ряд технически пригодных способов, однако, следует подчеркнуть, что он еще до сих пор не воплощен в виде самопишущего и непрерывно действующего прибора, так как до сих пор не удалось осуществить запись полосы поглощения в инфракрасных лучах без помощи фотографии. Хотя пользование струнным гальванометром и не вызывает никаких затруднений, все же жизнеспособность его определяется тщательностью ухода за ним, как за тонким физическим прибором. Во всяком случае этот способ заслуживает известного внимания, так как спектроскопия в лаборатории оказывает ценные аналитические услуги и производству, если только допустимы производственные анализы отдельных проб.

Особым преимуществом способа является его высокая чувствительность, дающая возможность открывать минимальные следы неорганических и особенно трудно определяемых органических загрязнений без изменения состояния вещества. Укажем вскользь, что оказалось возможным определять в Н₂ загрязнения, например, 2/1000% СН₄ или 6/1000% СО при давлении в 9 атм. С такой же точностью можно определять и другие углеводороды. Наивысшая чувствительность способа достигалась увеличением поглощения с помощью повышения давления в поглотительной кювете, которое осуществлялось либо сжатием самого исследуемого газа, либо, там, где это оказа-

¹ P. Gmelin, Chem. Fabr. 3, 470 (1930). Техническое использование отдельных зон поглощения видимого спектра не удавалось по данным автора вследствие их малой интенсивности.

² P. Gmelin, Verh. Dtsch. physik. Ges. 3, 9 (1928) и Chem. Fabr. 3, 470 (1930).

³ Впоследствии для обнаружения 6/1000% СО₂ оказалось достаточным давление в 6 атм (см. след. стр.).

лось невозможным по физическим или техническим условиям, сжатием посредством постороннего непоглощающего газа.

В первом случае усиление поглощения происходит как вследствие увеличения числа поглощающих молекул,¹ так и вследствие расширения налагающихся на полосы поглощения полос тонкой структуры, теоретически объясняемого, главным образом, затуханием колебаний вследствие соударений сближенных молекул; во втором случае имеет место лишь последнее

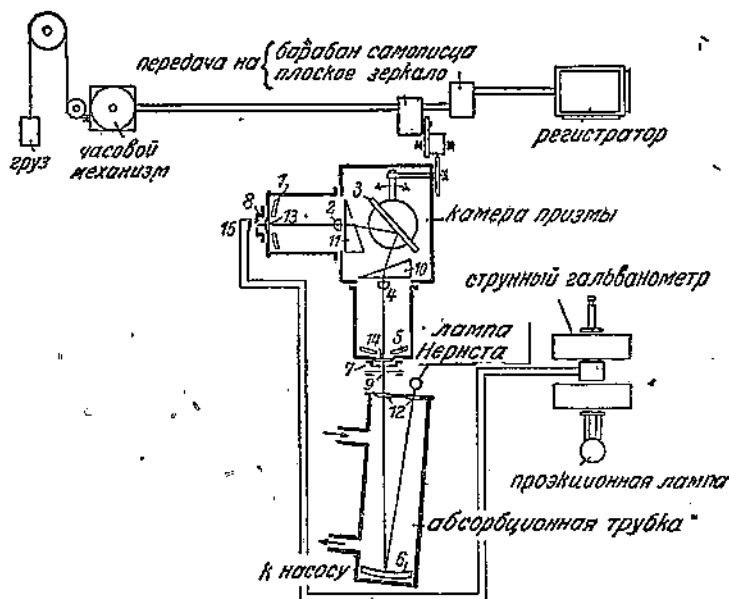


Рис. 16. Инфракрасный регистрирующий спектрометр по Штейнгейлю (схема).

явление, почему поглощение увеличивается в меньшей степени. Поэтому закон Бера здесь становится приближенно верным, сохраняя значение только для крайнего случая низких давлений. Для полного технического использования в количественном анализе действия давления необходимо, конечно, правильно подбирать ширину щели.² О влиянии давления говорится дальше в примерах (§ 9).

При физическом анализе в инфракрасном спектре поступают следующим образом: прежде всего получают инфракрасный спектр поглощения просвечиванием слоя исследуемого вещества светом лампы Нернста или черного тела на фоне непрерывного спектра этих источников света; далее сравнением со спектрами поглощения известных веществ качественно определяют поглощающие вещества. Так как к сожалению, до сих пор известно еще мало спектров поглощения в инфракрасных лучах, то часто приходится делать для этой цели новые измерения. При исследовании

¹ Н. Becker, Z. Physik 59, 583 (1930).

² О действии давления при поглощении и о влиянии ширины щели см. Шеффер и Матосси, цит. выше, стр. 213—223.

газов и паров, когда постоянное фокусное расстояние вогнутого зеркала в поглотительной камере (см. рис. 16) обязывает к постоянству толщины поглощающего слоя, приходится устанавливать необходимую для большей определенности максимумов полос поглощения резкость соответствующим выбором давления. ¹ Это значит, что при слишком широких полосах понижают давление в поглотительной трубке до 1 *атм* и ниже, при слишком слабых — повышают до 1 *атм* и выше. Поглотительная трубка приспособлена и для вакуума и для сравнительно высокого давления.

Если желают определить какую-либо составную часть количественно, то устанавливают соответствующую данному веществу полосу на выходную щель прибора, готовят стандартные растворы определенных концентраций, и определяют интенсивность прошедшего пучка лучей, измеряя компенсационным путем с помощью струнного гальванометра термоэлектродвижущие силы, и получают таким образом градуировочные кривые, на основании которых можно уже количественно определить искомое вещество в смеси.

§ 8. Измерительная и записывающая аппаратура

(Самопишущий ультра-спектрометр Штейнгейля со струнным гальванометром Эдельмана)

Для того, чтобы иметь возможность применить этот способ и к органическим молекулам с длинноволновыми полосами поглощения, была взята призма из каменной соли, которая заметно поглощает только волны с длинами больше 15 μ и дает измеримые интенсивности до 12 μ .

Для того, чтобы избежать помутнения поверхности призм, весь прибор герметически закрыт (снабжен окнами из каменной соли перед щелями) и приспособлен для наполнения азотом, что оказалось очень полезным на практике. Светосила отражательной оптики (золоченные стеклянные зеркала диаметром 100 *мм* с рабочим фокусным расстоянием в 500 *мм* и призмы с плоскостями 92×98 *мм*) около 1:6. В качестве источника света применяется лампа Нериста. Термостолбик состоит из 32 термпар константан-манганин. ² Струнный гальванометр Эдельмана (M. Edelmann, München) с некоторыми усовершенствованиями (алюминиевая струна с температурной компенсацией) дает возможность измерять термоэлектродвижущие силы в пределах от 0 до 100 μV с точностью до 0,2 μV . На рис. 16 схематически изображена конструкция прибора и ход лучей. При прочих равных условиях, интенсивность падающих на термостолбик лучей при длине волны в 3,3 μ в двадцать пять раз превышает таковую в приборе Рубенса, что достигается отчасти благодаря большей светосиле, а отчасти хорошим качеством изображения, получаемого с помощью центральных пучков. Последнее достигается предложенной Францем комбинацией отражательного телескопа Кассегрена, состоящей из большого вогнутого зеркала 5 и малого 4. Поворотом зеркала 3 червячной передачей рукой или при помощи часового механизма можно направить через выходную щель к термостолбику любую полосу спектра. На рис. 17 дано изображение внешнего вида прибора с

¹ При этом необходимо учесть, что при изменении давления максимум поглощения может слегка переместиться.

² Термостолбики большей чувствительности изготовляет фирма Leybold, Köln.

плёночным самописцем для гальванометра—слева спереди и с пружинным приводом—справа и сзади. Посредством коробки передач можно устанавливать три различные скорости плоского зеркала и плёночного самописца, меха-

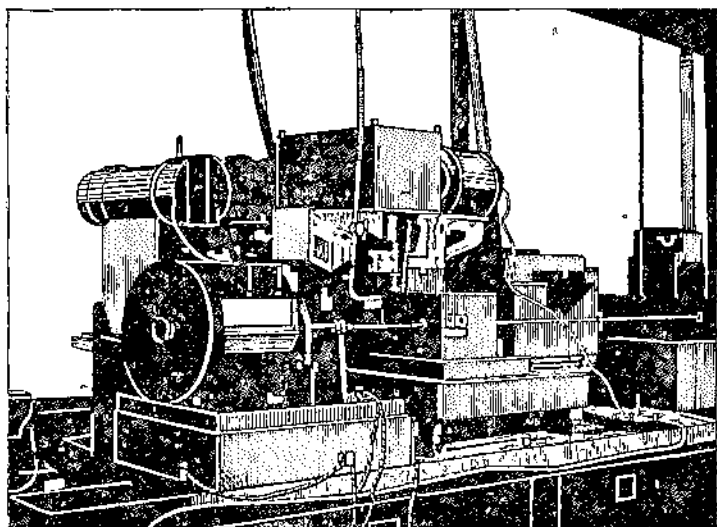


Рис. 17. Инфракрасный регистрирующий спектрометр по Штейнгейлю (внешний вид).

мически [между собой связанные. Градуировка полученных спектрограмм в длинах волн может производиться либо при помощи кривой дисперсии

Таблица 2

Спектральная область и установка, инфраспектрометра Штейнгейля

Спектр. область μ	Интервал длин волн, соответствующий	
	10° угла поворота	ширине щели 0,25 мм
1	0,003	0,023
2	0,025	0,174
3	0,028	0,197
4	0,022	0,150
5	0,020	0,139
6	0,017	0,120
7	0,015	0,104
8	0,013	0,093
9	0,012	0,081
10	0,010	0,069

каменной соли по Пашену и измерением углов на лимбе, либо фотографированием определённых полос поглощения (например CO_2 , ^1CO , H_2O , CH_4).

¹ Следов, имеющих в воздухе, совершенно достаточно (см. рис. 18).

Для координации отдельных полос с поглощающими молекулами необходимо знать дисперсию, т. е. иными словами, зону длин волн, соответствующую определенному углу поворота плоского зеркала, так как в зависимости от этой зоны устанавливается и ширина щели. В таблице 2 приведены через 10° угла поворота (соответствующего передвижению на 0,036 мм в плоскости щели) зоны длин волн, соответствующие ширине щели в 0,25 мм.

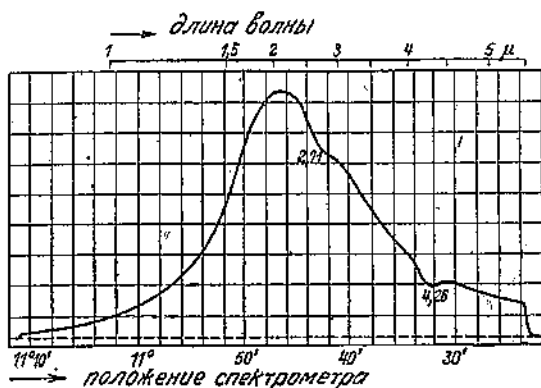


Рис. 18. Инфракрасный спектр испускания штифта Нернста: ширина щели 0,15 мм, $\lambda = 1 \mu$ до $5,5 \mu$.

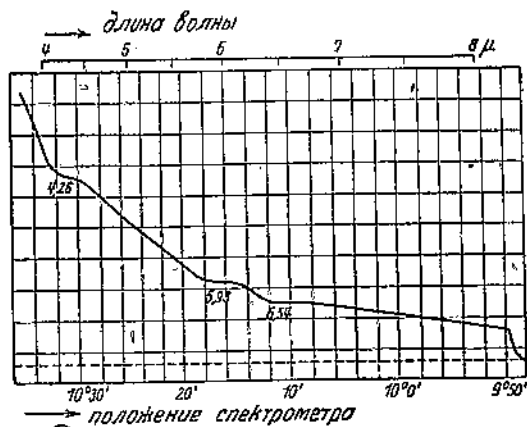


Рис. 19. Инфракрасный спектр испускания штифта Нернста: ширина щели 0,5 мм, $\lambda = 4 \mu$ до 8μ .

§ 9. Примеры качественных и количественных анализов

На рис. 18, 19 и 20 изображены инфракрасные спектры излучения¹ лампы Нернста в трех интервалах: от 1 до $5,5 \mu$ (рис. 18), от 4 до 8μ

¹ О поправках, необходимых при определении истинного распределения интенсивностей, в особенности вследствие конечной ширины щели и неравномерности дисперсии см. A. Müller, Verh. Dtsch. Physikal. Ges. 11, 26 (1930).

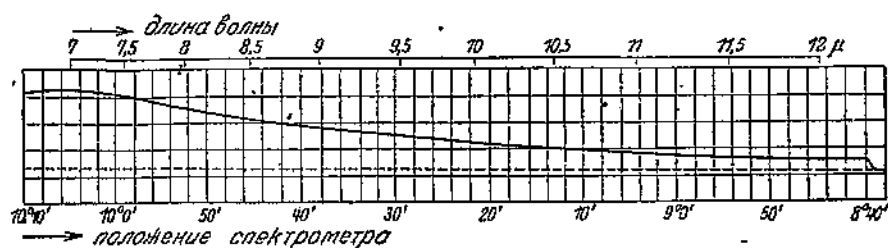


Рис. 20. Инфракрасный спектр испускания штифта Нернста: ширина щели 1 мм, $\lambda = 7 \mu$ до 12μ .



Рис. 21. Инфракрасный спектр поглощения NO_2 при 1 атм.



Рис. 22. Инфракрасный спектр поглощения CH_4 при 1 атм.



Рис. 23. Инфракрасный спектр поглощения CH_4 при 9 атм.

рис. 19) и от 8 до 12 μ (рис. 20). При 2,71 и 4,26 μ расположены полосы поглощения находящихся на пути лучей в воздухе следов CO_2 ; поглотительная камера была наполнена N_2 . Полосы при 5,98 μ и 6,54 μ принадлежат неизвестным загрязнениям каменной соли. На рис. 21 и 22 изо-

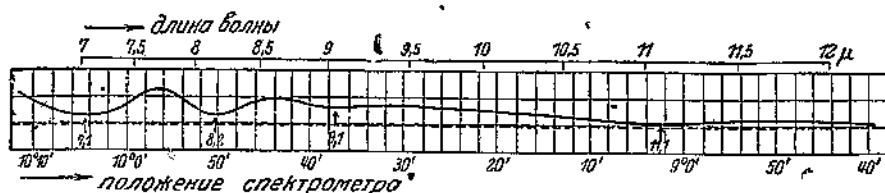


Рис. 24. Инфракрасный спектр поглощения паров ацетона при $\lambda = 7 \mu$ до 12 μ .

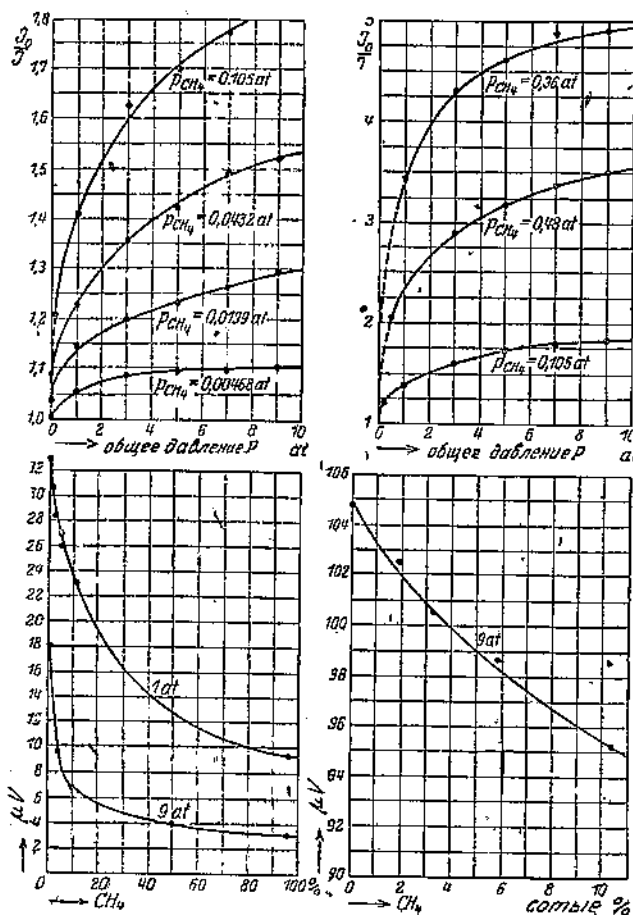


Рис. 25. Влияние давления на полосу поглощения $\lambda = 3,4 \mu$ для смесей $\text{CH}_4 - \text{N}_2$.

бражены спектры поглощения NO_2 и CH_4 при 1 атм, на рис. 23 — спектр CH_4 при 9 атм. Из кривых для CH_4 видно, что при повышении давления, с одной стороны, увеличивается число полос (при 1,14 и 1,36 μ), а с другой стороны, полосы сильно расширяются. На рис. 24, на примере паров ацетона, иллюстрируется работа прибора в области от 7 до 12 μ , для которой шель приходится расширять до 1 мм, так как здесь есте-

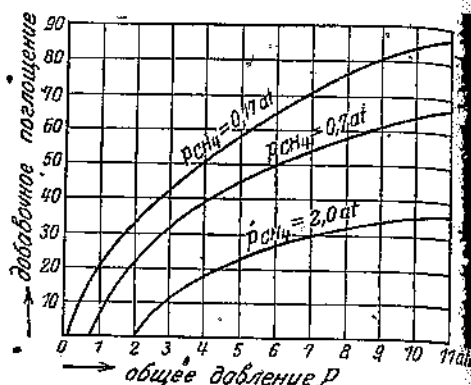
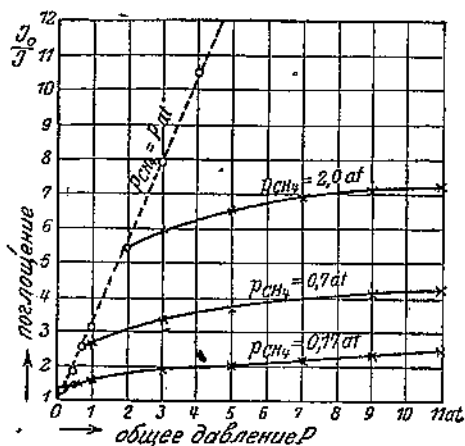


Рис. 26. Ход кривых поглощения в CH_4 при добавочном давлении постороннего газа.

ственная ширина полос больше, чем в области более коротких волн. На рис. 25 приведен пример влияния давления на сжатые смеси CH_4 и H_2 ; на рис. 26 — зависимость поглощения¹ или процентного увеличения его от увеличения давления при добавлении непоглощающего газа (N_2) к поглощающему газу CH_4 .

2. Применение видимых или ультрафиолетовых лучей

§ 10. Введение

По целому ряду причин оптические способы, основанные на использовании видимых или ультрафиолетовых лучей, занимают особое положение среди других физических методов, применяемых в технической химии. С одной стороны, величины, используемые для измерения, удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к ним при проведении непрерывного производственного контроля. Эти величины, в общем случае, являются типичными молекулярными постоянными и потому могут служить прекрасным критерием для определения либо чистоты химических соединений, либо концентрации их в смесях. С другой стороны, при использовании этими способами не всегда возможно осуществить автоматическую запись, сигнализацию тревоги или автоматическое управление. В сконструированных до настоящего времени оптических измерителях с непрерывной записью или автоматическим управлением оптическая система, в большинстве случаев, теряется

¹ О его зависимости от величины молекул см. Шеффер и Матосси, цит. выше.

на
в
м
н
к
в
т
в
п
в
у
о
т
н
у
р
с
п
п
с
п
л
д
м
к
в
и
з
к
м
х
§
с
м
д
д
р
—
Ph
(19

на фоне приспособлений, служащих для приема оптических сигналов и превращения их в электрические импульсы или механическое движение. При многих других способах не представляет затруднений провести резкую границу между лабораторными исследованиями и приемами производственного контроля; такое разделение оптических способов пока не представляется возможным, так как, с одной стороны, автоматическая регистрация здесь еще только начинает развиваться хотя и имеет все шансы на дальнейшее усовершенствование, с другой стороны, целый ряд лабораторных приборов, после соответствующих переделок, был приспособлен к специальным требованиям производственного контроля и нашел свое место на заводе. Эти усовершенствования облегчались тем обстоятельством, что большинство оптических измерений производится довольно быстро и не требует теоретической подготовки.

Поэтому в дальнейшем будут описаны, преимущественно, способы и приборы, в которых не пользуются ни самописцами, ни автоматическим управлением, но которые, благодаря другим преимуществам, простоте измерения, скорости или точности, либо могут быть использованы непосредственно для анализов на производстве, либо — для текущего контроля в специфически-физических лабораториях, составляющих одно из звеньев производственного процесса.

В заключение необходимо отметить, что здесь рассматриваются лишь способы, основанные на измерении каких-либо оптических свойств вещества; таким образом, не подлежат рассмотрению способы, в которых оптические приспособления используются, как вспомогательные, например, для наблюдения или записи. Кроме того не будут рассмотрены способы, которые могут найти применение лишь в более или менее узкой специальной области. К ним относятся, например, исследования вращательной способности¹ и вращательной дисперсии, которые необходимы для текущего контроля производств сахарного и эфирных масел. Сказанное относится также к методам, которые, как, например, исследование эффекта Рамана, до сих пор применялись преимущественно для специального изучения строения молекул, хотя можно ожидать их применения и для производственных целей.

а) Рефрактометрические и интерферометрические способы

а) общие сведения о показателе преломления

§ 11. Определения

Если луч света из среды с показателем преломления n_1 переходит в среду с показателем преломления n_2 , то в общем случае он претерпевает преломление.

В изотропных средах падающий луч, нормаль к плоскости раздела и преломленный луч лежат в одной плоскости. Если i_1 — угол падения (острый угол между падающим лучом и перпендикуляром к плоскости раздела), а i_2 угол преломления (острый угол между преломленным лучом

¹ См. O. Schülrock, Polarimetrie в H. Geiger u. K. Scheel, Handb. d. Physik, 19 (1928), а также сводку Кортюма (G. Kortüm), Z. angew. Ch. 43, 341 (1930) о значении и применении вращательной дисперсии.

я перпендикуляром к плоскости раздела), то имеет место соотношение (см. рис. 27)

$$n_1 \cdot \sin i_1 = n_2 \cdot \sin i_2 \quad (1)$$

Если луч падает из вакуума (показатель преломления $n = 1$) в среду с показателем преломления N , то

$$\sin i_1 = N \cdot \sin i_2 \text{ или } N = \frac{\sin i_1}{\sin i_2} \quad (2)$$

N называется абсолютным показателем преломления, которым пользуются, главным образом, для газообразных сред. Если луч света попадает из воздуха в среду с показателем преломления n и показатель преломления в воздухе приравнен

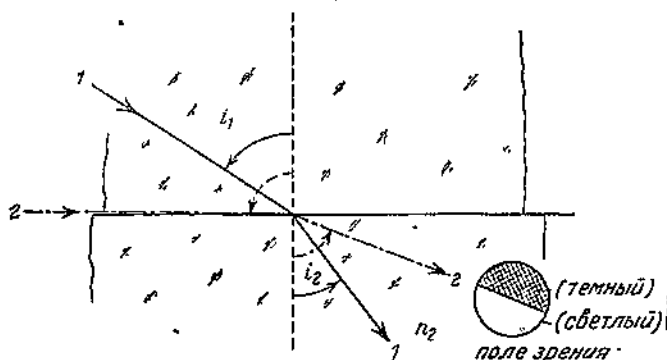


Рис. 27. Ход лучей из среды с показателем преломления n_1 в среду с показателем преломления n_2 ; ($n_2 > n_1$); 2—2: скользящий луч.

к единице, то n называют просто показателем преломления, т. е. $\sin i_1 = n \sin i_2$ или $n = \frac{\sin i_1}{\sin i_2}$. Если N_L абсолютный показатель преломления воздуха, n — показатель преломления вещества относительно воздуха, то абсолютный показатель преломления вещества

$$N = N_L \cdot n.$$

При $t^\circ = 20^\circ \text{C}$, давлении 760 мм и $e = 9$ мм абсолютной влажности, для желтой линии натриевого пламени N_L равно, например, 1,0002724. В дальнейшем мы будем понимать под показателем преломления для жидких и твердых тел его значение, отнесенное к воздуху.

§ 12. Зависимость показателя преломления от длины волны (дисперсия)

Преломление света зависит от длины его волны (цвета) и обычно возрастает с уменьшением длины волны. Поэтому показатель преломления должен быть отнесен к определенной длине волны. В химической практике принято указывать показатель преломления для желтого дублета натрия (n_D). Для применения на производстве весьма важно иметь возможность производить измерения в белом свете, применяя особые, находящиеся в технических рефрактометрах, компенсаторы дисперсии.

Для различения многих веществ] важно знать, наряду с показателем преломления, и другую постоянную — разность показателей преломления для двух определенных цветов, так называемую дисперсию. Разность показателей преломления для двух фраунгоферовых линий C и F ($n_F - n_C$) обычно называется, средней дисперсией. На практике рекомендуется пользоваться величиной обратной относительной дисперсии и называемой числом Аббе

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (3)$$

§ 13. Зависимость показателя преломления от давления, температуры и влажности

Температурный коэффициент показателя преломления является обычно и сам функцией температуры t . Под $\frac{dn}{dt}$ понимают температурный коэффициент показателя преломления среды относительно воздуха той же температуры. Так, например, показатель преломления уменьшается на 1°C для воды при 5° — на 0,00003, при 10° — на 0,00005, при 15° — на 0,00007, при 20° — на 0,00009, при 25° — на 0,0001. Температурный коэффициент большинства жидкостей составляет несколько единиц четвертого десятичного знака. Для всех жидких при 20°C веществ Ауербах¹ предложил считать 20°C нормальной температурой. Так как и при производственных измерениях требуется точность показателя преломления до 0,0001, то необходимо с достаточной точностью измерять и температуру и вносить в результат поправку на температуру из таблиц или кривых, если не отдадут предпочтения нанесению их на отсчетную шкалу рефрактометра, как это сделано, например, в заводском рефрактометре (см. § 16).

Изменение показателя преломления $\left(\frac{dn}{dp}\right)$ с давлением p обычно очень мало. Оно составляет, например, для жидкостей, при повышении давления на 1 атм, при натриевом свете около 1—7 единиц пятого знака. Поэтому зависимостью от давления можно пренебречь, если дело идет не о контроле жидкостей в трубопроводах и котлах необычно высокого давления. Зависимостью показателя преломления от влажности воздуха также можно пренебречь, так как изменение $\frac{dN_L}{de}$ не превосходит единицы седьмого знака.

Для газов в широких пределах имеет силу соотношение:

$$N_{t,p} - 1 = \frac{(N_{0,760} - 1)p}{(1 + \alpha t) \cdot 760}.$$

Так как для плотности газов имеется подобное же соотношение;

$$S_{t,p} = \frac{S_{0,760} \cdot p}{(1 + \alpha t) \cdot 760}, \text{ то } N_{t,p} - 1 = \frac{N_{0,760} - 1}{S_{0,760}} \cdot S_{t,p}.$$

Таким образом $(N - 1)$ пропорционально плотности газа, а $\frac{N - 1}{S}$ не зависит от температуры и давления. Разность $(N - 1)$ или более удобное в обращении в миллион раз большее число, т. е. значение $\beta = (N - 1) \cdot 10^6$ называют по предложению Габера „рефракцией“ газа.

¹ F. Auerbach, Z. angew. Ch. 35, 114 (1920).

§ 14. Показатель преломления в физико-химическом отношении

Со времени Ньютона зависимость между показателем преломления n и плотностью вещества ρ служила темой многочисленных исследований, но все без исключения выдвигаемые соотношения применимы лишь с ограничениями. Так называемая удельная рефракция $r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$ (Lorentz, Lorenz), например, не зависит от давления, температуры и агрегатного состояния для длинных волн (т. е. таких, у которых $n^2 = \epsilon$, где ϵ — диэлектрическая постоянная) и очень мало при обычных условиях. Произведение rM , где M — молекулярный вес, называется молекулярной рефракцией вещества. Молекулярная рефракция органического вещества может быть приближенно вычислена как сумма атомных рефракций, если учесть, кроме того, влияние строения на оптические свойства.¹ Молекулярной дисперсией называется разность молекулярных преломлений при двух различных длинах волн. Наконец, в спектроскопии органических соединений пользуются еще одним термином — „молекулярным показателем преломления“ $M \cdot n_D$.

При исследовании газовых смесей с помощью описываемого далее интерферометра часто пользуются законом Био (Biot) и Араго (Arago), который гласит, что парциальные преломляющие силы в газовой смеси аддитивны. Если x, y, z и т. д. — процентное содержание компонентов, $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ и т. д. — соответствующие преломляющие силы, то преломляющая способность смеси

$$\beta = \frac{x}{100} \beta_1 + \frac{y}{100} \beta_2 + \frac{z}{100} \beta_3 + \dots \quad (4)$$

До сих пор еще не решен вопрос о границах приложимости этого закона, поэтому на практике приходится ограничиваться эмпирическими градуировками, но этот закон все же имеет большое значение при интерполировании в известных границах, а также при предварительном расчете ожидаемой точности и приближенного хода градуировочной кривой.

б) ИЗМЕРЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ РЕФРАКТОМЕТРА

§ 15. Принцип рефрактометрического измерения

Если луч монохроматического света из среды с показателем преломления n_1 входит в среду с показателем преломления n_2 , причем n_2 больше n_1 , то при увеличении угла падения i_1 , увеличивается также и угол преломления i_2 , при чем i_2 всегда остается меньше i_1 . Если, наконец, луч света проходит касательно к поверхности раздела ($i_1 = 90^\circ$), то угол преломления определяется соотношением

$$\sin i_2 = \frac{n_1}{n_2} \quad (5)$$

Поэтому, если луч падает под углом между 0° и 90° , во второй среде не получается света в тех направлениях, которые образуют с перпендикуляром к точке преломления угол больше i_2 , получаемого по равенству

¹ Подробности см. A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik, Leipzig (1930), есть русск. перев.; Roth-Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig (1911). Кроме того см. подробные литературные указания в Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen.

(5). Если поместить во второй среде зрительную трубу, наклон которой относительно угла падения можно изменять, то наблюдатель будет видеть при повороте трубы на угол i_2 точно в середине поля зрения границу между темным и светлым полем. Наоборот, если известен показатель преломления n_2 , то по наблюдаемому положению границы можно определить показатель преломления первой среды, так как $n_1 = n_2 \sin i_2$. На наблюдении пограничной линии „скользящего луча“ основаны почти все рефрактометрические исследования достаточно прозрачных растворов.

При исследовании непрозрачных веществ, а также в тех случаях, когда просвечивание первой среды невозможно, прибегают, наоборот, к наблюдению так называемой пограничной линии полного внутреннего отражения. Для объяснения этого способа рассмотрим ход луча, падающего из

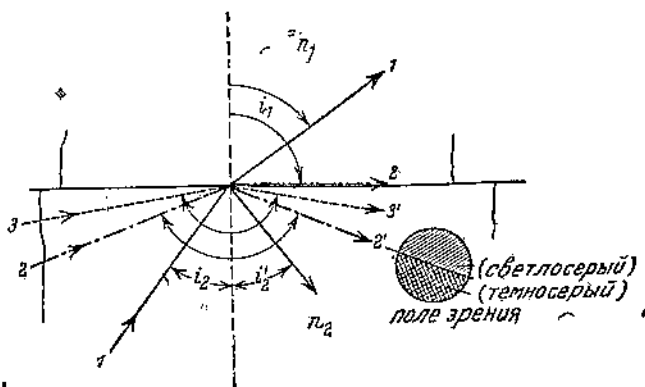


Рис. 28. Ход лучей из среды с большим показателем преломления n_2 на границу среды с меньшим показателем преломления n_1 . 2 — 2' и 2 — 2': луч, падающий под углом полного внутреннего отражения. 3 — 3': полностью отраженный луч.

второй среды в указанном на рис. 28 направлении на границу обеих сред. Для луча, падающего на пограничную поверхность под таким углом i_2 , что отраженный луч скользит вдоль последней ($i_1 = 90^\circ$) имеет силу тоже соотношение $n_2 \cdot \sin i_2 = n_1$. Все лучи, падающие на пограничную поверхность под углами большими i_2 , отражаются полностью под тем же углом; наоборот, лучи, падающие под меньшими углами, после преломления проходят в среду с показателем преломления n_1 . При этом небольшая часть лучей, падающих под меньшим углом, отражается обратно во вторую среду. Наблюдатель обнаруживает в отраженном свете под углом i_2 скачок яркости — пограничную линию полного внутреннего отражения, — место которого определяется тем же равенством $\sin i_2 = \frac{n_1}{n_2}$.

§ 16. Обзор типов рефрактометров для химико-технических исследований

Для рефрактометрических измерений непосредственно на производстве и для текущего контроля в лабораториях применяется всего лишь несколько типов рефрактометров,¹ подходящих к производственным условиям и простых в обращении.

¹ Подробный обзор типов рефрактометров см. F. L ö w e, Optische Messungen, 2 изд. Dresden — Leipzig (1933).

а) Заводский рефрактометр Цейсса

В качестве примера такого прибора приводим описание производственного рефрактометра Лева. Прибор может быть установлен на месте смотрового глазка в стенке котла или трубопровода и состоит (см. рис. 29) из основной части, в которой установлена измерительная призма P , и переносного приспособления, которое в несколько секунд скрепляется с основной частью. Такое разделение дает возможность в большом производ-

стве разместить постоянные части во многих, не очень удаленных друг от друга местах, и через равные промежутки времени производить измерения с помощью одной и той же измерительной головки. Свет от обычной лампы в 50 свечей падает на плоскость призмы в точке B , мимо которой во время измерения протекает исследуемое жидкое или полужидкое вещество. От этой поверхности свет отражается полностью или частично, так что наблюдатель видит в окуляре уже описанную ранее линию границы полного внутреннего отражения. При производственных измерениях, в особенности когда прибор укреплен на варочном котле, температура подвержена длительным медленным колебаниям; поэтому положение линии границы зависит не только от данной концентрации, но и от изменения показателя преломления вследствие колебаний температуры. Для того, чтобы избавиться от влияния температурных поправок, в рефрактометрах, предназначенных, например, для сахарной и мармеладной промышленности, в поле зрения окуляра помещается пучек кривых, изображающих зависимость между показателем преломления, процентным содержанием и температурой. В этом случае весь ход измерения, включая и поправку на температуру, заключается в двух простых

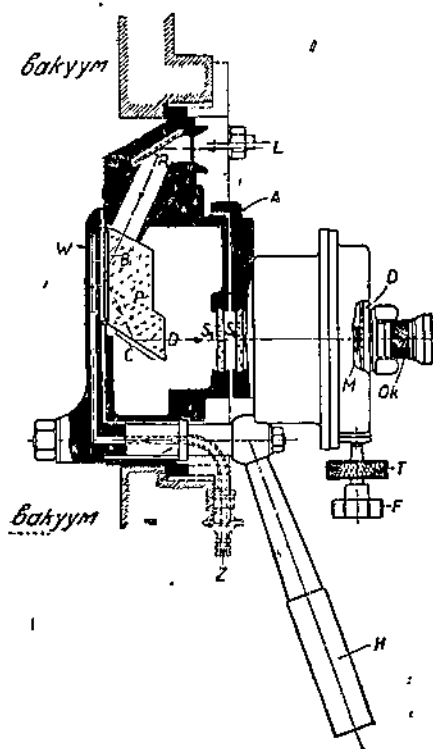


Рис. 29. Схематический разрез производственного рефрактометра.

P —призма, $ОК$ —окуляр, T —температурный винт, F —винт для установки на границу, H —рычаг очистителя W , Z —кран для поступления промывающей воды.

операциях. Температурный винт (T на рис. 29) наблюдатель устанавливает на температуру котла в данный момент. Одновременно с этой установкой пучек кривых автоматически сдвигается так, что части кривых, соответствующие рабочей температуре, придвигаются к расположенной в центре поля зрения метке. Затем наблюдатель поворотом измерительного винта F приводит границу тени к совпадению с этой меткой в поле зрения и отсчитывает по шкале непосредственно процентное содержание. Как показал опыт, производство этого простого измерения, требующего лишь двух манипуляций, может быть поручено даже неопытному подсобному персоналу.

Воспользуемся примером применяемого до сих пор преимущественно в сахарной и мармеладной промышленности заводского рефрактометра, чтобы показать, как можно обойти затруднения, зависящие от природы испытуемого вещества. Как известно, рефрактометрическим путем в нашем случае определяется содержание твердых веществ в жидкой части утфеля. Исследование утфеля в обычных рефрактометрах невозможно, так как при взятии пробы неизбежно охлаждение ее, в связи с чем наступает выкристаллизовывание, являющееся не поддающимся контролю изменением состава. Таким образом, крепление призмы к стенке вакуум-испарителя дает возможность надежно анализировать жидкую часть утфеля. Но все же есть опасность появления на недоступной, находящейся в вакууме поверхности призмы кристаллического слоя в конечных стадиях процесса варки. Для устранения этого явления предназначена протирка *W*, состоящая из крыла с острым краем, раскачиваемого с помощью рукоятки *H*. Пока не производят измерений, крыло прикрывает призму, которая, таким образом, достаточно надежно предохраняется от механических повреждений при чистке внутренней поверхности котла. Если, несмотря на все, на поверхности призмы появляется слой кристаллов, что узнается по размыванию или полному исчезновению линии раздела, то можно очистить призму промывкой небольшим количеством воды соответствующей температуры. Для этой цели валик рычага и крыло просверлены так, что промывная вода из крана *Z* через несколько отверстий в крыле попадает непосредственно на поверхность призмы.

Другим прибором, предназначенным специально для текущего контроля, является газовой рефрактометр,¹ вытесненный описываемым далее газовым интерферометром.

β) Другие типы рефрактометров

При тех анализах, в которых возможно взятие проб, применяются иногда известные в лабораторной практике типы рефрактометров. Так, например, для исследования масел, жиров или воскоподобных веществ применяется рефрактометр Аббе с нагреваемыми призмами, в особенности, в тех случаях, когда наряду с показателем преломления необходимо определять и вторую постоянную вещества — дисперсию. Для этой цели призматический компенсатор, предназначенный для ахроматизации при работе с белым светом и для переноса линии раздела в то место, где она должна была бы находиться при работе с желтым натриевым светом, снабжается лимбом. Так как компенсатор устанавливается и при измерении показателя преломления так, чтобы линия раздела была ахроматической, то остается лишь отсчитать по лимбу положение компенсатора и определить соответствующее значение n по прилагаемым к прибору таблицам. При помощи рефрактометра Аббе можно измерять как в проходящем свете при прозрачных веществах, так и в отраженном. Для тех же целей предназначен и специальный рефрактометр для сахарной и маслостойкой промышленности, отличающийся особенно удобным расположением измерительных призм. При производстве текущих определений с помощью этого прибора может быть достигнута постоянная производительность в 2000 измерений в день. В некоторых случаях можно рекомендовать для этих целей и погружной рефрактометр с нагреваемыми призмами — для исследования масел и жиров, с проточной кюветой по Гольдбаху (*W. Goldbach*) (см. рис. 30) — для растворов. Точность измерений с помощью этого прибора достигает 3 — 4 единиц пятого знака, — она, примерно, вдвое больше, чем у ранее описанных типов. Поэтому погружной рефрактометр применяется, прежде всего, в тех случаях, когда имеет значение

¹ E. Haber, Z. angew. Ch. 19, 1717 (1906).

такое повышение точности. Изображенная на рис. 30 вместе с прибором проточная кювета особенно удобна для работы с легко испаряющимися, например, эфирными или алкогольными растворами. Она состоит из металлического стакана с приточным и сточным отростками, окруженного водяной рубашкой. Так как при производственных анализах приходится иметь дело с пробами с близкими показателями преломления, то для удаления всех следов предыдущего наполнения достаточно пропустить сквозь кювету десятикратный объем жидкости (40—50 мл) в кювете. Затем приток каждый раз на короткий срок прекращается для того, чтобы находящаяся в стакане жидкость возможно скорее приняла температуру кюветы, после чего производится отсчет, вслед за которым может быть пропущена новая порция

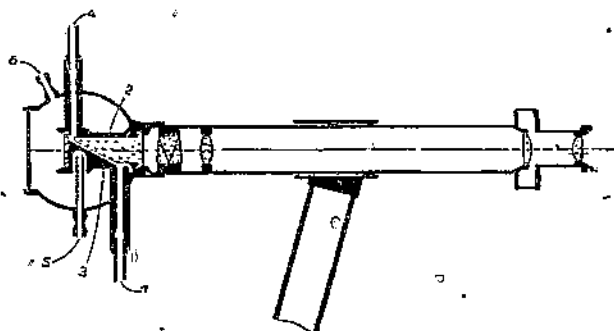


Рис. 30. Схематический разрез погруженного рефрактометра с кюветой, по Гольдбаху.

и 4—вход и выход исследуемой жидкости, 2—призма, 5 и 6—вход и выход воды.

жидкости. Как показал опыт, с помощью обоих последних рефрактометров может быть достигнута вполне достаточная скорость измерений при производственных серийных определениях, при условии, что пробы предварительно будут доведены примерно до температуры водяной рубашки.

§ 17. Обзор приложений рефрактометрических измерений к контролю производства

а) Общие соображения

Особая выгода рефрактометрических измерений для определения концентраций, соотношения количеств в смеси и чистоты жидкостей заключается в том, что показатель преломления очень большого числа важных в техническом отношении веществ, а также концентрационных рядов водных растворов, может быть взят непосредственно из таблиц, так что во многих случаях не требуется предварительной градуировки. Кроме данных, указанных в таблицах Ландольта-Бернштейна и в ряде других справочников,¹ укажем на таблицу Вагнера,² в которой приводятся соотноше-

¹ Landolt-Börnstein-Scheel-Roth, Physikalisch-chem. Tabellen, Springer, Berlin; Internat. Critical Tables of the National Research Council, New York; Ch. Marie, Tables Annuelles de Constantes etc., Paris, Gauthiers-Villars; Справочник физич. химич. и технологич. величин при Технической Энциклопедии.

² B. Wagner, Tabellen zum Eintauchrefraktometer 2 изд. (1928) (собств.).

ния между концентрацией и делениями погружного рефрактометра для очень большого числа водных растворов. С помощью таблицы для пере-
счета, деления погружного рефрактометра могут быть выражены в соответ-
ствующих значениях показателя преломления. Сопоставление показателей
преломлений масел, жиров и воскоподобных веществ имеется в таблицах
Кэнсек-Гольдсмита¹ и Гольде.² Большое число значений приведено
у Леве.³ Значения показателей преломления равнонасыщенных растворов
дает Флетман.⁴

Дальше мы приводим краткий обзор важнейших применений рефракто-
метра в технической химии. Так как не представляется возможным входить
в более подробное рассмотрение отдельных способов, то за деталями при-
ходится отсылать к названным уже сочинениям. Кроме того особенно реко-
мендуем сводный труд Леве⁵ по рефрактометрии, который особенно ценен
благодаря систематическому обзору литературы.

β) Растворы кислот, оснований, солей, алкалоидов

При помощи заводского рефрактометра, или соответствующим образом

Стр.	Строка	Опечатки	Должно быть
128*	Подпись под рис.	погруженного рефракто- метра	погружного рефракто- метра
Эйкел, — Физ.-хим. анализ.			

Большинство рефрактометрических определений ограни-
лишь на бинарные смеси жидкостей, для которых достаточно только рефрактометри-
ческого определения. Кроме того, также просто применим рефрактометр и для опре-
деления составной части смешанного раствора дифференциальным способом, если
определяемая составная часть может быть количественно осаждена. Важные указа-
ния об основных правилах разработки таких способов объемного рефрактометриче-
ского анализа дают Кринье⁶, Бечка⁷ и Шеневе.⁸ Рефрактометрическое изме-
рение часто пригодно и для исследования сложных смесей растворов, а в соеди-
нении с измерением других физических постоянных, — как для производства
полного анализа, так и для эмпирического контроля постоянства смеси растворов.
Для проведения полного анализа число необходимых определений равно числу ком-
понентов смеси. Так как равенство определяется суммой компонентов, то для анализа
смеси растворов из n компонентов необходимо определить лишь $(n - 1)$ характери-
стических физических постоянных. При тройных системах поэтому возможно опре-
деление концентрации компонентов по плоским диаграммам. Примером такого рода
ускоренного анализа тройных систем является разработанный Берлем и Рани-
сом⁹ способ анализа смесей метилового и этилового спиртов и воды, в котором
кроме преломления определяется еще удельный вес, а концентрация отсчитывается

¹ R. Kanthack and J. N. Goldsmith, Tables of refractive Indices. ч. 1, Эфир-
ные масла (1918); ч. II Масла, жиры, воскоподобные вещества (1921).

² D. Holde, Kohlenwasserstoffe und Fette, Springer, Berlin 6 изд. (1924).

³ F. Löwe, Optische Messungen, цит. выше, стр. 126.

⁴ Fr. Flöttmann, Z. anal. Ch. 73, 1 (1928).

⁵ F. Löwe, цит. выше.

⁶ M. de Crinis, Z. physiol. Ch. 109, 254 (1920).

⁷ J. Becka, Z. physiol. Ch. 121, 288 (1922); реф. Chem. Ztbl. IV, 1049 (1922).

⁸ R. Cheneveau, Compt. rend. 174, 815 (1922); реф. Chem. Ztbl. IV, 1001 (1922).

⁹ E. Berl u. L. Ranis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2225 (1927); см. также раз-
работанные F. Wratschko [Z. angew. Ch. 41, 1122 (1928)] и G. Wetselaar
[дисс. Амстердам (1927)] диаграммы для официальных тинктур.

по треугольной диаграмме Гиббса (см. рис. 31). При более сложных смесях рефрактометрический способ может оказать ценные услуги в тех случаях, когда требуется не полный анализ, а лишь наблюдение за тем, чтобы концентрация одного из компонентов держалась в определенных границах. Такой способ сходен с предложенным для интерферометрии способом Расфелда. Основное преимущество его заключается в том, что применение диаграмм делает ненужным расчеты в тех

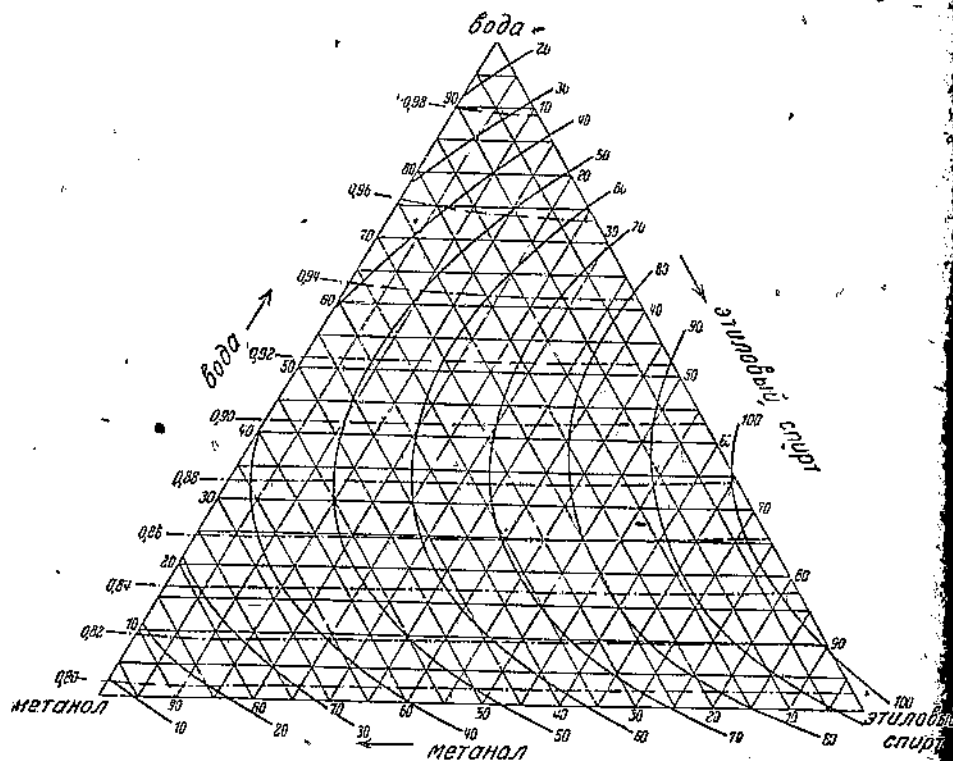


Рис. 31. Треугольная диаграмма для анализа смесей метанол-этиловый спирт—вода по Берлю и Ранису. Числа от 10 до 100 означают деления шкалы рефрактометра при 17,5° С, числа от 0,80 до 0,98 — удельный вес.

случаях, когда число определений не достаточно для полного анализа. Наряду с применением рефрактометра для определения концентрации, чистоты и постоянства смеси растворов, он является прекрасным прибором для исследования равновесных растворов.¹

γ) Масла, жиры, воскоподобные вещества

Применяемые в технической химии жиры и масла представляют собой, в общем случае, многокомпонентные смеси. Поэтому их показатель преломления, даже при единообразии технических обозначений, колеблется в известных пределах, для которых приводятся в литературе подробные таблицы. Кроме ранее упомянутых сочинений, данные о нефти и нефтяных продуктах

¹ Flöttmann, цит. выше, стр. 129.

можно найти у Утца,¹ а также у Гольде.² О жирах см. работы Гута³ и Арнольда,⁴ а также сводную работу Утца.⁵ Подробные таблицы для рефрактометрического исследования жидкого топлива дает Эккарт.⁶ Данные о показателях преломления эфирных масел имеются также у Леве.⁷ Об исследовании высококипящих углеводородов, имеющих большое значение в технике, резинов и распознавания их фальсификации парафинами — см. работы Гольде⁸ и других.

Ценность рефрактометрических измерений для быстрого ориентировочного определения состава нефтей определяется тем обстоятельством, что, обычно, с повышением температуры кипения погона одновременно увеличивается и показатель преломления. Относительно связи между показателем преломления или дисперсией и строением отдельных углеводородов следует обратиться к трудам Рота и Эйзенлора.⁹ Важным отличительным признаком, наряду с показателем преломления, во многих случаях является и дисперсия. Биленберг¹⁰ по предложению Леве недавно опубликовал значение числа Аббе n_D для различных гомологических рядов, из которых явствует, что n_D имеет относительно постоянную величину в пределах одного ряда. Благодаря всем этим выяснившимся соотношениям, явилась возможность применять вместо молекулярной рефракции и молекулярной дисперсии удобно и быстро измеряемые значения n_D и n_D' . Таким образом, при быстрых ориентировочных опытах, можно избежать определения молекулярного веса и плотности.

Значение показателя преломления жиров определяется, между прочим, и содержанием в них глицеридов. Далее, наблюдается известный параллелизм между показателем преломления и йодным числом, при чем более высоким значениям показателя преломления соответствуют более высокие йодные числа. Это соотношение изменяется, однако, в процессе старения, при котором показатель преломления увеличивается, а йодное число уменьшается. Замечается, также известная связь с числом омыления. Систематические исследования этого вопроса можно найти у Утца.¹¹

Для определения компонентов смесей многих известных масел и жиров пригодны те же правила, какие применяются при исследовании растворов. В общем случае показатель преломления жировых смесей подчиняется правилу смешения, так что представляется возможным производить расчет по показателям преломления отдельных компонентов. В качестве примера анализа трехкомпонентной смеси жиров приведем интересный и методически ценный способ Тримма,¹² который дает возможность графически определять

¹ F. Utz, *Petroleum* 17 1293 (1921).

² G. Holde, *цит. выше*.

³ F. Guth, *Z. Biologie* 44, 78 (1903).

⁴ W. Arnold, *Z. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel* 27, 311 (1924).

⁵ F. Utz, *Z. angew. Ch.* 23, 1, 264 (1920).

⁶ F. Eckart, *Brennstoffchemie* 4, 24 (1923). Рефрактометрическое исследование жидкого топлива.

⁷ F. Löwe, *цит. выше*, стр. 126.

⁸ D. Holde u. H. Franck, *Petroleum* 9, 671 (1914).

⁹ A. Roth u. F. Eisenlohr, *Refraktometrisches Hilfsbuch*, Leipzig (1911).

¹⁰ W. Bielenberg, *Z. angew. Ch.* 42, 972 (1929).

¹¹ F. Utz, *Z. angew. Ch.* 23, 1, 264 (1920).

¹² F. H. Trim, *Soc. Chem. Ind.* 32, 304 T (1920); см. также F. Löwe, *Ch. Ztg.* 45, 25, 52 (1921).

состав смеси трех рафинированных масел по ее показателю преломления и точке плавления. Для иллюстрации способа на рис. 32 приведен участок из диаграммы Трима, который понятен без пояснений.

д) Сахар и сахаристые вещества

В сахарной, мармеладной промышленности и промышленности искусственного меда рефрактометрический контроль производства имеет особо важное значение. Все жидкости, встречающиеся в этой области промышленности, начиная от свежловинного сока и кончая сильно сгущенным утфелем

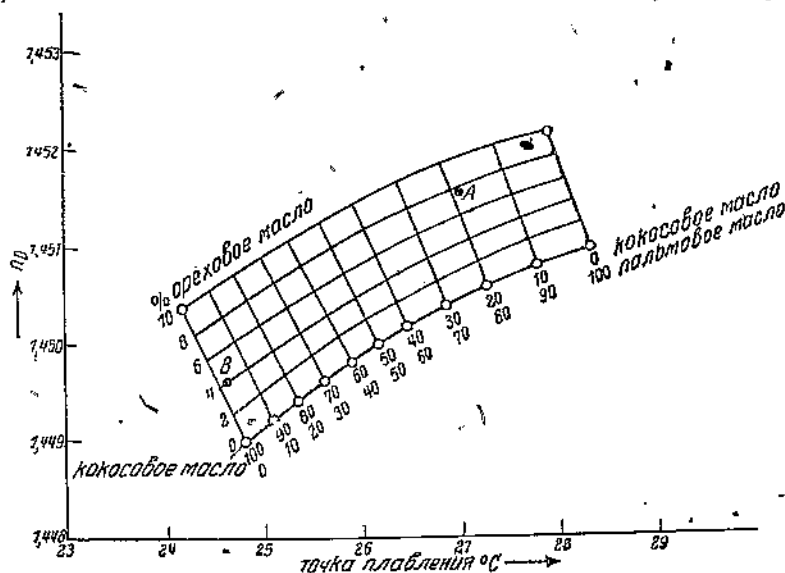


Рис. 32. Часть диаграммы Трима для определения состава смеси трижды рафинированного масла по показателям преломления и точкам плавления.

или темной мелассой, являются водными растворами, содержащими наряду с сахаром и целый ряд других веществ—солей, коллоидов и т. п. В то время, как поляриметрическое определение дает лишь содержание оптически активных сахаристых веществ, независимо от содержания других примесей, измерение помощью рефрактометра дает сумму всех растворенных веществ—так называемое, сухое вещество. В некоторых случаях производят оба измерения совместно, прежде всего, для определения показателя чистоты (отношения содержания сахара к содержанию сухого вещества), который сильно влияет на продажную ценность сахарных изделий. В тех случаях, когда на практике обнаруживается параллелизм между количествами твердого вещества и сахара, предпочитают пользоваться рефрактометром, так как в этом случае нужны лишь минимальные количества вещества, и возможно прямое исследование даже темных пенных меласс без предварительного удаления воздуха или разбавления, отнимающих время.

Значение рефрактометрических измерений в сахарной промышленности настолько велико, что разработан целый ряд специальных рефрактометров,

из которых нами описан лишь один. Рефрактометр приобрел большое значение в заводском контроле, с одной стороны, потому, что облегчил непрерывный контроль варки в вакууме, а, с другой — дал возможность определять содержание кристаллического сахара.¹

Подобным же образом, в особенности для определения сухого вещества, используется рефрактометрический способ и в промышленности искусственного меда и мармеладной, а, за последнее время, и в томатоконсервной. Вольф² сообщает о пригодном в заводских условиях оптическом способе анализа крахмальной патоки, при котором определение сухого вещества (плотности) производится в сильно разбавленных растворах с помощью интерферометра.

с) Интерферометрические измерения

§ 18. Интерферометр

Для химико-технических исследований применяется исключительно интерферометр Габера-Леве, прообразом которого является газовый интерферометр Рэлея.³ В приборе Рэлея разность преломлений обоих газов, испытуемого и контрольного, компенсировалась изменением давления одного из газов. Очень сложный и неудобный в обращении компрессионный компенсатор этого прибора, исключавший, между прочим, возможность измерения в непрерывном потоке газа, заменен Леве стеклянным компенсатором, подобным старинному компенсатору Жамена, благодаря которому и удалось применить этот прибор в химической практике.

а) Принцип и устройство газового интерферометра

Подробное описание интерферометра Габера-Леве имеется в литературе⁴ и в проспектах фирмы Цейсса. Здесь мы лишь в кратких чертах коснемся его устройства и принципа измерения.

Падающий на входную щель Sp [рис. 33] свет помощью коллимационной трубы Kl превращается в параллельный пучек лучей. Пучек проходит сквозь двойную щель Bl и камеры L и G и поступает в зрительную трубу F ; частей, обозначенных буквами Pl , Pg и H мы пока не касаемся. Вследствие дифракции лучей в двойной щели Bl в поле зрения трубы появляется не простое изображение щели Sp , а интерференционный спектр. Если оптические длины пути световых лучей от обоих отверстий двойной щели одинаковы, то в середине поля зрения трубы наблюдается максимум первого порядка, образованный волнами в одинаковой фазе, а по обе стороны его — по темной полосе, образованной взаимодействием волн с разностью фаз $\frac{\lambda}{2}$. С обеих сторон к этим полосам примыкает целый ряд максимумов и минимумов. При освещении белым светом эти полосы оказываются тем сильнее окрашенными, чем дальше они отстоят от максимума первого

¹ J. H. Kalsbever, Arch. Zuckerind. Niederl. Indien, 1560 и 1563 (1919); реф. см. Chem. Ztbl. 4, 1106 (1919).

² O. Wolff, Ch. Ztg. 46, 1101 (1922).

³ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 59, 198 (1896); Travers, Experimentelle Untersuchungen von Gasen, Braunschweig (1905).

⁴ F. Haber и F. Löwe, Z. angew. Ch. 23, 1393 (1910); F. Löwe, Z. Instr. 30, 321 (1910); F. Löwe, Physikal. Z. 11, 1047 (1910).

порядка. Если теперь заменить воздух в камере L газом с другим показателем преломления, то возникает сдвиг фаз, вызывающий сдвиг всей интерференционной картины в сторону максимума первого порядка. Величина этого сдвига, являющегося мерой разности преломлений обеих сред, измеряется с помощью компенсационного приспособления $Pl\ Pg$, которое возвращает полосы на прежнее место. Это компенсационное приспособление состоит из двух плоскопараллельных стеклянных пластинок одинаковой толщины, из коих одна, Pg , укреплена неподвижно, а другая, Pl , может вращаться. В нулевом положении обе пластинки параллельны друг другу (см. рис. 33). Вращение компенсирующей пластинки производится с помощью микро-

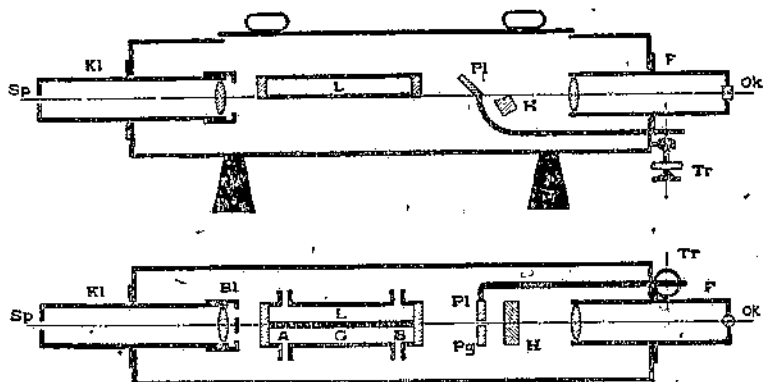


Рис. 33 а и б. Схематический вид сбоку и сверху газового интерферометра.

трического винта, передвижение которого отсчитывается по барабану Tr . В качестве окуляра служит цилиндрическая линза с очень малым фокусным расстоянием, увеличивающая лишь расстояние между полосами и их ширину, но не длину. Благодаря этому яркость интерференционной картины настолько велика, что измерение можно производить без затруднений даже в освещенном помещении. Как видно на схематическом рис. 33, газовые камеры занимают верхнюю половину прибора, до горизонтальной плоскости, проходящей через ось. Проходящий сквозь нижнюю часть прибора пучок лучей дает в зрительной трубе вторую систему полос, не изменяющую своего положения и служащую при измерении меткой вместо креста нитей. Так как цилиндрическая линза в вертикальном направлении действует без увеличения как окно, то в окуляре видна в верхней половине интерференционная картина, даваемая верхним пучком лучей после прохождения обеих камер, а в нижней половине — нормальная система полос. Стеклянная пластинка H сдвигает нижний пучок лучей параллельно самому себе так, что обе системы полос независимо от толщины доньшек камер тесно примыкают друг к другу, разделяясь резкой границей. Это устройство обладает тем преимуществом, что, во-первых, установка обеих систем полос производится с большой точностью и, во-вторых, независимо от неизбежных небольших изменений во взаимном положении частей, вызывающих интерференционную картину.

Как правило, газовые камеры K изготавливаются длиной в 100, 50, 10 и 5 см, для не разделяющих газов — из металла с припаянными окошечками, для активных газов — из стекла с припаянными окошечками.

В последнее время, наряду с двойными камерами, стали применяться также тройные; лишь два отделения которых располагаются одновременно на пути лучей. Эти камеры применяются для исследования смесей более чем двух газов. Для того чтобы избежать применения контрольного газа с соответствующим показателем преломления, Расфельд¹ рекомендует применять обычные камеры различной длины или двойные, у которых одна из камер разделена еще на две. Для исследования небольших количеств газа, недостаточных для ополаскивания камер, Расфельд² предложил приспособление, дающее возможность предварительно целиком вытеснить газ жидкостью.

Кроме схематически изображенного на рис. 33 газового интерферометра, фирма Цейсс изготавливает также небольшой переносный прибор, конструкция которого отличается от предыдущего тем, что здесь применен принцип аутоколлимации. Таким образом, свет проходит сквозь газовые камеры и компенсационные пластинки дважды. Благодаря этому, действительные камеры эквивалентно камере длиной в 20 см в обычном приборе, где свет проходит сквозь нее однократно.

β) Компенсационные приспособления

Компенсатор дает возможность получать постоянное и измеримое изменение длины оптического хода лучей так, что после соответствующего поворота компенсатора разность ходов обоих пучков снова приводится к нулю. Действие компенсатора было бы вполне совершенным, если бы он одновременно и одинаково компенсировал разность хода всех длин волн. В этом случае интерференционная картина при любом положении компенсатора имела бы тот же вид, что и в нулевом положении. Но, в общем случае, при изменении среды в одной из камер, производимом непрерывно или большими скачками, на краях применяемых для установки черных полос по обе стороны максимума первого порядка наблюдаются окрашенные каймы, становящиеся все более яркими. Одновременно на их месте появляется обесцвеченный соседний минимум. Таким образом, при получении градуировочной кривой, в определенном месте появляется скачек на одну полосу. Причина этого явления заключается в разной дисперсии на пути двух интерферирующих лучей. В зависимости от разницы в дисперсии, с одной стороны — между исследуемой и контрольной средой, с другой — между исследуемой средой и компенсатором, эти скачки неоднократно повторяются в пределах вращения компенсатора. Так как скачки учитываются при тщательной градуировке, то это явление не влияет на точность результатов.³ Согласно исследованиям Ганзена⁴ для специальных, важных в техническом отношении, случаев возможно изготовление компенсаторов, которые не дают подобных скачков.

γ) Контрольный газ

Показания интерферометра в узких пределах прямо пропорциональны разности преломлений $N_2 - N_1$ исследуемого и контрольного газа. Поэтому

¹ Герм. пат. 410 985, Кл. 42—I, гр. 4.

² P. Rassfeld, Z. angew. Chem. 40, 669 (1927).

³ См. об этом: R. Marc, Ch. Ztg. 36, 537 (1912); S. Valentiner u. R. Zimmer, Verh. physikal. Ges. 15, 1301 (1913); R. Gans u. M. Bose, Z. Instr. 36, 137 (1916); W. Barth, Z. wiss. Photogr. 24, 145 (1926).

⁴ G. Hansen, Z. Instr. 50, 460 (1930); см. также Tätigkeitsbericht der phys. techn. Reichsanstalt за 1929, Z. Instr. 50, 214 (1930).

при определении каких-либо загрязнений в газовой пробе, чувствительность не зависит от контрольного газа. Выбор контрольного газа определяется, главным образом, двумя излагаемыми ниже обстоятельствами. Во-первых, влияние колебаний температуры должно быть возможно малым, чтобы отпадало громоздкое приспособление для поддержания определенной температуры. Так как этим изменениям в одинаковой степени подвержены обе среды, то совершенно очевидно, что влияние этих колебаний сказывается тем меньше, чем меньше различие показателей преломления обеих сред в обеих камерах. Габер и Леве¹ выводят отсюда общее правило, гласящее, что, при определении незначительных примесей, контрольный газ необходимо подбирать так, чтобы отклонение, выраженное в делениях на барабане, приближалось к нулю, когда содержание определяемой примеси также равно нулю. С другой стороны, контрольный газ должен обладать свойством легкой воспроизводимости и потребной степенью чистоты. Исходя из этих соображений, Расфельд² рекомендует в качестве контрольного газа азот. При работе с газами, имеющими более высокий показатель преломления, который не поддается измерению интерферометрами, Расфельд примешивает к исследуемому газу отмеренное количество контрольного, понижая таким образом показатель преломления исследуемого газа. Вернер³ предпочитает пользоваться в качестве контрольного газа воздухом, освобожденным от углекислоты и водяных паров, даже в тех случаях, когда исследуемый газ не содержит воздуха.

§ 19. Градуировка интерферометра

а) Общие сведения

Результатом измерения помощью интерферометра является отсчет делений по барабану. Невозможно устроить компенсатор таким образом, чтобы в любой области вращения компенсатора одному делению на барабане соответствовало бы одинаковое изменение преломления. Так как кроме того деления на барабане разных приборов не соответствуют одинаковым изменениям, то каждый интерферометр приходится градуировать самому потребителю или изготовившей его фирме, при чем градуировка производится лишь для того небольшого числа газовых смесей, с которыми впоследствии придется работать. Приводимые далее способы заслуживают внимания только химиков, преследующих чисто практические цели; эти способы позволяют без длительных исследований, на основании лишь известных данных о показателях преломления, производить предварительный численный расчет возможных применений и, в особенности, точности измерений.

б) Относительная градуировка по Расфельду-Гофману⁴ (Rassfeld-Hoffmann)

⁴ По закону Био и Араго⁵ (Biot, Arago) парциальные преломления отдельных компонентов газовой смеси просто суммируются. С другой сто-

¹ F. Haber u. F. Löwe, Z. angew. Ch. 23, 1393 (1910).

² P. Rassfeld, Z. angew. Ch. 40, 869 (1927).

³ G. Werner, Z. angew. Ch. 38, 905 (1925).

⁴ См. F. Löwe, Optische Messungen, цит. выше, стр. 126.

⁵ См. об этом стр. 124.

роны, в не слишком больших пределах отсчеты по барабану прямо пропорциональны преломлению. Для относительной градуировки можно по этому, согласно Гофману¹ произвести сравнительное измерение газовой смеси известного состава и чистого газа и вычислить соответствующую отсчетным на барабане делениям разность преломлений.

γ) Абсолютная градуировка

Если осветить щель интерферометра монохроматическим светом известной длины волны (например, зеленой линией Hg), то вместо пестрой интерференционной картины получится проходящая через все поле зрения система черных или зеленых интерференционных полос. Если вращать барабан компенсатора, то можно легко подсчитать, какому повороту барабана соответствует сдвиг картины на одну интерференционную полосу. Таким образом вращают барабан от полосы к полосе и каждый раз производят отсчет по барабану. Тогда можно легко вычислить поправочный коэффициент отклонения от пропорциональности между движением барабана и сдвигом полос по способу Берля и Андреса.² Если через m обозначить число полос, проходящих при повороте барабана на I_w делений, то $m = I_w \cdot q$, где q — постоянная прибора, которую целесообразно определить для различных показаний интерферометра, примерно, через каждые 100 делений (в прямом линейном начальном участке q , примерно, равно для желтого натриевого света 1/30).

Если через L обозначить длину пути лучей в газовых камерах, а через $(N_2 - N_1)$ разность показателей преломления сравниваемых газов, то $(N_2 - N_1) L$ является оптической разностью хода, вызывающей сдвиг системы полос. Сдвиг на одну полосу соответствует разности хода на целую длину волны λ . Таким образом, если разность ходов $(N_2 - N_1) L$ вызывает сдвиг на m полос, то $(N_2 - N_1) L = m \lambda$. Если вместо m подставить определенное градуировкой при длине волны λ значение

$m = I_w \cdot q$, то $(N_2 - N_1) = \frac{I_w \cdot q \cdot \lambda}{L}$. Целесообразно после градуировки монохроматическим светом раз навсегда вычислить разности показателей преломлений $(N_2 - N_1)$, соответствующие отсчетам 100—200, 300, и т. д. по барабану и свести полученные результаты в таблицу. При помощи такой таблицы можно составить градуировочные кривые для любых газовых смесей, показатель преломления компонентов которых известен, однако, без учета „скачков“.

¹ U. Hoffmann, диссертация, Dresden (1924).

² E. Berl u. K. Address, Z. angew. Ch. 34, 369 (1921); см. также G. Wernig, Z. angew. Ch. 38, 905 (1925).

³ Числа заимствованы частично из таблиц Landolt-Börnstein, 5 изд. 1923 и дополн. тома (1927), частично — из оригинальных статей. Числа со знаком (i) не наблюдаются для соответствующей линии, а вычислены по интерполяционной формуле. Для желтой линии He $\lambda = 5876 \text{ Å}$, в общем случае, действительны значения, приведенные для линий D; разница между ними обычно меньше 0,1 β. Разница в показателях преломления между указанными для линии Li и для красной линии H = 6564 Å, несколько больше, например, для Ar, O₂, N₂ и воздуха — около 0,1 β (сокращение Б. С. означает — наблюдаемы с белым светом).

Сокращения обозначает наблюдателей, а именно:

C. C.: C. и M. Cuthbertson; C. M.: Cuthbertson и Metcalfe; C. P.: Cuthbertson и Prideaux; D.: Dulong; Ko.: Koch; L.: Lorenz; Lo.: Loria; M.: Mascart; P.: Prytz; Ru.: Rusch; Sto.: Stoll; Stu.: Stuckert; Tr.: Trantz; T. H.: Tausz и Hornung; T. G.: Tausz и Görlacher; W.: Wasastjerna.

Таблица 3

Показатели преломления технически важных газов¹

Воздух	Формула	Линия Hg $\lambda = 5461 \text{ Å}$	Наблюда- тель	Линия D $\lambda = 5893 \text{ Å}$	Наблюда- тель	Линия Li $\lambda = 6708 \text{ Å}$	Наблюда- тель
Азот	N_2	599,1	T. G.	297,4 (i)	T. G.	297,2 (i)	T. G.
» двуокись	NO_2	—	—	—	—	509	C. C.
» двуокись	N_2O_4	—	—	—	—	1123	C. C.
» закись	N_2O	507,9	Ko.	507,8 (i)	C. C.	505	C. C.
» окись	NO	295,8	Ko.	294	C. M.	293	C. C.
Аммиак	NH_3	—	—	—	—	—	—
Аргон	Ar	979	C. C.	376 (i)	C. C.	372 (i)	C. C.
Бром	Br_2	283,1	T. G.	282,4 (i)	T. G.	281 (i)	T. G.
Бромистый водород	HBr	1174	C. C.	1165 (i)	C. C.	1152	C. C.
Водород	H_2	615	C. C.	612 (i)	C. C.	608	C. C.
Водяные пары	H_2O	140,2	T. G.	139,6	T. G.	138,6 (i)	T. G.
Гелий	He	253	C. C.	252 (i)	C. C.	250	C. C.
Иод	I_2	34,9	Ko.	34,9 (i)	C. C.	34,9 (i)	C. C.
Иодистый водород	HJ	2160	C. C.	2135 (i)	C. C.	2100	C. C.
Кислород	O_2	926	C. C.	920 (i)	C. C.	911	C. C.
Криптон	Kr	277,8	T. G.	271,5 (i)	T. G.	269,9 (i)	T. G.
Ксенон	Xe	—	—	427,2 (i)	C. C.	426,8	C. C.
Неон	Ne	—	—	702,2 (i)	C. C.	697	C. C.
Озон	O_3	520	—	67,1 (i)	C. C.	67 (i)	C. C.
Сернистый газ	SO_2	674,6	C. C.	515 (i)	C. C.	508	C. C.
Сернистый ангидрид	SO_3	—	T. H.	670,1 (i)	T. H.	665,5 (i)	T. H.
Сероводород	H_2S	644	—	787	C. M.	—	—
Сероуглерод	CS_2	—	C. C.	640,3 (i)	C. C.	635 (i)	C. C.
Фосфор треххлористый	PCl_3	—	—	1478	L.	1457	L.
Фосфористый водород	PH_3	(789) (Б. С.)	D.	1740	M.	—	—
Хлор	Cl_2	784	C. C.	781 (i)	C. C.	776	C. C.
Хлористый водород	HCl	448	C. C.	446 (i)	C. C.	444	C. C.

Продолжение

	Формула	Линия Hg $\lambda = 5461 \text{ Å}$	Наблюдатель	Линия D $\lambda = 5893 \text{ Å}$	Наблюдатель	Линия Li $\lambda = 6708 \text{ Å}$	Наблюдатель
Воздух		293,8	T. H. / Ko.	293,2	T. G.	291,8	T. G.
Циан	C_2N_2	554	Stu.	848 (i)	Stu.	848	M/Stu.
Цианистый водород	HCN	—	—	438	M.	—	—
Фосген	$COCl_2$	1159 (B. C.)	D	—	—	—	—
Фтор	F_2	—	—	195	C P.	—	—
Эманация	Em	(916) (B. C.)	—	—	—	—	—
Углерода окись	CO	836	Stu.	335	M/Ko.	333	C C.
„ двуокись	CO_2	450,6	C. C.	449 (i)	T. H.	446,6 (i)	T. H.
Амиллен	C_5H_4	—	—	1188	M.	—	—
Амиллен	C_5H_{10}	—	—	1693	M.	—	—
Ацетилен	C_2H_2	—	—	811	M.	—	—
Ацетилен	C_2H_4	600,8	T. G.	597,8 (i)	T. H.	593,7 (i)	T. H.
Ацетон	C_3H_6O	—	—	1079	W.	1073	P.
Бензол (пары)	C_6H_6	—	—	1820	T. H.	439,2 (i)	T. H.
Метан	CH_4	445,3	T. H.	441,7 (i)	P.	1183	P.
Метил уксусн. (пары)	$C_2H_5O_2$	—	—	1189	M.	—	—
Пентан	C_5H_{12}	—	—	1711	T. H.	1059 (i)	T. H.
Пропилен	C_3H_6	—	—	871	L.	866	L.
Спирт (пары) этиловый	C_2H_5O	1074	T. H.	1067,8 (i)	L.	546	L.
Спирт метиловый (пары)	CH_3O	—	—	549	T.	—	—
Триметилен	CCl_4	—	—	977	M.	—	—
Углерод четыреххлористый	$CHCl_3$	—	—	1779	L.	—	—
Хлороформ (пары)	$CHCl_3$	—	—	1436	M.	—	—
Этан	C_2H_6	769	Stu.	753	L.	1429	L.
Этил уксусный (пары)	$C_4H_8O_2$	—	—	1582	L.	763	Stu.
Этилен	C_2H_4	720,2	T. H.	725 (i)	L.	1574	L.
Эфир метиловый (пары)	C_2H_5O	—	—	891	T. H.	719,2 (i)	T. H.
Эфир этиловый (пары)	$C_4H_{10}O$	—	—	1521	M.	—	—
					L.	1514	L.

1 См. примечание на стр. 137.

§ 20. Применения интерферометра

а) Двухкомпонентные смеси

В таблице 3 сопоставлены значения преломления β для чистых газов и паров при 0° и 760 мм давления, при чем, как и ранее, $\beta_0 = (N_0 - 1) \cdot 10^6$. При взятой из таблицы разности преломлений двух газов можно с помощью данных ранее градуировочных формул вычислить выраженное в делениях показание барабана, которое должно наблюдаться при введении обоих газов в камеры интерферометра. По закону Био-Араго преломление смеси равно сумме их парциальных преломлений, т. е. при двухкомпонентных смесях:

$$\beta = \frac{x \cdot \beta_1}{100} + \frac{(100 - x) \beta_2}{100}, \quad (6)$$

где x — процентное содержание газа с показателем преломления β_1 . Таким образом, если такая смесь с преломлением β сравнивается в интерферометре с чистым газом с преломлением β_2 , то показание в делениях барабана выражается разностью $\beta - \beta_2$. При этом можно считать двухкомпонентными и такие смеси, в которых имеется лишь одна переменная составная часть, тогда как соотношение всех остальных остается постоянным. Сюда относятся большинство смесей с воздухом, как, например, определение CO_2 , CH_4 , CO и др. в воздухе.

Если допустить, что установка может быть произведена с точностью до 1—2 делений барабана (соответствующей $1/30$ — $1/15$ расстояния между полосами), то можно легко определить примерную точность измерений. В приводимой ниже таблице приведены разности преломлений в камерах различной длины, соответствующие разности в одно деление на барабане.

Таблица 4

Точность и предел измерений интерферометра

Длина камеры	1 дел. на барабане соответствует примерно β	Общий предел измерений соста- вляет примерно β
100 см	0,02	50
50 см	0,04	100
25 см	0,08	200
10 см	0,2	500

Оригинальную литературу — см. у Landolt-Börnstein, J. Tausz и G. Hognung, Z. techn. Physik, 8, 338 (1927); J. Tausz и H. Görlacher, Z. techn. Physik 12, 19, 123 (1931).

Для некоторых газов или паров разницы между числами различных наблюдателей больше, чем различия в дисперсии у одного и того же наблюдателя (например, для этана), при чем нет новых работ, разрешающих эту неясность. В соответствии с задачей таблицы — служить основой для предварительного расчета ожидаемой точности измерений, не приводятся данные отдельных наблюдателей, а только средние значения, дающие правильный ход дисперсии. Для точного расчета градуировочной кривой с учетом „скачков“ на основании абсолютной градуировки (см. стр 137) необходимо кроме того знать дисперсионные свойства компенсатора. Фирма Цейсс поэтому прилагает соответствующие кривые для интерферометра.

Для примера рассмотрим ожидаемую точность при определении смеси 0,1% CO_2 в воздухе, при чем в качестве контрольного газа воспользуемся свободным от CO_2 воздухом. Из β_2 (воздух) = 293 и β_1 (CO_2) = 450 получаем значение преломления для смеси с 0,1% CO_2 , равное $\beta = \frac{0,1 \cdot 450}{100} + \frac{99,9 \cdot 293}{100} = 293,16$; таким образом, разность преломлений воздуха и этой смеси ($\beta - \beta_2$) = 0,16. При преломлении камеры длиной в 1 м это соответствует, по табл. 4, отклонению на 8 делений барабана; таким образом, с камерой в 1 м, точность измерений будет порядка 0,01%, с камерой в 10 см — около 0,1%.

Дальнейшие данные о ходе расчета приведены в подробных примерах, рассмотренных в уже указанных оригинальных работах Леве,¹ Вернера,² Расфельда,³ а также Берля и Андреса⁴ и Берля и Раниса.⁵ Берль и Андрес в своей работе приводят для целого ряда газов значения постоянных, могущие служить для удобного пересчета показаний интерферометра в объемные проценты, парциальные давления (в мм ртутного столба) или в важные в техническом отношении значения мг/л^3 .

β) Общие данные о многокомпонентных смесях

При исследовании многокомпонентных смесей необходимо различать два случая: 1) определение всех остальных частей (полный анализ), 2) определение одной или нескольких составных частей, которые представляют особый интерес.

При проведении полных анализов, интерферометром пользуются прежде всего в тех случаях, когда оказываются непригодными все обычные объемные способы. При определении составные части постепенно удаляются с помощью соответствующих поглотителей, и каждый раз определяется разница в преломлении. По способу перекачивания по Расфельду-Гофману определенный объем газа циклически движется по замкнутому трубопроводу, в который включена камера интерферометра. Если же, наоборот, в сложной смеси определяется лишь одна составная часть, то определение разности преломлений и, тем самым, концентраций может быть произведено гораздо более простым путем, а именно, проведением газовой пробы сквозь одну камеру, затем через поглотитель и, наконец, через вторую камеру интерферометра. Особое преимущество последнего способа для заводского контроля заключается в том, что интерферометр может быть постоянно включен в газопровод, например, в разветвление его, так что можно непрерывно следить за составом газа, не затрачивая времени на забирание и перенос проб.

Наконец, имеется еще целый ряд газовых анализов, для которых не найдено способов отделения или для которых применение поглотителей связано со значительными неудобствами, как, например, при газообразных углеводородах, благородных газах и всех смесях газов, поглощаемых „группой“ одним и тем же

¹ F. Löwe, Optische Messungen, цит. выше, стр. 140.

² G. Werner, Z. angew. Ch. 88, 905 (1925).

³ P. Rassfeld, Z. angew. Ch. 40, 669 (1927).

⁴ E. Berl u. K. Andress, Z. angew. Ch. 34, 369 (1921).

⁵ E. Berl u. L. Ranfs, гл. 19, терп. 7, Fortschritte der Chemie, Physik u. physikal. Chemie, Berlin (1928).

поглотителем. При трех- и четырехкомпонентных смесях, во многих случаях, возможно сравнительно легко производить определение при использовании еще одного или двух других физических способов определения. Особенно часто встречаются трехкомпонентные смеси, для которых важно иметь такие же удобства определения, как и для бинарных смесей. Если при трехкомпонентных смесях не требуется точного определения, которое невозможно без введения новой, добавочной постоянной, а, как обычно в заводских условиях, речь идет лишь о быстром контроле для решения вопроса о том, держится ли концентрация в заданных пределах, — можно иногда получить удовлетворительное и быстрое решение графическим путем. Расфельд¹ приводит целый ряд примеров такого определения границ с помощью координатного треугольника.

г) Специальные применения

Приводим несколько важнейших примеров из многочисленных применений этого способа на производстве.

Испытание газов на чистоту

Леве сообщает, что интерферометр может с пользой применяться для исследования различных газов, добываемых, например, по способу Линде, а также для испытания на чистоту получаемого при электролизе воды водорода. Интерферометрическое измерение применимо и для испытания полученного из водяного газа водорода, например, при производстве синтетического аммиака и гидрировании нафталина.

Для текущего контроля интерферометр устанавливается раз навсегда в рабочем помещении на ответвлении от главного трубопровода. До входа в газовую камеру прибора газ проходит через термостат, например, через погруженный в воду змеевик соответствующих размеров. Установки и отсчеты производятся через равные промежутки времени специально приставленным рабочим и протоколируются, при чем, если результат выходит за установленные пределы, об этом сообщается руководителю производства.

О применении газового интерферометра при фракционировке газовых смесей, при испытании газовых смесей на взрывчатость и при исследовании веществ с развитой поверхностью, см., в особенности, работы Берля с сотрудниками. О применении при коксовании и в газовом производстве для определения бензола, сероводорода, аммиака и нафталина — см. статью Шильдвехтера.²

Исследование рудничных и дымовых газов, испытание газовых смесей на взрывчатость

Для такого рода исследований обычно применяется особая форма переносного интерферометра, так называемый оптический измеритель рудничных газов, разработанный на основании опыта, приобретенного Бейлингом, Габером и Леве³ при определении рудничных газов. Он представляет собой переносный интерферометр, внутри которого помещены батареи и необходимые поглотительные трубки (см. рис. 34). Прибор подвешивается на шею с помощью ремня, и кроме того пристегивается к поясному ремню, так что обе руки наблюдателя остаются свободными. Требующийся для

¹ P. Rassfeld, Interferometr. Gasuntersuchungen, Ib. Chem. Techn. Brennstoffe, Mineralöle 1, 1 (1928), Verlag Chemie, Berlin.

² H. Schildwächter, Brennstoff-Chem. 13, 301 (1932).

³ См. F. Löwe, Interferometrie von Gasgemischen und Lösungen, Ch. Ztg. 45, 405 (1921).

измерения воздух засасывается каучуковым насосом. Если в пробе газа одновременно содержатся CO_2 и CH_4 , то отсчет дает сумму обоих, так как CO_2 и CH_4 имеют практически одинаковые показатели преломления. Если необходимо измерить отдельные составляющие, то приходится производить определение сначала с пробой газа непосредственно, а затем с той же пробой, но освобожденной предварительно от CO_2 с помощью натронной извести, сравнивая каждый раз с воздухом, свободным от метана. Барабан компенсатора рассчитан так, что одному делению его соответствует 0,1% метана.

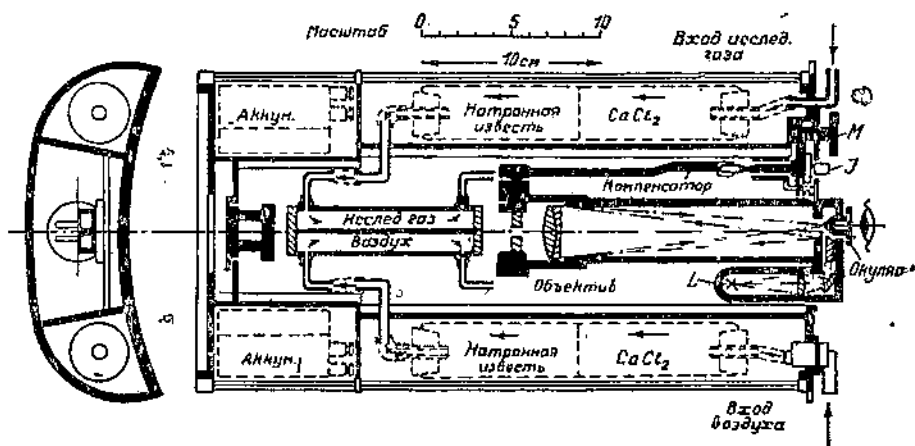


Рис. 84. Схема поперечного и продольного сечения интерферометра для рудничных газов.

Прибор имеет особую ценность для контроля опорожненных цистерн на отсутствие газа, так как при этом совершенно исключена возможность взрыва смесей пентан-воздух и бензин-воздух. Подобным же образом прибор применяется в установках с активированным углем для контроля полноты извлечения бензина из воздуха (Koetschau).¹ При анализе дымовых газов прибор также может найти разностороннее применение, как явствует из сообщений Клемперера² и Мора.³ Далее Шуфтан¹ сообщает, что прибор с успехом применим также для производственного контроля газа коксовальных печей. В этом случае прежде всего определяется прибором Полицера плотность газа, затем прибором Орса — поглощаемые составные части и, наконец, интерферометрически исследуется остаток, содержащий H_2 , CH_4 (C_2H_6) и N_2 . Полный анализ газа коксовальных печей, при котором отпадает затяжное определение H_2 и CH_4 сжиганием,

¹ См. статью P. Rassfeld, Interferometr. Gasuntersuchungen, см. стр. 142.

² L. v. Klemperer, Ch. Ztg. 35, 557 (1911).

³ O. Mohr, Z. angew. Ch. 25, 1313 (1912).

продолжается от 10 до 12 минут, тогда как для полного анализа обычным способом необходимо от $\frac{1}{2}$ до $\frac{3}{4}$ часа; кроме того, интерферометрический способ значительно точнее.

§ 21. Интерферометр для жидкостей

Интерферометр для жидкостей Ле ве¹ переконструирован из переносного газового интерферометра, в котором газовая камера заменена жидкостной, расположенной в водяном термостате. При помощи последнего достигается быстрое выравнивание температуры исследуемой жидкости с температурой контрольной жидкости. Камеры изготовлены либо из золоченого металла, либо из стекла, при чем длина их доходит до 80 см.

Интерферометры для жидкостей применяются во многих областях для производства лабораторных исследований, например, в аналитической, коллоидной, агрономической химии, в биологии, для исследования пищевых и вкусовых веществ и в физике. Для целей заводского контроля и анализа, из всех этих многочисленных областей применяется лишь несколько специальных способов.

а) Исследование воды

Работами Адлера и Люэrsa,² а также Зака, Марка и Каппена³ установлено соотношение между показаниями интерферометра и общей жесткостью и зольностью воды. Поэтому интерферометрическое определение относительно контрольной воды известного состава является очень точным и скорым способом контроля воды, используемой для определенных целей.⁴ Особенно ценным является то обстоятельство, что чувствительность интерферометра по отношению ко многим неорганическим и органическим коллоидам практически одинакова с чувствительностью по отношению к молекулярно-растворенным веществам. Поэтому интерферометрические измерения особенно пригодны для текущего контроля сточных вод.

б) Проверка постоянства концентрации растворов

Интерферометрическое измерение пригодно для текущего контроля концентрации особенно сильно разбавленных растворов, для которых обычные лабораторные способы оказываются непригодными; это объясняется его высокой точностью и нечувствительностью к колебаниям температуры. В качестве примера точности укажем лишь, что при исследовании растворов NaCl в камере длиной 4 см одно деление барабана соответствует разности концентраций в 0,0003%. При пользовании в качестве контрольного вещества нормальным раствором близкой концентрации, ошибки, вызываемые колебаниями температуры, особенно малы, при чем они тем меньше, чем ближе друг к другу концентрации исследуемого и контрольного растворов.

¹ F. Löwe, Z. Instr. 30, 321 (1910) и Physikal. Z. 11, 1047 (1910).

² L. Adler u. H. Lüers, Z. ges. Brauwesen 39, № 3—6 (1916).

³ R. Marc, Ch. Ztg. 36, 537 (1912); R. Marc u. K. Sack, Kolich. Beih. 5, 375, (1914); H. Kappen, Landwirtschaftl. Versuchsstat, 335 (1914).

⁴ W. Olszewski, Z. Das Gas- u. Wasserwerk 65, стр. 36 (1922).

б) Способы, основанные на измерении интенсивности излучения

в) Субъективное измерение поглощенного или рассеянного видимого излучения (без спектрального разложения)

(Колориметрия и нефелометрия)

§ 22. Общие данные о принципе измерений

Во многих случаях для аналитического определения поглощающих веществ достаточно измерить ослабление неразложенного спектрального света. Находят, таким образом, общее поглощение в пределах некоторой спектральной области, границы которой определяются либо родом источника излучения и спектральной чувствительностью приемника, либо особыми приспособлениями, устанавливаемыми на ходу лучей, например, светофильтрами. В зависимости от того, происходит ли ослабление вследствие молекулярного собственного поглощения (окрашивания) исследуемых веществ или вследствие рассеяния в дисперсных системах, измерение называют либо „колориметрией“, либо „нефелометрией“. Процесс измерения часто заключается лишь в сравнении поглощения исследуемого вещества с каким-либо подходящим стандартом (относительное измерение), однако можно производить измерение и фотометрическим путем, определяя ослабление или рассеяние света.

Для проведения текущего контроля (например, для контроля концентраций окрашенных или мутных растворов, определения $\rho_{\text{ц}}$, титрования и т. д.) разработан целый ряд объективных, частью автоматически работающих приборов.¹ Колориметрические способы с визуальной установкой заслуживают известного внимания в заводских лабораториях, например, для проведения предварительных проб во время хода каких-либо процессов, для которых они особенно пригодны, как ускоренные способы, а также для проведения многих исследований, для которых нецелесообразно, по техническим или экономическим соображениям, создавать специальную автоматическую аппаратуру. Как раз для решения последних задач особенно ценны практические достоинства колориметрии, именно, очень простой и скорый ход определения и независимость от сложных и чувствительных вспомогательных приспособлений.

Подробное описание применения различных способов колориметрического анализа имеется в целом ряде монографий,² а также в богатой специальной литературе, к которой мы и отсылаем читателя.

¹ Приборы, основанные на измерении теплового излучения, уже описаны в § 1—5. Приборы с фотоэлементами для измерений в видимой и ультрафиолетовой части спектра — см. § 33.

² Колориметрия: Н. Freund, Leitfaden d. kolorimetr. Methoden, Wetzlar (1928) (пр. автора); J. H. Yoe, Photometric Chem. Analysis I, N. Y. (1928); C. Urbach, Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen, Wien, (1932); F. Löwe, в Lunge u. Berl., Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, т. I (1931) (есть русский перев.); H. Kessler в Abderh. Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden, II, 1 часть, терп 5; F. Heilige, Druckschr. 210/D.

Нефелометрия: J. H. Yoe и H. Kleinmann, Photometric Chem. Analysis II, Nephelometry, N. Y. (1929).

§ 23. Основы колориметрических и нефелометрических способов

Применимость колориметрических и нефелометрических измерений обусловлена целым рядом предпосылок, которые мы здесь вкратце и рассмотрим.

а) Закон Бера (Beer)

Производство сравнительных измерений со стандартными растворами возможно лишь в том случае, если имеет силу закон разбавления Бера.¹ Согласно этому закону, световая энергия, поглощенная в среде, определяется произведением числа поглощающих центров в единице объема (или концентрации c) на толщину слоя (d). Таким образом, для всякой длины волны:²

$$\Phi_A = \Phi_0 \cdot 10^{-k} = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon d} = \Phi_0^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}, \quad (7)$$

где Φ_A и Φ_0 — выходящий и входящий световые потоки, k — поглощение, ε — „показатель поглощения“ для слоя в 1 см, c — концентрация в молях на литр, ε — так называемое молярное поглощение.

Итак, если световые потоки равной интенсивности входят в два сравниваемых раствора одного и того же вещества, имеющих толщины d_x и d_n и концентрации c_x и c_n , то выходящие потоки будут равны в том случае, когда

$$c_x \cdot d_x = c_n \cdot d_n \quad (8)$$

или

$$\frac{c_x}{c_n} = \frac{d_n}{d_x}, \quad (9)$$

т. е., когда толщины слоев обратно пропорциональны концентрациям. Подчинение закону Бера связано с допущением, что разбавление является чисто физическим процессом. Поэтому он теряет силу, если при изменении концентрации возникают химические изменения, влияющие на поглощение. В особенности это относится к изменениям в состоянии растворения, например, степени гидратации, распаду или образованию комплексов, ассоциации, гидролізу, и т. п. Кроме того, само собой разумеется, что исследуемый и контрольный растворы должны быть приготовлены в одинаковых растворителях, так как одно и то же вещество может иметь совершенно различные оптические свойства в разных растворителях. Лучше всего каждый раз убедиться в приложимости закона Бера эмпирическим путем и подбирать для стандарта концентрацию, не очень отличающуюся от измеряемой.

Точность определения концентрации, в общем случае, как при относительных, так и при абсолютных визуальных измерениях тем выше, чем выше абсолютное значение поглощения. Поэтому выбору подходящей толщины слоя при исследовании необходимо уделять достаточное внимание. Если, при субъективных измерениях, толщина слоя слишком мала, то окажется чрезмерно большим колебание в отсчетах, вызванное погрешностью

¹ Более старая литература у Kayser, Hdb. d. Spectroskopie. 3. Сводка более новых работ — у Halban u. Ebert, Z. physikal. Chem. 112, 821 и 389 (1924); см. также: Z. physikal. Chem. 20, 268 (1926); v. Halban u. Eisenbrand, Z. physikal. Chem. 122, 337 (1926); E. Weigert, Z. physikal. Chem. 101, 433 (1922); F. Heinrich, Theor. d. org. Chem., 6 изд., стр. 355, Braunschweig (1924).

² В литературе встречаются различные по форме, но одинаковые по содержанию, выражения закона поглощения (см., напр., В. Kayser, Hdb. 3, § 6). Данная выше форма чаще всего применяется в химии. О применимости при измерениях в более широких спектральных пределах см. также § 1, стр. 108.

установки.¹ Если же, наоборот, взять слишком большую толщину слоя, то измерение станет менее точным вследствие малой освещенности поля зрения.

При объективных способах условия совершенно иные. Так как объективный приемник (фотоэлемент, термоэлемент, болометр) реагирует, большей частью, на абсолютную величину разницы интенсивностей, то при увеличении толщины слоя, т. е. ослаблении падающего на приемник излучения, чувствительность приемного устройства сама по себе уменьшается, тогда как разница в интенсивностях прошедших излучений увеличивается. Поэтому для каждого случая имеется оптимальная толщина слоя, которую необходимо определить предварительным систематическим исследованием. При компенсационных и неравновесных способах (см. § 33) точность определения концентрации достигает максимума при такой толщине слоя, когда интенсивность прошедшего излучения составляет около 30% падающего.

β) Приготовление растворов для исследования

Важнейшей областью применения колориметрии является определение концентрации окрашенных или поглощающих растворенных веществ. Пригодность и точность способа в высокой степени зависит от воспроизводимости приемов приготовления растворов. Поэтому необходима особая тщательность и постоянство условий при предварительной подготовке испытуемых и стандартных растворов. При относительных измерениях во многих случаях необходимо последующее исследование стойкости стандартных растворов. Влияние собственной окраски растворителя может быть исключено применением фотометрических дифференциальных измерений или особых компенсирующих приспособлений; при относительных измерениях, стандартный раствор должен содержать такие же поглощающие вещества.

γ) Светофильтры

Так как при колориметрическом измерении приходится всегда иметь дело с избирательно-поглощающими веществами, то точность установки повысится, если применяемое для исследования излучение охватывает лишь тот диапазон длин волн, в котором раствор сильно поглощает. С другой стороны, желательно так подобрать спектральный участок, чтобы по возможности полностью была использована чувствительность лучеприемника. При выборе светофильтра² приходится поэтому часто останавливаться на компромиссе между обоими этими требованиями.

δ) Температура

Ход и степень поглощения света раствором могут в сильной степени зависеть от температуры. Поэтому при точных измерениях необходимо тщательно исследовать зависимость от температуры, а иногда и исключать

¹ См. об этом: F. Weigert, *Optische Methoden*, стр. 187 (есть русский перевод).

² О светофильтрах — см. F. Weigert, (есть русский перевод Вейгерта, Химтеорет.) *Opt. Meth.* цит. выше; A. v. Hübl, *Die Lichtfilter* (Knapp, Halle) (1927); (есть русский перевод А. Гюбля), Ортохроматическая фотография и светофильтры. Типолитограф. 1930. *Handb. d. r. u. angew. Photogr.* v. A. Hay, Wien, 3, 28 (1930). *Lifa - Lichtfilter - Druckschrift*; Wratten Light Filters, Rochester Eastman Kodak Co; F. Leiber, *Dtsch. Versuchsanst. Luftf. Jb.* (1930); K. S. Gibson, *J. opt. Soc. Amer.* 13, 287 (1926).

колебания последней. Особого внимания требует вопрос зависимости от температуры при исследовании дисперсных систем, которые, вообще, очень чувствительны к изменениям температуры; осторожности в этом отношении требует также определение рН.

в) Дисперсные системы

Аналитическое определение дисперсных систем с помощью измерения поглощения или рассеяния требует целого ряда предосторожностей, которые обусловлены природой такого рода систем. Оптические свойства зависят не только от вещества дисперсной фазы, но также, в сильной степени, от величины и формы частиц. Очень часто полученные во время реакции помутнения дисперсной системы оказываются нестойкими и подверженными индивидуальным изменениям во времени, частью под влиянием незначительных примесей (электролитов, и т. д.). Исследуемая и контрольная системы (или при фотометрическом измерении — системы, применяемые для градуировки) должны быть близкими и по степени дисперсности. Прочность стандартной системы может быть в случае необходимости обеспечена защитными коллоидами; если это невозможно, то приходится пользоваться стандартом, приготовленным одновременно с исследуемым раствором и подвергнутым одинаковой с ним обработке во времени.

При колориметрических определениях не всегда учитываемым источником ошибок может служить возникновение дисперсных систем, в особенности, при слабом, самом по себе, поглощении определяемых молекулярно-растворенных веществ. Под влиянием помутнения, от случая к случаю, могут быть получены как преуменьшенные так и преувеличенные результаты. Если помутнение постоянно, то во многих случаях возможно исключить его влияние расчетным или экспериментальным путем. Если же сталкиваются с не поддающимися контролю колебаниями помутнения, то иногда может помочь колориметрическое определение концентрации в двух специально-избранных областях спектра спектрофотометром.

§ 24. Способы и приборы для субъективной колориметрии

а) Относительные измерения

Если не говорить о примитивных приспособлениях для сравнения (компараторах)¹ и химических колориметрах (листовых колориметрах),² то основной принцип колориметров можно изложить так: два одинаковых пучка лучей одного источника света проходят сквозь исследуемый раствор и контрольное тело, подводятся с помощью соответствующих приспособлений (зеркал, призм, фотометрической головки) к двум тесно соприкасающимся полям зрения,³ где их интенсивность и сравнивается. Установка обоих пучков лучей на равенство может производиться:

а) путем сравнения испытуемого раствора с соответствующим образом подобранным набором неизменных контрольных тел с различной поглощающей способностью (стандартные растворы, цветные стекла); -

¹ О способе сравнительно точных измерений с помощью подобных приспособлений см. F. L. Hall и R. Klockmann, Z. angew. Chem. 43, 998 (1930).

² P. Wulf, Ch. Ztg. 50, 732 (1926); Koll. Z. 40, 341 (1926).

³ О требованиях, предъявляемых к такого рода приспособлениям см. E. Liebenthal, Praktische Photometrie, Braunschweig (1907); J. W. Walsh, Photometry, London (1926), а также главы о фотометрии и колориметрии в Handbuch der Physik u. Handbuch der Experimentalphysik.

б) при неизменной толщине слоя сравниваемых веществ (растворов) с помощью измеряемого ослабления одного из пучков лучей, например, изменением концентрации, ослаблением поляризационными приспособлениями, диафрагмами или нейтральными клиньями;

в) измеряемым непрерывным изменением толщины слоя одного из растворов.

Первым способом пользуются, главным образом, при биологических и клинических определениях.¹ Колориметры второго рода очень мало распространены, однако, этот принцип находит применение при относительных измерениях с помощью фотометров. Наибольшее распространение имеют приборы третьего рода, в виде так называемых колориметров типа Дюбоска и многих других, отличающихся только деталями конструкций.² В этих колориметрах действующая толщина слоя жидкостей изменяется погружением в жидкость прозрачного тела (погружной трубки). В зависимости от цели применения техническое выполнение устройства³ может быть различным, предусматривающим иногда возможность исследования слабо поглощающих растворов (большая толщина слоя) или малых количеств жидкости (микро-колориметры). В качестве примера тщательно продуманного прибора типа Дюбоска приводим описание микро-колориметра Клейнмана - Бехштейна (Kleimann-Bechstein), внутреннее устройство которого изображено на рис. 35.

Пучки лучей, прошедших сквозь слои h_x и h_n сравниваемых жидкостей, подводятся к полю зрения G , рассматриваемому через лупу L_1 . Основания погружных трубок отображаются в выходном отверстии A при помощи шарообразных вторых своих оснований и чечевицы L_2 . Диаметр диафрагмы при A рассчитан так, что в поле зрения попадает лишь свет, прошедший сквозь погружные трубки и исследуемые жидкости.

Зрительная труба L_2, L_3, L_4 служит лишь для увеличения поля зрения прибора, дающего возможность исследовать количества жидкостей от 1 см³ при высоте столба их до 60 мм. Если представить себе часть, лежащую выше A , срезанной, то все устройство будет соответствовать нормальному колориметру Дюбоска.

Для колориметрического определения веществ в окрашенных или мутных растворах в целом ряде конструкций колориметров влияние собственной окраски или муты компенсируется тем, что в ход лучей включается вторая

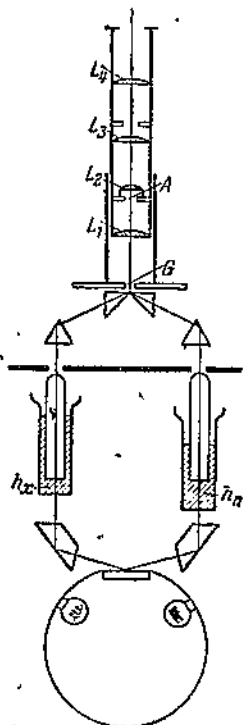


Рис. 35. Микроколориметр по Клейнману-Бехштейну.

¹ Колориметры Аутенрихта и Кенингсбергера (Autenrieth u. Königsberger) и Галленкампа (Gallenkamp), гемоглобинометры различных фирм, колориметры для определения сахара в крови.

² См. G. и H. Krüss, *Kolorimetrie*, 2 изд., Leipzig (1909).

³ См. об этом в тщательном сопоставлении различных моделей колориметров у Н. Kessler, L. Abderhaldens *Hdb. d. biol. Arbeitsmeth.* II, I, 161; о микрометодах — см. учебники микрохимии и микроанализа; о микроприборах — раздвижной колориметр Бернулли [A. W. Bernoulli, *Helv. chim. Acta*, 9, 827 (1926)], а также способ с узкими капиллярами Гехта [Hecht, *J. gen. Physiol.* 3, 4 (1920)]

кювета с чистым раствором (или растворителем) со стороны стандарта. [Хромофотометр Плеша (Plesch), компенсационный колориметр, колориметр Бюркера (Bürker) или Уэльполя (Walpole)]. Со стороны исследуемого раствора, соответственно, включается кювета с применяемым для стандартного раствора веществом, чтобы, по возможности, выравнивать путь лучей и потери световой энергии в сосудах с обеих сторон. Другая специальная форма прибора применяется, преимущественно, при колориметрическом определении p_H ; ¹ представителем его является так называемый сложноцветный колориметр ² (Mischfarben-Kolorimeter). В последнем имеется два погружных сосуда и неподвижный стержень, которые расположены друг над другом так, что расстояние между дном нижнего сосуда и стержнем, т. е. сумма действующих толщин в обоих сосудах, постоянна. При определении p_H в сосудах находится кислый или щелочной раствор определенного индикатора предельной концентрации, так что подниманием или опусканием среднего подвижного сосуда можно получить оптическим путем любой составной цвет между обоими крайними и сравнить его с цветом находящегося в соседнем сосуде исследуемого раствора, к которому прибавлен индикатор. Вторым очень распространенным типом сложноцветного колориметра является двухклиновый колориметр Бьеррума-Аррениуса (Bjerrum-Arrhenius), ³ в котором друг за другом расположены основаниями в разные стороны два полых клинообразных сосуда.

Недавно появился „автоматический непрерывный колориметр“ [Люскоп Кордацкого (Kordatzki)]. Непрерывно поступающая в прибор жидкость автоматически смешивается при помощи сифонного приспособления с реактивом, при чем для дозирования индикатора и исследуемого раствора не применяются ни краны, ни другие подвижные части с электрическим или механическим приводом. Рядом с освещенной сзади смотровым глазком трубкой с исследуемым раствором находятся две контрольные трубки, наполненные стандартными растворами. При определении p_H помощью цветных индикаторов трубки дают допустимый нижний и верхний предел окраски исследуемого раствора. Прибор является особенно ценным для промышленности, перерабатывающей воду, так как он дает возможность непрерывно контролировать, не выходит ли значение p_H или, концентрации какого-либо растворенного загрязнителя за допустимые пределы.

β) Определения при помощи фотометрирования (колориметрия без контрольного раствора)

Основы способа

Так как поглощение света связано определенной закономерностью с концентрацией поглощающего вещества, колориметрическое определение может быть осуществлено фотометрическим путем. В противоположность

¹ О способах колориметрического определения p_H см.: Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, Berlin (1926); Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin (1922).

² О принципе их конструкции см.: P. Verbeek, Z. angew. Ch. 27, 203 (1914); A. Thiel, S.-B. Ges. Beförd. ges. Wiss. Marburg, 66, 37 (1931); E. Herzfeld, Bloch. Z. 232, 72 (1931).

³ Ch. Ztg. 49 433 (1925).

ранее рассмотренным колориметрическим сравнительным измерениям, фотометрический способ приводит к определению абсолютных значений поглощения света, так что контрольный или стандартный раствор может оказаться излишним, если известно соотношение между концентрацией и поглощением для применяемого при измерении участка спектра. Поэтому этот способ называют также „колориметрией без контрольного раствора“. Для растворов, подчиняющихся закону разбавления Бера, из равенства (7) следует, что концентрация прямо пропорциональна показателю поглощения ϵ . Необходимо лишь в принципе раз навсегда определить показатель поглощения раствора известной концентрации. Фотометрирование осуществляется с помощью светофильтров или неподвижных монохроматоров (для спектрального разложения), располагаемых на пути лучей. И здесь подбирается спектральный участок с наибольшим поглощением, за исключением случаев, когда в растворе одновременно находятся другие поглощающие вещества и когда поэтому целесообразнее работать в тех спектральных участках, в которых влияние примесей возможно мало. Так как в применяемом для измерения относительно широком спектральном участке поглощение, в общем случае, не постоянно, то могут возникнуть отклонения от прямой пропорциональности концентрации. Они легко различаются от истинных отклонений от закона Бера потому, что одновременно не соблюдается также подчинение закону Ламберта (пропорциональность между поглощением K и толщиной слоя). Поэтому на практике предпочитают производить определение при помощи полученных эмпирическим путем градуировочных кривых или таблиц. С другой стороны, практически монохроматическое освещение, как у фотометра Пульфриха, может быть получено от источников света с небольшим числом видимых спектральных линий (лампы с газовым разрядом, ртутная дуга в вакууме и т. д.) в комбинации со светофильтрами, которые пропускают только одну или несколько очень близких друг к другу линий.

Приборы

Спектрофотометры как, например, общеизвестный прибор Кёнига и Мартенса¹ и другие, находили применение преимущественно при исследовании спектрального распределения поглощения; для определения концентраций они применялись лишь случайно, так как, с одной стороны, их применение к текущим задачам слишком сложно, с другой стороны, затраты на такой прибор оказывались слишком большими для многих целей. Специально для этих целей предназначены униметр Блоха² (поляризационный фотометр с фильтрами), спектроколориметр Герцфельда-Гофмана³ (с фильтрами или спектральным разложением) и Шпенглера-Ландта,⁴ а также фотометр Верн-Брик-Ивон⁵ (серый клин и фильтр). Широкое распространение получил ступенчатый фотометр Пульфриха, в котором

¹ F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. Physik 12, 984 (1903).

² L. Bloch u. H. G. Frühling, Ch. Ztg. 52, 488 (1928).

³ Fr. Herzfeld-Hoffmann, Z. Instr. 48, 105 (1928).

⁴ O. Spengler u. E. Landt, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. 81, 13 (1931).

⁵ A. Vernes, Arch. Inst. prophyl. № 4, Paris. 1929.

применяется ряд особенно строго избирательных светофильтров. Тиль¹ недавно рекомендовал для этих целей погружной колориметр с серым раствором для ослабления света.

Устройство ступенчатого фотометра Пульфриха видно на рис. 36. В основном прибор состоит из двух параллельных зрительных труб. Свет, входящий в оба объективных отверстия, проходит сквозь две ромбоэдрические призмы и бипризму к общему окуляру, так что центры изображений обоих входных отверстий (выходных зрачков) совпадают. Поле зрения делится вертикальной линией, ребром бипризмы, на два полукруга, каждый из которых соответствует одной из зрительных труб. Перед окуляром находится поворотная шайба, которая дает возможность включать в ход лучей ряд различных светофильтров. Измерительное приспособление состоит из двух укрепленных на объективной части диафрагмы Ферстера, с помощью которых можно изменять действующее отверстие объективов, вращая соответствующий

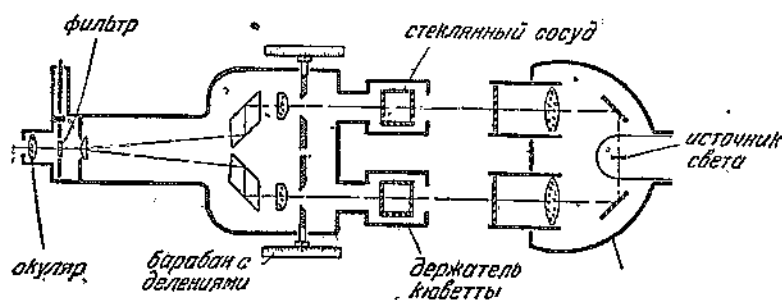


Рис. 36. Ступенчатый фотометр Пульфриха.

измерительный барабан. При рассматривании изображения в окуляре оба входные отверстия воспринимаются зрачком глаза равномерно по всей своей площади. Поэтому отношение входящих количеств света, при условии равномерного освещения обоих объективов, непосредственно равно отношению площадей обоих квадратных отверстий диафрагм. Деления на барабане, дающие площади (интенсивности) в процентах, являются квадратичной функцией угла поворота и, по интервалам своим, с достаточным приближением соответствуют шкале физиологической чувствительности глаза, подчиненной закону Вебера-Фехнера. Отсчет дает отношение интенсивностей обоих входящих лучей непосредственно в процентах. Искомая концентрация определяется по однажды изготовленной градуировочной кривой или таблице.

§ 25. Способы и приборы субъективной нефелометрии

а) Принцип измерений

Нефелометрические измерения происходят двояко: либо путем измерения поглощения в проходящем свете, аналогичного колориметрическому способу, либо исследованием рассеиваемого (эффект Тиндалля) дисперсной фазой света. Для субъективных определений пользуются почти исключительно измерением светорассеяния, которое дает возможность, благодаря широкому постоянству относительной чувствительности человеческого глаза (закон Вебера-Фехнера), производить измерения и в мутных средах, различия которых при визуальном исследовании в проходящем свете лежат за порогом различения. Так как интенсивность, рассеянного света прямо пропорциональна возбуждающему его первичному свету можно часто определять необычно малые абсолютные количества, повышая соответ-

¹ A. Thiel и R. Diehl, S., B. Ges. Beförd. ges. Wiss. Marburg 67, 11 (1932); о сером светофильтрующем растворе — см. R. Diehl, там же 66, 66, (1931); автор настоящей статьи не получил подтверждения нейтральности ослабления света в диапазоне от 400 до 700 м.м.

ствующим образом освещение. Кроме того при исследовании в проходящем свете невозможно определить действие рассеивающих свет частиц от так называемого истинного поглощения молекулярно-дисперсных веществ. При объективных измерениях с помощью термоэлементов или болометров, наоборот, предпочтительнее измерение поглощения,¹ так как чувствительность объективных приемных устройств определяется чаще всего постоянным абсолютным значением наименьшей интенсивности, при которой начинает работать приемник. Так как падающий первичный свет обладает на много десятков процентов большей интенсивностью, с другой же стороны, малая интенсивность рассеянного света потребовала бы измерительных схем необычно высокой чувствительности, объективные установки для измерения рассеяния до сих пор не осуществлялись.

β) Измерение с помощью контрольного раствора (Относительное измерение)

Большинство существующих конструкций нефелометров для аналитических определений с помощью визуального наблюдения приближается по типу к колориметрам Дюбоска. Однако, освещение их происходит перпендикулярно к направлению оптической оси. Глубина действующего светорассеивающего слоя изменяется либо вариацией высоты столба жидкости, либо при помощи находящихся впереди сосудов диафрагм (нефелометр Клеймана²). Во многих случаях к нормальным колориметрам типа Дюбоска прилагаются специальные осветительные приспособления (нефелометрические насадки), дающие возможность использовать прибор как для колориметрических, так и для нефелометрических исследований. Большой интерес представляет попытка Гана³ увеличить точность измерений, освещая трубки с растворами одновременно снизу и сбоку светом различных длин волн (предпочтительно дополнительными цветами), так что разница в помутнении (т. е. в отношении рассеяния к поглощению) обнаруживается, независимо от небольших колебаний толщины слоя, по резкой перемене цвета.

γ) Фотометрирование рассеянного света

Собственно фотометрия рассеянного света до сих пор использовалась преимущественно для чисто-научных исследований,⁴ например, для исследования интенсивности рассеянного света в зависимости от величины и формы частиц и длины волны падающего света или для исследования поляризации рассеянного света. При нефелометрическом определении концентрации особое преимущество фотометрического способа заключается в том, что при измерении различными приборами или в различное время получают сравнимые результаты, независимо от постоянства и воспроизводимости каких-либо стандартных растворов. Для получения постоянной контрольной интенсивности Клейнман⁵ снабдил один из погружных сосудов своего нефелометра матовой поверхностью. Прибором, предназначенным специально для серийных субъективных нефелометрических определений, является

¹ См. об этом § 1 стр. 10.

² H. Kleinmann, Koll. Z. 27, 236 (1920); 36, 168 (1925).

³ F. L. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1543 (1930).

⁴ Kammerlingh-Onnes и Keesom, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 104b; Wilke, Ann. Physik 42, 1145 (1913); Mecklenburg u. Valentiner, Koll. Z. 14, 172 (1914).

⁵ H. Kleinmann, Koll. Z. 36, 168 (1925).

нефелометр Цейсса, дающий возможность, в соединении с уже описанным фотометром Пульфриха, быстро и удобно производить измерения рассеяния света.

Конструкция нефелометра ясна из схематического рис. 37. Прибор состоит в основном из цилиндрической водяной камеры и лампы накаливания. В стенке водяной камеры расположены две линзы. Сквозь одну из них поступает параллельный пучок света от лампы накалывания. Исследуемые растворы обычно ставятся внутрь водяной камеры в нормальных пробирках или стаканах или протекают через расположенную в центре камеры прочную кювету. При помощи второй линзы свет, рассеянный мутной жидкостью, попадает под углом в 45° к падающему в одно из отверстий фотометра. Часть света лампы накалывания до входа в кювету отражается от стеклянной пластинки и освещает молочное или матовое стекло, служащее контрольным источником света при фотометрировании. Результатом измерения при помощи этого прибора, после установки измерительных барабанов на равенство полей, является непосредственно отношение интенсивности рассеянного света к кон-

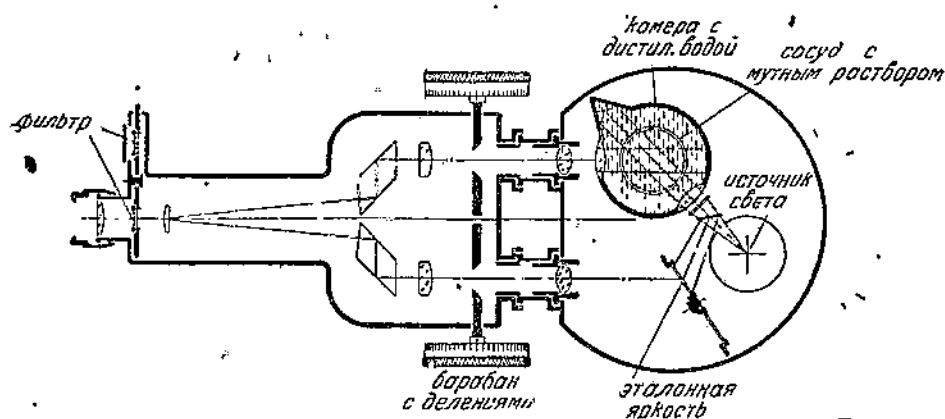


Рис. 37. Цейссовский измеритель мутности.

трольной яркости, так называемое относительное число помутнения. Для получения результатов, не зависящих от постоянных прибора, к последнему прилагается тело из мутного стекла, вставляемое на место испытуемой жидкости и служащее для градуировки контрольной яркости. Так как это тело градуировано в абсолютных единицах,¹ то это дает возможность даже при независимых определениях производить определения в сравнимом масштабе помутнения.

Для нефелометрического и фотометрического исследования туманов, дымов и пр. мутных сред в газах служит также весьма похожий на нефелометр „туманоизмеритель“ Цейсса.² Благодаря симметричному расположению двух камер для тумана, прибор дает возможность производить также непосредственное сравнение рассеивающей способности двух аэрозолей (относительное измерение), например, для определения, на основании измерения отклонения концентраций аэрозоля до и после прохождения газового фильтра, т. е. для нахождения полезного действия последнего.

¹ H. Sauer, Z. techn. Physik 12, 148 (1931).

² G. Stamp e, Z. Instr. 51, 400 (1931); H. Sauer, там же, 51, 408 (1931).

б) ИЗМЕРЕНИЕ ЦВЕТА

§ 26. Технические способы сравнения при помощи атласов или цветных таблиц

При колориметрическом анализе род и интенсивность окраски не представляют интереса сами по себе, а являются лишь средством для определения концентрации; наоборот, во многих случаях необходимо располагать способами измерения цветоощущений (колориметрия в широком смысле). Целью таких цветовых измерений является обычно контроль такого сырья и готовых изделий (например, жиров, масел, воскоподобных веществ, белых и цветных окисей металлов), для использования которых существенна определенная окраска или отсутствие окрашенных примесей, а также исследование красящих свойств технических красителей.

Вследствие трудности точного измерения цвета, при технических исследованиях уже давно пользуются непосредственным сравнением исследуемого цвета с нормальными окрасками, которые подобраны для различных отраслей промышленности в специальных атласах красок или цветных таблицах. Затруднительно дать общие правила подбора цветов, так как большое влияние на исследуемую краску имеет состояние поверхности ее, а также величина, форма, освещение и окружающие тела. Для достаточной независимости от спектрального состава освещения, а также вследствие возможности аномалии в цветочувствительности наблюдателя, желательно, чтобы применяемые стандартные краски или растворы не только давали бы одинаковое ощущение при определенном освещении, но и обладали бы одинаковыми поглощающими свойствами. Для сравнений в течение длительных промежутков времени необходимым условием является достаточная стойкость или воспроизводимость нормальной окраски. Последнее условие достаточно хорошо удовлетворяется в тинтометре Ловибонда,¹ в котором для сравнения применяются равномерно-окрашенные цветные стекла, изготавливаемые в соответствующих грациях и применяемые в отдельности или в комбинациях. С непрерывно-изменяющимися контрольными окрасками, полученными физическим путем, работают колориметры Мейзлинга² и хромоскопы Аронса.³

§ 27. Определение на основании трехцветной теории Юнга-Гельмгольца-Максвелла (Young-Helmholtz-Maxwell)

Физической причиной видимой окраски почти всегда являются избирательные поглощающие свойства в видимом участке спектра, к которым в некоторых случаях присоединяются еще влияния избирательного рассеяния света (зависимость видимой окраски порошкообразных веществ от величины частиц), а также явления флюоресценции. Поэтому объективные свойства исходящего от окрашенной поверхности света можно с достаточной полнотой характеризовать той интенсивностью, которой представлены в смеси лучей все те длины волн, которые производят раздражение глаза.

¹ J. W. Lovibond, *Light and Colour Theories*, London (1915); см. также K. S. Gibson, a. F. K. Harries, *Brit. Stand. Sci. Pap.* № 547. О принципиально-сходном компараторе для смол и лаков см. E. Fönrobert, *Farben-Ztg.* (1932) 1320.

² A. Meisling, *Z. anal. Chemie* 43, 137 (1904).

³ A. Arons, *Ann. Physik* 33, 799 (1910).

Наоборот, субъективное цветоощущение смешанного света характеризуют обычно в цветонизмерительной практике такими общепринятыми величинами, как тон (эквивалентная длина волны), насыщенность (содержание белого цвета), яркость (содержание черного цвета). Если располагать кривыми поглощения или рассеяния вещества, полученными, например, спектрофотометрическим путем, то эти величины можно определить расчетом, пользуясь трехцветной теорией Юнга, Гельмгольца и Максвелла.¹ Но способ измерения и расчета достаточно сложен и поэтому мало пригоден на практике.

Поэтому в заводских лабораториях, особенно заинтересованных в измерениях цвета, в некоторых случаях пользуются двумя другими приемами, которые значительно проще и также позволяют определять значения вышеприведенных величин. По одному способу, трихроматическому,² цвет оригинала воспроизводится оптическим смешением трех насыщенных пучков света, образуемых обычно на практике красным, зеленым и синим светофильтрами. При монохроматическом³ способе, наоборот, желаемая окраска воспроизводится смешением насыщенного цвета, например, спектрального, с цветом слабонасыщенным (в общем случае „белым“). В заключение назовем еще один способ, который дает возможность непосредственного определения положения окрашенной точки в треугольнике Максвелла⁴ путем последовательного измерения отраженного света с помощью трех светофильтров с определенными свойствами (или трех щелей, расположенных на пути спектра). Для субъективных измерений Блох⁵ предложил сходный способ, который дает правильные результаты только при выполнении определенных требований, которые впервые были указаны Лютером.⁶

§ 28. Измерение цвета по В. Оствальду

Способ измерения цвета по Оствальду занимает обособленное положение, так как в основе его лежат оригинальные определения автора, благодаря чему не представляется возможным получить результаты, сравнимые с результатами, получаемыми по способу, основанному на учении о трех цветах; с другой стороны этот способ очень прост и нагляден. Для определения содержания черной и белой окраски по Оствальду достаточно простого измерения яркости с определенными светофильтрами, участки проницаемости которых совпадают с двумя особыми точками кривой излучаемого света. Для характеристики тона дается номер одноименного окрашенного участка на цветном круге Оствальда. Особенно точные и быстрые цветонизмерения по Оствальду можно производить при помощи

¹ См. например, E. Schrödinger, Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik 2; A. b. König, Physiol. Opt. 20/1. d. Hdb. d. Experim. Physik; S. Rösch, Fortschr. Min. Krist. Petr. 13, 73—234 (1923); Н. Т. Федоров, Современное состояние колориметрии, 1933 г.

² J. Guild, Trans. opt. Soc. 17, 106, 130 (1925—26); см. также J. Runge, Z. Instr. 48, 387 (1928).

³ P. G. Nutting, Bull. Bur. Stand. 9, 1 (1913); J. opt. Soc. Am. 7, (1), 287 (1923).

⁴ H. Ives, Physic. Rev. 6, 334 (1915); H. Ives and E. Kingsbury, Physic. Rev. 6, 319 (1915).

⁵ L. Bloch, Z. techn. Physik 4, 175 (1923).

⁶ Luther, Z. techn. Physik 8, 554 (1927).

ступенчатого фотометра Пульфриха, в котором примитивное измерение яркости посредством серого клина заменено точным фотометрированием с непосредственным отсчетом.

§ 29. Определение цвета по кривым отражения или поглощения

При производственных измерениях цвета, для которых не обязательно знание величин, определяющих цветоощущение, можно ограничиться контролем цвета с помощью спектрофотометра. Для этой цели предназначен, например, спектроденсограф Гольдберга,¹ который дает возможность получить графически в короткий срок непосредственно полную кривую отражения или поглощения. Так как большинство технически важных окрашенных веществ (масла, жиры) характеризуется отсутствием на кривых поглощения или рассеяния резких изменений, то, во многих случаях, возможно ввести дальнейшее упрощение, заменяя спектральное разложение применением светофильтров. В качестве примера приведем применение этого способа к технологическим цветоизмерениям с фотометром Пульфриха, в котором используется целый ряд особых фильтров, области пропускания которых приблизительно равномерно распределены по всему видимому спектру и которые могут ставиться один за другим. Так как отсчет после установки дает непосредственно интенсивность отраженного или прошедшего света в процентах, то возможно быстрое изучение характеристической кривой.

Для контроля окраски посредством определения кривых отражения или поглощения за последние годы предложен и построен также целый ряд указывающих и самопишущих приборов. Так, „самопишущий цветоанализатор“ Гарди² в несколько минут совершенно автоматически вычерчивает кривую отражения вложенного в него образца. В качестве принадлежности Гарди предусматривает приспособление, которое одновременно механическим путем производит умножение значений монохроматических интенсивностей на основную кривую чувствительность глаза и суммирование, так что, наряду с кривой отражения, автоматически получаются и координаты треугольника цветов. Фотоэлектрический компаратор³ дает возможность изучать ход кривых отражения с помощью светофильтров; отсчеты в нем производятся по стрелочному гальванометру, включенному в анодную цепь усиленной лампы.

с) Объективное определение интенсивности поглощенного света со спектральным разложением

§ 30. Источники света

При выборе источников света для технического анализа по поглощению необходимо удовлетворить следующим важнейшим требованиям: достаточная интенсивность излучения в избранной для исследования спектральной области, надежность эксплуатации и простота обслуживания. Необходимо

¹ E. Goldberg, Mellands Textilber. № 5 (1927).

² A. C. Hardy, J. Opt. Soc. Am. 19, 96 (1929). О принципе—см. § 33 д, стр. 169; в предложениях автоматической сортировки предметов по разнице в их окраске и т. д. см. также Roy W. Drier, Ind. eng. Chem. 22, 153 (1930).

³ См. также § 33, е, стр. 170.

различать два рода излучателей: одни дают непрерывный спектр, который при спектральном разложении может образовать непрерывный ряд применяемых для анализа длин волн, другие — избирательные — излучают лишь некоторые определенные длины волн. Из многочисленных предложенных до настоящего времени источников излучений для технических целей применяются немногие, в достаточной степени удовлетворяющие поставленным выше требованиям.

а) Источники с практически непрерывным излучением

В инфракрасной части спектра (см. об этом, § 1—9) в видимой и ближайшей к ней ультрафиолетовой части спектра, применяют чаще всего чисто температурные излучатели, как то вольфрамовые проволочные, ленточные и точечные (вольфрамовые дуговые) лампы, которые при наличии кварцевых окошек, при соответствующей перегрузке,¹ излучают волны приблизительно до 3000 Å. Появившиеся недавно низковольтные специальные лампы (для силы тока 50 А и выше) почти совершенно вытеснили очень распространенную дуговую лампу, положительный кратер которой излучает лучи с длинами волн практически до 2500 Å. Для коротковолнового ультрафиолетового спектра, важного, главным образом, при исследовании органических газов и паров, не существует пока простого излучателя с непрерывным спектром. Для спектральных лабораторных исследований применяется главным образом непрерывный спектр молекулярного водорода.² За последние годы удалось конструировать разрядные трубки большой мощности, которые, однако, при продолжительной эксплуатации, приходится непрерывно откачивать, так как необходимо непрерывное удаление загрязнений из газа и пополнение свежим водородом. В некоторых случаях большие услуги может оказать не применявшаяся до сих пор в технике конденсированная искра между алюминиевыми электродами под водой, например, по типу, разработанному Ангерером и Иосом.³

б) Селективные излучатели

Из селективных излучателей особое значение имеет ртутная дуга (ртутно-кварцевая лампа высокого давления) в тех случаях, когда можно удовлетвориться измерением поглощения немногих линий Hg. Большое расстояние между главными линиями Hg в видимой и ультрафиолетовой части спектра дает возможность выделять их в отдельности или близкими группами без применения спектрального разложения, при помощи жидких, желатиновых или стеклянных фильтров.⁴ По тем же причинам, при спектральном разложении можно работать с широко раздвинутым щелями, что имеет большое значение как при фотографической спектрофотометрии, для удобной и точной оценки с помощью регистрирующих фотометров, так и для уве-

¹ См. об этом: G. Gehlhoff, Z. techn. Physik 1, 225 (1920).

² См. например, S. W. Leifson, Astrophys. J. 63, 78 (1926); Z. Bay u. W. Steiner, Z. Physik 45, 387 (1927).

³ E. v. Angerer u. G. Joos, Ann. Physik 74, 743 (1924); G. E. Davis a. Ch. Sheard, J. opt. Soc. Am. 21, 47 (1931); H. Conrad-Billroth, „Vorrichtung zur automatischen Elektrodenachstellung beim Unterwasserfunken“, Z. Instr. 50, 268 (1930).

⁴ См. например, F. Weigert, Opt. Meth., стр. 53 и сл. (имеется русск. перевод).

личения интенсивности при измерении с помощью фотоэлементов. Для тех исследований, для которых спектр Hg слишком беден линиями, или спектры поглощения не обнаруживают тонкой структуры, требующей непрерывного спектра, применяется обычно искровой разряд между вольфрамовыми, никелевыми или алюминиевыми электродами, исключительный по богатству линиями и являющийся прекрасным средством как для фотографических способов (визуальное наблюдение), так и для измерений с фотоэлементами.

§ 31. Спектроскопическая аппаратура

а) Общие данные

При измерении поглощения в области ультрафиолетовых лучей для технических целей применяются исключительно приборы с призмами. В видимой части спектра, наряду с приборами с простыми и сложными призмами, применяются также спектроскопы с стеклянными дифракционными решетками в качестве диспергирующей системы; наряду с достаточной для большинства целей светосилой (яркость спектра первого порядка составляет около 20% яркости призматического прибора с той же дисперсией и тем же относительным отверстием) они отличаются равномерной дисперсией по всему диапазону длин волн. Подробное описание различных конструкций этих приборов, принцип которых предполагается известным читателю, можно найти в соответствующих руководствах.¹

Далее приводятся требования, предъявляемые заводскими лабораториями к спектральным приборам относительно светосилы, дисперсии и конструкции применительно к важнейшим применяемым способам исследования, и перечисляются важнейшие типы их. Качество изображения („четкость“ линий) в приборах для технических измерений зависит главным образом не от теоретически ожидаемой разрешающей способности призмы и т. д., а от применения хорошо подобранных оптических систем и от тщательности их выполнения и установки.

б) Спектрографы для фотографических и фотометрических методов

При проведении фотографических спектрофотометрических исследований требуется обычно умеренная светосила (относительное отверстие от 1:15 до 1:30) и средняя дисперсия, так чтобы при одной съемке можно было получить либо всю видимую часть, либо при кварцевой оптике видимую и ультрафиолетовую часть спектра до 2000 Å одновременно. Большая дисперсия требуется при исследовании спектров поглощения органических газов и паров. Для кварцевых спектрографов довольно не существенно, ахроматичны ли объективы коллиматора и зрительной трубы (т. е. применяются ли системы кварц — флюрит или кварц — каменная соль, позволяющие получить спектр примерно перпендикулярно оптической оси камеры) или неахроматические кварцевые объективы, при пользовании которыми спектр располагается со значительным наклоном относительно оптической оси камеры, при чем, кроме того, фотографическая пластинка, как правило, должна быть несколько выгнутой. Особое значение все же имеет прочная

¹ См. об этом G. Joos u. E. v. Angerer, *Spektroskopie I*; Wien-Harms, *Hdb. d. Experim. Phys.* 21, (1927); I. Lifschitz, *Spektroskopie u. Kolorimetrie*, *Hdb. angew. phys. Chem.* 5 (1927); F. Weigert, *цит. выше*.

установка, тщательное выполнение щели, кассеты и передвижения последней. По этой причине в настоящее время, наряду с универсальными спектрографами со сменной оптикой, начинают распространяться специальные спектрографы с незаменимой оптикой, юстировка которых самим экспериментатором возможна, но не необходима и пользование которыми не требует никакого навыка.

у) Монохроматоры для измерений с помощью фотоэлементов

Необходимый при объективных измерениях с помощью фотоэлементов монохроматор представляет собой спектрограф, в котором на месте кассеты установлена специальная выходная щель, пропускающая последовательно при передвижении ее вдоль спектра линии различных длин волн. Посредством линзы, установленной в плоскости спектра, можно направить выходящий пучек лучей, независимо от положения щели, на светочувствительный приемник. Для получения постоянного взаимного положения трех основных элементов прибора, — источника света, монохроматора и фотоэлемента, на практике чаще всего применяют спектральные приборы с призмами постоянного отклонения. Далее, резкая избирательная чувствительность фотоэлементов вынуждает иногда к включению двух монохроматоров друг за другом (двойной монохроматор),¹ чтобы исключить помехи вследствие рассеяния и внутренних отражений проходящих сквозь щель лучей других длин волн, что особенно важно при работе в области малой чувствительности фотоэлемента. В общем случае, при пользовании фотоэлементами требуется большая светосила: при кварцевых монохроматорах от 1:10 до 1:15, при стеклянных — до 1:2. Для кварцевых монохроматоров необходимо иметь одновременно с приспособлением для установки на различную длину волны и приспособление для перемещения неахроматических линз объектива, которое может быть механически связано с механизмом поворота призмы.

Наибольшие требования в отношении светосилы предъявляются к спектрографам для исследования эффекта Рамана, получившего большое значение в химии,² хотя пока еще нет достаточных данных для суждения о его применимости в технике. В качестве примера можно привести изготавливаемой фирмой Цейсс прибор, камера которого снабжается объективом с относительным отверстием 1:1,9.³

§ 32. Лучеприемники для объективных измерений

а) Термоэлементы, болометры, радиомикрометры

Подробности об этих лучеприемниках, в особенности, термоэлементах, применяемых при автоматическом анализе поглощения, благодаря их посто-

¹ H. Lehmann, Ann. Physik, 5, 633 (1901); P. H. v. Cittert, Rev. d'Opt. 2, 57 (1923); Z. Instr. 45, 259 (1925); 46, 557 (1926); C. Leiss, там же 45, 387 (1925).

² K. W. E. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin (1930); A. Dadiou, Z. angew. Ch. 43, 800 (1930); G. Kornfeld, Z. angew. Ch. 43, 893 (1930); G. Dupont, P. Daure, J. Allard, J. Levy, доклад на 11 съезде Société de chimie industrielle.

³ Cp. H. Conrad-Billroth, K. W. F. Kohlrausch, u. A. Pongratz, Z. physikal. Ch. (B) 17, 283 (1932); Z. Birkenbach, u. J. Gonbeau, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 1140 (1932).

янности и производственной надежности, изложены в разделе 1а. Главными преимуществами термоэлементов и болометров является то обстоятельство, что их показания в широких пределах пропорциональны падающей лучистой энергии. К их недостаткам следует отнести малую чувствительность сравнительно с фотоэлементами, в особенности в области видимой и ультрафиолетовой части спектра, а также их большую инерцию.

в) Селеновые (теллоидные) фотоэлементы¹

Эти фотоэлементы обыкновенно находят применение лишь в качестве включающих или выключающих приборов, так как у них резко выражены явления утомления и инерции. В качестве измерителей, за исключением лишь определенных дифференциальных способов,² они вытеснены другими приемниками излучений.

г) Фотоэлементы с запорным слоем

Подробности о сущности фотоэффекта („фронтальной“ и „тыловой“ эффект) и свойствах элементов, состоящих, в основном, из комбинации проводника с полупроводником, изложены в оригинальной литературе.³ Опубликованные до настоящего времени данные об их отдаче, спектральной чувствительности, пропорциональности, освещенности и т. д. позволяют утверждать, что им предстоит блестящее будущее в качестве лучеприемников для объективных спектрофотометрических измерений, в особенности в длинноволновой части видимого спектра и в ближайшей к ней части инфракрасного.

д) Фотоэлементы

Фотоэлементы с чувствительным слоем щелочного металла⁴ приобрели в настоящее время большое значение при точных измерениях поглощения, не связанных большей частью с непрерывной записью.

В щелочном фотоэлементе Эльстера-Гейтеля,⁵ являющемся прототипом всех существующих, слой щелочного металла, образующий светочувствительный

¹ Подробности см. B. Gudden, *Lichtelektr. Erscheinungen*, Berlin, Springer (1928); G. P. Barnard, *The Selenium Cell, its Properties and Applications*, London (1930); о применении для колориметрических определений см. A. Mickwitz, *Z. anogr. Ch.* 171, 285 и 176, 271 (1928); 196, 113, (1931); Fournier d'Albe u. E. O. Symmonds, *Proc. of the Opt. Convention*, стр. 884 (1928).

² Явления инерции пытаются устранить быстро-прерывистым освещением или применением переменного тока; см. F. E. Toy u. S. O. Rawling, *Photogr. J.* 48, 189 (1924); F. Th. Baker, *Nature* 117, 858 (1926).

³ См., например, B. Langt, *Phys. Z.* 31, 139, 964 (1930); *Naturwiss.* 18, 917 (1930); E. Duhme u. W. Schottky, *Naturw.* 18, 735 (1930); W. Schottky, *Physik. Z.* 31, 913 (1930); O. v. Auvers u. Kerschbaum, *Ann. Physik* 7, 129 (1930); H. Teichmann, *Naturw.* 18, 867 (1930); брат. пат. 277 610 на медновакисный фотоэлемент Westinghouse Brake & Co (P. H. Geiger) (только для элементов с наросшим металлическим соединением без фронтального эффекта), см. также сводные работы в нижеследующем прим. 4. Д. Наследов, Л. Немонов. Твердые выпрямители и фотоэлементы 1933.

⁴ H. Simon u. R. Suhrmann, *Die lichtelektr. Zellen*. Berlin (1932); R. Fleischner u. H. Teichmann, *Die lichtelektrischen Zellen und ihre Herstellung*, Dresden (1932); B. Gudden—См. выше прим. 1; V. K. Zworykin u. E. D. Wilson *Photocells and their Applications*, N. Y. (1930); N. K. Campbell u. D. Ritchie, *Photoelectric Cells*, London (1929); R. Sewig, *Z. Instr.* 50, 426 (1930); J. S. Anderson, *Photoelectric cells and their Applications*, London (1930). Hughes u. Dubridge, *Photoelectric Phenomena*, 1932 (печат. русск. перев.).

⁵ J. Elster u. H. Geitel, *Physikal. Z.* 12, 609 (1911) и 14 741 (1913).

катод, осажден на внутренней стороне посеребренной изнутри стеклянной колбы. Против него находится кольцеобразный или сетчатый анод A . R_1 , R_2 и R_3 — заземленные защитные кольца. R_1 и R_2 укреплены снаружи, а R_3 нанесен внутренним серебрением. Эти защитные кольца противодействуют распространению разряда по стенке колбы, явлениям последствия и т. н. „темновому току“. Освобожденные благодаря освещению из фотозлектрического слоя электроны, под влиянием ускоряющего поля приложенного напряжения, летят к аноду. Чувствительность повышается только до достижения тока насыщения, так как в этом случае все освобожденные излучением электроны достигают анода. Ток насыщения в широких пределах прямо пропорционален количеству падающего света. Спектральная зависимость чувствительности элемента определяется родом применяемого металла.¹ В области видимых лучей применяются, преимущественно, стеклянные элементы со щелочными металлами (K, Cs), в области ультрафиолетовых — цинк, кадмий и благородные металлы в кварцевом, увиолевым или снабженном кварцевыми окошками баллоне.² Для измерений в видимой части спектра, благодаря запросам со стороны звукового кино, за последние годы созданы вакуумные фотозлементы с очень большой фотоземиссией, в которых незлей или калий адсорбирован слоями солей (BaF_2 , CaF_2 , $NaCl$) или окислов, именно Cs_2O или K_2O .³ Так как обычный вакуумный элемент пригоден лишь для измерения относительно высоких освещенностей, то при измерении поглощения часто пользовались наполненными инертными газами фотозлементами, чувствительность которых значительно повышалась еще газированием поверхности щелочного металла в атмосфере водорода. В газополном элементе обнаруживается, в первом приближении, пропорциональность между падающим излучением и фототоком, если рабочее напряжение значительно ниже (на 10—20%) потенциала темнового тлеющего разряда (разрядного потенциала). Лишь вблизи разрядного потенциала замечаются помехи от побочных эффектов и утомления.⁴

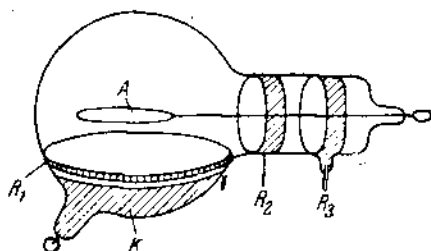


Рис. 38. Фотозлемент Эльстера и Гейтля.

е) Фотографическая пластинка

При объективном измерении поглощения фотографическая пластинка обладает тем преимуществом, что действие, обусловленное падающим излучением, зависит не от потока энергии в единицу времени, а от количества света, — интегрального значения действовавшего во время экспозиции света, подобно тому, как при отсчете по способу фотозлектрического заряжения. Мерой фотографического действия служит „почернение“, выражаемое так:

$$S = \lg \frac{J_0}{J},$$

где $\frac{J}{J_0}$ — отношение световых потоков, прошедших сквозь экспонированный почерневший и не экспонированный участок одной и той же пластинки.

¹ См., например, кривые у W. Zwoykin и E. D. Wilson, J. opt. Soc. Am. 19, 81 (1929).

² Испробованный неоднократно элемент с кварцевым окном и кварцевой изоляцией описывает R. Suhrmann, Z. wiss. Phot. 29, 156 (1930).

³ L. R. Kottler, J. opt. Soc. Am. 19, 135 (1929); Physic. Rev. 36, 1639 (1930); M. C. Teves, Z. techn. Physik 12, 556 (1931); W. Kluge, там же, 12, 649 (1931); S. Asao, Physics 2, 12 (1932).

⁴ H. Rosenberg, Z. Physik 7, 18 (1921); см. также K. E. Kingdon и H. E. Thompson, Physics, 1, 343 (1931).

ки. Измерение¹ почернения производится либо субъективно с помощью специально построенных для этой цели регистрирующих² фотомеров (дензографы), или объективно посредством особых регистрирующих фотометров.³

Оценка и безошибочное проведение фотографических измерений поглощения требует знания зависимости между падающим излучением и вызываемым последним почернением, на чем мы коротко и остановимся. Рассмотрим изображенную на рис. 39 типичную кривую почернения,⁴ на которой нанесена зависимость почернения S от логарифма интенсивности J . В ходе кривой замечаются, прежде всего, отмеченные буквами A , B , C , D и E , участки.

Лишь выше порога освещения при B почернение усиливается по сравнению с так называемой вуалью неэкспонированной пластинки. После области недостаточного освещения ($B—C$), когда подъем кривой почернения происходит постепенно, следует область нормальной экспозиции ($C—D$), в которой почернение приблизительно пропорционально логарифму интенсивности и, кроме того, здесь наклон кривой наибольший. Затем следует область избыточного освещения ($D—E$), в которой кривая снова имеет более пологий ход. При дальнейшем увеличении интенсивности не наблюдается увеличения почернения, наоборот, при очень большом избытке замечается некоторое понижение (соляризация). Связь между S и временем экспозиции t изображается аналогичной кривой. В области среднего почернения с большим приближением пригодны уравнения такого вида.⁵

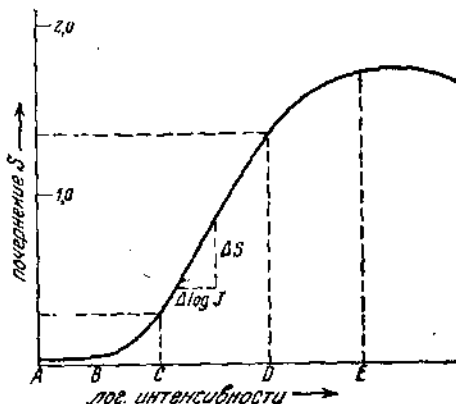


Рис. 39. Типичная кривая почернения.

$$\left. \begin{aligned} S &= a + \gamma \lg J = \lg (k \cdot J^\gamma) \\ S &= a' + \gamma' \lg t = \lg (k' \cdot t^{\gamma'}) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

В общем случае крутизна γ и γ' прямолинейной части кривых почернения пластинки различны, так что можно представить изменение почернения в зависимости от J и t по Штарку⁶:

$$S = \lg (C \cdot J^\gamma \cdot t^{\gamma'}) \quad (9)$$

Таким образом, J и t не взаимозаменяемы, так как для фотографической пластинки не имеет силы закон взаимности Бунзена-Роско, который гласит, что выход фотохимической реакции зависит исключительно от произведения $J \cdot t$. Если

¹ Рассеяние света в действующем, как мутная среда, слое и зависимость обусловливаемого им абсолютного значения почернения от входной апертуры [эффект Калье (Callier)] не имеет значения в интересующем нас случае, так как нам приходится иметь дело лишь с относительным измерением почернения одной и той же пластинки при одной и той же аппаратуре. Наоборот, влияние проникающего рядом с почерневшими местами практически не ослабленного первичного света должно быть тщательно устранено помощью соответствующих экранов. См. об этом A. Callier, Z. wiss. Photogr. 7, 257 (1909). P. Heinisch, дисс. Berlin (1931).

² Фирмы: Шмидт и Гэнш, Берлин; Цейсс-Икон, Дрезден.

³ Фирмы: Кипп и С-ья, Дельфт; Крюсс, Гамбург; К. Цейсс, Иена.

⁴ Теория кривых почернения подробно изложена у Eggert и Rath в Geiger-Scheel Hdb. d. Phys. 19, стр. 607 и сл.

⁵ F. Hurter a. V. C. Driffield, J. Soc. chem. Ind. 9, 445 (1890).

⁶ A. Stark, Ann. Phys. 35, 461 (1911).

J_1 и J_2 две интенсивности, вызывающие во времена t_1 и t_2 одинаковые почернения, то закон почернения в формулировке Шварцшильда¹ будет иметь вид

$$\frac{J_1}{J_2} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{\gamma} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^p \quad (10)$$

где p , так-называемый показатель Шварцшильда, может принимать значения между 0,8 и 1,0. Вид и протяженность отдельных участков кривой почернения, а особенно протяженность и крутизна прямолинейной средней части, а тем самым, и p зависят от сорта пластинки, длины волны света и рода и продолжительности проявления (см. рис. 40).

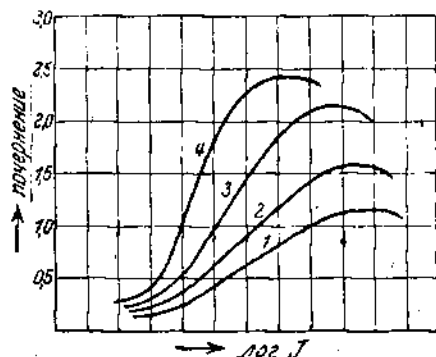


Рис. 40. Зависимость кривых почернения от продолжительности экспозиции (схематически). Кривые 1—4: возрастающая продолжительность экспозиции. 4—соответствует примерно предельному проявлению $\gamma = \gamma_{\infty}$.

приходящейся также на прямолинейную часть характеристики. Если для сравнения интенсивностей пользуются различным временем экспозиции, то отношение интенсивностей может быть вычислено по формуле Шварцшильда.

При спектрофотометрическом способе Анри² сравнивается два ряда снимков при постоянной первичной интенсивности и переменном времени экспозиции, причем один ряд снимков делается сквозь исследуемую жидкость концентрации c и толщины слоя d , а другой только сквозь растворитель (интенсивность J_0). Если t и t_0 время экспозиции двух мест с одинаковым почернением, то показатель поглощения определяется из уравнения

$$e = \frac{p}{d} \lg \frac{t}{t_0} \quad (12)$$

При применении фотографических способов не лишено значения то обстоятельство, что можно расширить предел чувствительности бромо-серебрявой желатиновой эмульсии (от 2400 до 4700 Å) особыми приемами сенсibilизации, — для коротковолнового ультра-фиолетового света — покрытием фотографической пластинки тон-

¹ K. Schwarzschild, Astrophys. J. 11, 89, (1900). Исследования Крона [E. Kron, Ann. Physik, 41, 751 (1913)] показали, что при больших изменениях интенсивности закон Шварцшильда теряет силу; то же доказано исследованиями A. L. Jones и E. Huse, J. opt. Soc. Am. 9, 1079 (1923); 11, 319 (1925), и других авторов.

² V. Henri, Physikal. Z. 14, 515 (1913).

ким слоем флуоресцирующего вещества¹ (машинное или вазелиновое масло), тогда как сенсibilизирование с целью расширения пределов в сторону длинноволновой части дальше пределов имеющихся в продаже панхроматических пластинок едва ли может потребоваться, если только не производить измерений в коротковолновой части инфракрасного спектра.²

§ 33. Фотоэлектрический способ поглощения

Фотоэлектрические измерения при лабораторном исследовании поглощения применяются преимущественно в тех случаях, когда необходимо добиться особенно большой точности, соединенной с удобством работы и быстротой. Превращение установки в регистрирующую возможно лишь в единичных случаях. Так как списание всех применявшихся до настоящего времени способов завело бы нас слишком далеко, то мы дадим лишь систематический обзор получивших применение на практике способов.³ Описанные в разделе а) электрические способы отсчета времени особенно просты в аппаратурном отношении и пригодны главным образом для измерения самых слабых фототоков.

а) Измерение скорости заряда электрометра

Измерение очень слабых фототоков может производиться путем определения времени заряда или разряда электрометра малой емкости (например, струнного электрометра Вульфа) до определенного потенциала.⁴ В этом случае фототоки и интенсивности излучений, падающих на фотоэлемент до и после включения поглотительных сосудов, обратно пропорциональны этим отрезкам времени, если источник света (газополная лампа накаливания, ртутная дуга) поддерживается при постоянном режиме.⁵ При пользовании непостоянными источниками света (искровой разряд для короткой ультрафиолетовой части спектра) возможно производить исследование по способу электрометра без измерения времени, пользуясь вторым фотоэлементом (с электрометром), на который падает постоянная доля падающего на поглощающий слой излучения (например, свет, отраженный от поверхности призмы монохроматора). При этом освещение производится до тех пор, пока не сравняются показания обоих электрометров; тогда отношение интенсивностей определяется по отсчету на первом градуированном электрометре. Этот последний способ применялся Полем и Виндаусом⁶ при исследовании спектра поглощения эргостерина.

В „Мекапione“, разработанном Штраусом, время разряда конденсатора, включенного параллельно фотоэлементу в цепь высокоизолированной сетки

¹ J. Ducleaux et P. Jantet, J. Physique Rad. 2, 156 (1921).

² См. об этом E. V. Angerer, Wissenschaftliche Photographie, Leipzig, стр. 41 (1931) (есть русск. перевод); Hdb. d. Experim. Phys. 1 (1926).

³ См. K. S. Gibson, The Use of the photoelectric cell in spectrophotometry, у Anderson, Photoelectric Cells, London (1930), а также перечисленные в прим. 4 на стр. 161 сводные работы; H. M. Partridge, Ind. eng. chem. Analyt. Ed. 2, 207—212 (1930) (библиография); C. A. Styer, E. H. Vedder, Ind. Eng. Chem. 22, 1062 (1930); A. J. McMaster, там-же 22, 1070 (1930).

⁴ Способ регистрации для лабораторных целей, использующий электрический заряд, описывает C. Müller, Z. techn. Phys. 9, 445 (1928).

⁵ См. R. Suhrmann, Physik Z. 30, 959 (1929); R. Suhrmann u. W. Huppert, Z. physikal. Ch. 116, 319 (1925). Об отклонении от пропорциональности, наблюдаемом при способе разряда, см. B. Kurrelmeier, J. opt. Soc. Am. 16, 92 (1928).

⁶ R. Pohl, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 142, 185 (1926); Naturw. 15, 438 (1927).

усилительной лампы, измеряется контрольными часами, управляемыми электромагнитным рэле, включенным в анодную цепь той же лампы.¹ Чтобы быть уверенным в пропорциональности, на фотоэлемент налагается постоянный потенциал. Поэтому потенциал фотоэлемента колеблется между этим последним (в конце разряда) и более высоким отрицательным потенциалом, до которого конденсатор автоматически заряжается возобновляющимся в конце разряда анодным током. При более простом выполнении, без механически движущихся частей, секундомер на слух определяется время между двумя последовательными разрядами конденсатора, вызывающими треск в телефоне, включенном в анодную цепь лампы; созданы, однако, установки, в которых интервалы определяются автоматически и непрерывно регистрируются.² На подобном же принципе основан электрофотометр Рихтера и Геффкена³ (Richter и Geffcken), в котором, при нажатии пускового ключа, заряжается до высокого отрицательного потенциала конденсатор, связанный с сеткой усилительной лампы, и одновременно пускается в ход

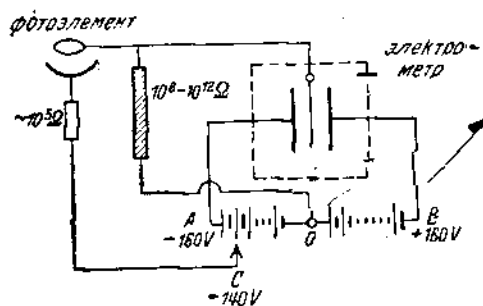


Рис. 41. Электрометрическое измерение разности потенциалов. Батарея А—О—В подает равные и противоположные по знаку потенциалы на ножки электрометра. Часть О—С одновременно служит батареей фотоэлемента.

секундомер. По окончании разряда секундомер останавливается с помощью электромагнита, включенного появившимся анодным током.

В) Измерение падения напряжения на высокоомном сопротивлении

Кроме того можно производить определение с помощью электрометрического измерения падения напряжения на высокоомном сопротивлении, включенном в цепь фотоэлемента (см. рис. 41), измеряя встречный потенциал, компенсирующий это падение напряжения, и пользуясь в качестве нулевого прибора электрометром.⁴

При осуществлении обоих способов, так же как и при способе с зарядкой, предполагается пропорциональность между фототоком и падающим световым потоком, и, кроме того, постоянство источника света, хотя бы на короткое время. Но можно добиться и независимости от пропорциональности показаний измерителя и от других допущений, сравнивая интенсивность света, прошедшего сквозь исследуемый объект, не непосредственно с интен-

¹ S. Strauss, Z. Ver. Dtsch. Ing. 73, 1014 (1929).

² S. Strauss, Strahlentherapie 28, 205 (1928); 29, 410 (1929).

³ G. Gollnow, Chem. Fabr. 5, 161 (1932).

⁴ См. также установку Кэмпбелла Смита и Голдэй [F. Campbell Smith и E. R. Holiday, Trans. opt. Soc. 33, 20 (1931/32)], в которой высокоомным сопротивлением служит второй фотоэлемент, а компенсация достигается изменением светового потока, падающего на этот второй элемент от второго независимого источника света.

сивностью падающего света, а с первичной интенсивностью, ¹ ослабленной фотометрическим путем на ту же величину. (См. об этом также способ, описанный в δ). Независимость от колебаний яркости источника света достигается одновременным применением вместо сопротивления второго элемента (компенсирующего фотоэлемента), на который падает постоянная доля попадающего в поглощающее вещество излучения. ² Этот способ соответствует нулевым способам, описанным в разделе γ .

В обоих случаях можно заменить электрометрическое измерение падения напряжения измерением с помощью усилительной лампы (ламповый электрометр), так что отсчеты будут получаться по стрелочным приборам, которые менее чувствительны по отношению к сотрясениям и другим внешним помехам. При этом нижний предел измеряемых токов в принципе не снижается по сравнению с электрометрической установкой, так как внешняя изоляция и внутреннее сопротивление лампы (остаточный ионный ток вследствие наличия следов газа) представляют собой непостоянные сопротивления, полагающие естественный предел увеличению высокоомного сопротивления, ³ даже в специальных конструкциях ламп. При измерении с помощью лампового электрометра либо компенсируется только текущий через стрелочный прибор анодный ток (специально для разностных измерений), либо (см. схему на рис. 42) весь ламповый вольтметр используется в качестве нулевого прибора. ⁴ Оба способа не-

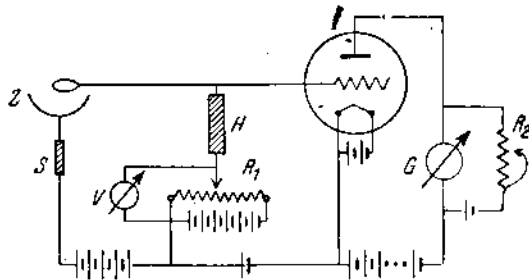


Рис. 42. Измерение падения потенциала на высокоомном сопротивлении H с помощью лампового вольтметра в качестве нуль-прибора. Компенсирующее напряжение отсчитывается по вольтметру U или прямо по градуированному сопротивлению R_1 .

Z — элемент, S — добавочное сопротивление, G — чувствительный нуль-прибор. R_2 — сопротивление для компенсации анодного тока.

¹ K. S. Gibson, J. opt. Soc. Am. 7, 693 (1923); О применимости вращающегося сектора для ослабления освещения фотоэлементов, [выполнение закона Тальбота (Talbot) см. G. H. Carruthers a. T. H. Harrison, Phil. Mag. 7, 792 (1919); 8, 217 (1930)].

² P. P. Koch, Ann. Physik 39, 705 (1912).

³ Подробности о включении усилителей при этих измерениях на постоянном токе, см. K. W. Hauser, R. Jäger u. W. Vahle, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 2, 325 (1922); R. Jäger u. A. Kussmann, Physikal. Z. 28, 645 (1927); E. Rasmussen, Ann. Physik 2, 357 (1929); Rasmussen доказывает подробным исследованием, результаты которого совпадают с прежними опытами автора, что для данной цели пригодны технические двухсеточные лампы.

⁴ О подобной же схеме, в которой использована мостовая схема с усилительными лампами, см. Sharp a. Smith, Trans. Ill. Eng. Soc. 23, 434 (1928); J. Brentano, Phil. Mag. 7, 685 (1929); u. Z. Physik, 54, 571 (1929); C. E. Wynn-Williams, Proc. Cambridge Soc. 23, 811 (1927); P. J. Mulder a. J. Razeq, J. opt. Soc. Am. 20, 155 (1930). О соответствующих схемах на переменном токе и ламповых вольтметрах с питанием от переменного тока, см. H. Simon и R. Suhrmann, цит. выше, стр. 161, и приведенные там работы.

однократно использовались при лабораторных исследованиях и применяются также в недавно выпущенных в продажу приборах.

Прием подобный только что описанному способу применял Ланге¹ при измерении поглощения помощью селеновых элементов с запорным слоем, которые дают пропорциональный падающему излучению фототок и без применения посторонних источников напряжения.² Два элемента, освещаемых одним источником света, соединяются по схеме моста таким образом, чтобы включенный в диагональ измерительный прибор стоял на нуле до включения исследуемого объекта. Поглощение света³ определяется затем по показаниям измерительного прибора после включения измеряемого объекта или полного затемнения одного из элементов. При этом пользовались высокочувствительным гальванометром Цернике, чувствительность которого может быть изменена помощью специального шунтирующего сопротивления. И в этом случае требуется достаточно постоянное излучение источника на время производства обоих измерений.

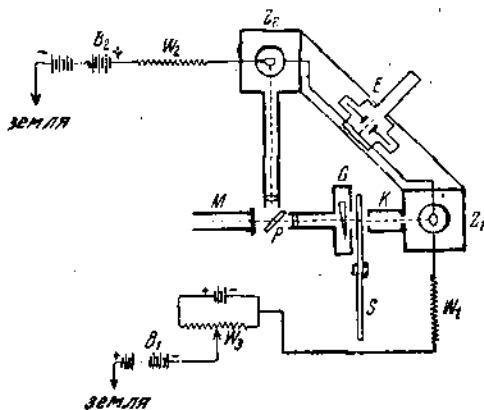


Рис. 43 Фотоэлектрический спектрофотометр по Хальбау и Зидентопфу.

M — монохроматор, *P* — полупрозрачная пластинка, *G* — серый клин, *S* — вращающийся сектор, *E* — электрометр, *B*₁ и *B*₂ батареи фотоэлемента и электрометра, *W*₁ и *W*₂ — добавочные сопротивления.

γ) Фотоэлектрические нулевые способы

К способу замещения при субъ-активной фотометрии по равенству полей тесно примыкают способы, впервые использованные Хальба-

н и о⁴ с сотрудниками. Свеговой поток из монохроматора или непосредственно от источника света (см. рис. 43) разлагается разделительной пластинкой на две части, одна из которых проходит сквозь серый клин (или вращающийся сектор) или сквозь исследуемый объект к фотоэлементу *Z*₁, другая, значительно более слабая, непосредственно к компенсационному элементу *Z*₂. При измерении с поглотительным сосудом или без него, клин каждый раз устанавливается так, чтобы оба фототока компенсировали друг друга. Мерой поглощения служит разность установок предварительно отградуированного клина. На оба элемента, если пренебречь непостоянством источника света, падают всегда пучки одинаковой интенсивности, так что к незави-

¹ B. Lange, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 277 (1930).

² O. v. Auwers u. H. Kerschbaum, Ann. Physik, **7**, 129 (1930).

³ Об основанном на том же принципе фотоэлектрическом колориметре со стрелочным прибором (непосредственный отчет рассеивания) без спектрального разложения, см. B. Lange, Chem. Fabr. **5**, 457 (1932).

⁴ H. v. Halban u. K. Siedentopf, Z. physikal. Ch. **100**, 208 (1922); H. Geigel, там же, **96**, 214 (1920); L. Ebert, там же **112**, 321, 359 (1924) и **120**, 268 (1926); см. также: H. Rosenberg, Z. Instr. **45**, 313 (1925) (тот же принцип измерений, что у v. Halban), а также F. K. Richtmyer, Physic. Rev. **6** (2), 66 (1916) (два элемента по схеме моста).

симости от пропорциональности присоединяется еще одно ценное качество схемы — широкое постоянство чувствительности. Несущественным в практическом отношении недостатком этой схемы является лишь наличие двух фотоэлементов, чувствительность которых может изменяться различно в зависимости от явлений утомления.

С другой стороны, на пути лучей перед компенсирующим элементом можно включить фотометрическое ослабляющее приспособление. До и после включения степень ослабления устанавливается так, чтобы указывающий прибор (электрометр, ламповый электрометр, высокочувствительный гальванометр) оставался в покое. Непременным условием здесь является пропорциональность фототока обоих элементов падающему излучению в пределах обусловленного ослабляющим приспособлением диапазона.

б) Дифференциальные способы

В способе „мерцания“, впервые примененном Добсоном¹ (см. рис. 44) потоки, исходящие от монохроматора или от источника света, направляются двумя различными путями, в которые включены поглощающий сосуд или фотометрическое ослабляющее приспособление (серый клин и т. п.). Прерываясь на пути вращающимся сектором с частью прозрачными,

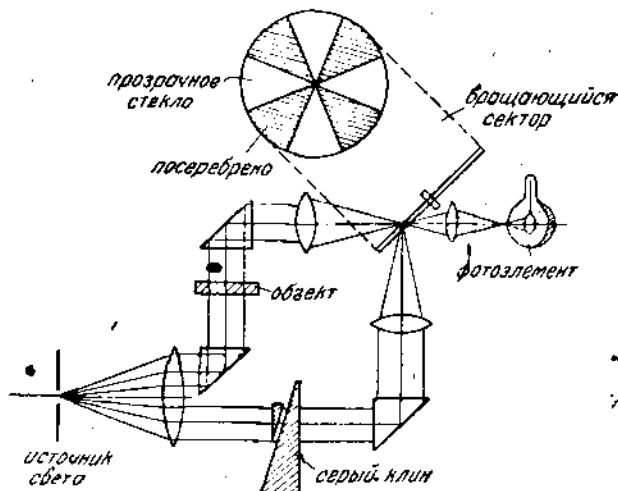


Рис. 44. Схема дифференциального фотоэлектрического метода по Добсону.

частью отражающими поверхностями (или другим аналогичным приспособлением), они попадают на один и тот же фотоэлемент. По исчезновению колебаний соответствующего безинерционного электрометра заключают о равенстве световых потоков. Если мерцание происходит с лежащей в слышимом диапазоне частотой, то установку на равенство можно производить с помощью телефона после соответствующего усиления. Вместо последнего можно, само собой разумеется, устанавливать отсутствие переменного фототока с помощью электроизмерительных приборов после соответствующего усиления или выпрямления. Этот дифференциальный способ в высокой степени независим от колебаний в свойствах элементов и применяемых усилителей, от изменений интенсивности источника света, а также от колебаний напряжения источников тока. В приборе, описанном Харди,² переменный фототок после соответствующего усиления³ непосредственно

¹ G. M. B. Dobson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 248 (1923). О нововведениях см. Dobson a. Perfect, Phys. a. Opt. Soc. Discussion on photoelectric cells, стр. 79 (1930), а также амер. пат. 1 726 318 (Cl. H. Sharp, Kinsley, Doyle).

² A. C. Hardy, J. opt. Soc. Am. **19**, 96 (1929), а также англ. пат. 291 397.

³ О приспособлении усилителя к фотоэлементу, см., например, F. Schröter u. W. Heberg, Physical. Z. **30**, 801 (1929); F. Hehligans u. H. Lichte в Petersen „Forschung u. Technik“, Berlin, стр. 378 и 392 (1930).

управляет фотометрическим ослабляющим приспособлением (секторная диафрагма) и записью кривых поглощения и рассеяния, при чем мотор медленно передвигает пучок лучей вдоль спектра.

Дифференциальные и нулевые способы в принципе примыкают к способам субъективной уравнивательной фотометрии. Но между ними существует значительное различие в точности измерений. При субъективных установках точность отсчета определяется минимальным еще различаемым отношением интенсивностей (закон Вебера-Фехнера), которое можно считать, в известных пределах, независимым от абсолютной величины интенсивности. При объективном дифференциальном способе, наоборот, определяющей является абсолютная величина разности сравниваемых интенсивностей, так что точность можно значительно повысить, увеличивая первичную интенсивность или чувствительность измерительной установки.

В некоторых установках¹ используется также сходный с субъективной уравнивательной фотометрией способ, причем здесь отпадают описанные в разделах β и γ компенсационные фотоэлементы. В ход лучей последовательно во времени попеременно включаются поглощающая среда и фотометрическое ослабляющее приспособление (вращающийся сектор, поляризаторы), которое регулируется так, чтобы показания измерительного прибора (измерение на постоянном токе помощью электрометра, лампового электрометра или гальванометра) были в обоих случаях одинаковыми. После предварительной градуировки ослабляющего приспособления ослабление в поглощающей среде можно отсчитывать непосредственно.

в) Непосредственное измерение фототока

Прямое гальванометрическое измерение фототоков применялось лишь при первых попытках применения фотоэлементов в исследовательских работах и лишь очень редко при технических спектрофотометрических измерениях, так как слабые фототоки требуют применения высокочувствительных зеркальных гальванометров. Недавно такой прибор предложен Туссеном.² Взамен спектрального разложения применяется серия из шести погружных фильтров Рэттена (Wratten). Прибор предназначен главным образом для исследования излучений, отраженных от поверхностей. Отклонение гальванометра при включенной пробе сравнивается непосредственно с отклонением, когда проба отсутствует.

§ 34. Фотографическая спектрофотометрия

а) Качественные способы

Для качественного определения хода кривой поглощения служит способ Хартлей-Бэли³ (Hartley-Baly). По этому способу производится целый ряд снимков сквозь испытуемую жидкость при одинаковом времени экспозиции, но при различной толщине слоя. Если толщины отложить по логарифмической шкале, то линия, соединяющая точки, в которых почернение лежит выше порога (предельная кривая), располагается обратно кривой логарифма ϵ ,⁴ если пренебречь изменением чувствительности пластинки (градуации) и значения порога при изменении длины волны.

¹ O. Warburg u. E. Negelein, *Biochem. Z.* 214, 64 (1929); K. S. Gibson, *цит. выше*, стр. 165; L. H. Tardy, *Rev. d'Optique* 7, 189 (1928).

² Cotton, 91, 981 (1927).

³ Подробное описание и критику качественных способов дает F. Weigert, *Optische Methoden der Chemie* (Leipzig) (1927).

⁴ Для изображения спектрального хода поглощения пользуются предпочтительно „типической цветовой кривой“, т. е. кривой, изображающей зависимость $\lg \epsilon$ от длины волны. Как следует из уравнения (7) на стр. 146 или уравнения (14) на стр. 176, форма

Точная оценка возможна лишь при изменении первичной интенсивности в определенное число раз и последующей экспозиции второй такой же спектральной серии. На практике, однако, предпочитают один из описываемых далее количественных способов с одновременной съемкой контрольного спектра, ослабленного до заранее известного значения.

Дальнейшее упрощение качественного определения спектральной зависимости поглощения заключается в том, что исследуемое вещество располагается в клинообразном сосуде непосредственно перед щелью спектрографа или изображение этого клина отбрасывается на щель, так что на одном снимке получается и картина предельной кривой почернения. Способ оценки результатов тот же, что и при способе Харглей-Бэди.

б) Фотографическая фотометрия на принципе равенства

Обзор различных способов

Сильная зависимость закона почернения от условий данного опыта является причиной того, что в основе большинства всех точных фотографических способов лежит следующее положение:

Две интенсивности считаются равными в том случае, когда при одинаковой длине волны, в одинаковое время, при одинаковых условиях экспозиции и при одинаковой фотографической обработке (одинаковые эмульсии и проявление) на них получается одинаковое почернение.

При спектрофотометрическом измерении поглощения, как правило, представляет интерес лишь отношение интенсивностей определенного излучения до и после прохождения сквозь поглощающий слой. Поэтому на той же пластинке фотографируют контрольный спектр, интенсивность которого известным образом ослаблена. Контрольный спектр фотографируется либо всегда за исследуемым (непременное условие — постоянство источника света), либо одновременно, причем последний способ следует предпочесть; для этого два исходящие от источника света пучка лучей, в ход которых включены либо поглощающий объект, либо ослабляющее приспособление, с помощью призм или зеркал отбрасываются на смежные участки щели спектрографа. На пластинке при этом получается два соприкасающихся спектра, разделенных резкой чертой. Если при определенной длине волны почернение обоих спектров одинаково, то для этой длины волны ослабление при прохождении сквозь исследуемый объект должно быть одинаковым с известным ослаблением контрольного пучка лучей, если только ранее, до включения объекта и ослабляющего приспособления, интенсивности лучей, падающих на обе половины щели, были одинаковы.¹

Если необходимо определить отношение поглощений для двух очень близких длин волн, причем первичную интенсивность и чувствительность пластинки можно считать одинаковой, то можно создать перед входной щелью спектрографа известную градиацию интенсивностей, которая, при условии полного стигматизма спектрографа, даст соответствующую градиацию почернения спектра. Для сравнения интенсивностей в более отдаленных друг от друга спектральных областях (задача, с которой иногда сталкиваются при изучении спектров излучения), необходимо, наоборот, получить

кривой $I_g e$, при подчинении закону Бера, не зависит от толщины слоя и концентрации поглощенного вещества, т. е. она при параллельном сдвиге должна совпасть с кривой $I_g e$.

¹ При более точных измерениях рекомендуется всегда произвести повторную съемку после перемены местами в ходе лучей исследуемого объекта и ослабляющего приспособления.

² См. об этом сводное сообщение Н. В. Dorgelo, Physikal. Z. 26, 756 (1925).

контрольный спектр с известными градациями интенсивности лишь после съёмки спектра поглощения источником света с известным спектральным распределением энергии (градуированная люминесцентная лампа накаливания, дуга с чисто графитовыми электродами).

Получение контрольного спектра с известными градациями интенсивности

Контрольные приспособления

Чаще всего применяемым приспособлением для съёмки двух непосредственно соприкасающихся спектров является стеклянная или кварцевая призма Гюфнера (Hüfner), острая грань которой либо располагается непосредственно перед щелью, либо отображается на последней при помощи небольшого ахроматического объектива. В этом случае перед источником света ставится конденсатор, отбрасывающий приблизительно параллельный пучок света в направлении призмы Гюфнера. В одну часть из разделенного призмой пучка света, освещающего щель, включается исследуемое вещество, в другую — фотографическое ослабляющее приспособление. При исследовании жидкостей, с которыми только и приходится иметь дело на практике, во второй пучек лучей, проходящих сквозь исследуемый раствор, включается ещё кювета с чистым растворителем исследуемой жидкости для того, чтобы компенсировать потерю света вследствие поглощения в растворителе и отражения от стенок кюветы. Другим, часто применяемым приспособлением, является бипризма, располагаемая непосредственно перед щелью и освещаемая одним и тем же источником света с помощью двух отражающих призм, или также две тесно соприкасающиеся острыми ребрами ромбические призмы. Их действие аналогично действию призмы Гюфнера.

Сетки и диафрагмы

Из многочисленных имеющихся в настоящее время ослабляющих приспособлений¹ для одновременно снимаемого контрольного спектра при техническом измерении поглощения применяются лишь очень немногие. Не изменяющее спектрального состава ослабление дают зачерненные проводочные сетки, или мелкие решетки, нанесенные на посеребренные кварцевые пластинки.² Наряду с достоинством, заключающимся в почти полной независимости ослабления света от длины волны, они обладают тем недостатком, что ослабление может иногда зависеть от положения решетки в ходе лучей. Поглощение решеток, сеток и т. п. целесообразно определять фотометрическим путём (в большинстве случаев достаточно измерений в видимой части спектра). Непрерывное изменение ослабления света дают диафрагмы с переменным отверстием. Непременным условием их применения является равномерность освещения всего отверстия диафрагмы. Наиболее совершенной формой их является, по видимому, конструкция в фотометре Джэ д д Л ю н с а³ с неподвижными секторными диафрагмами. Упрощенный для технических целей конструкцией является фотометр Спеккера (Spekker),⁴ в котором, как и в фотометре Пульфриха, применяется (см. § 24) диафрагма Ферстера (Förster).

¹ См. об этом F. Weigert, *Optische Methoden*, Leipzig, стр. 219 и сл. (1927) (имеется русск. перев.).

² Ch. Winther, *Z. wiss. Phot.* 22, 33 (1923).

³ Judd Lewis, *J. Roy. Soc. of Arts*, 806 (1921).

⁴ F. Twyman, *Trans. opt. Soc.* 33, 9 (1931/32).

Вращающиеся секторы

С успехом применяется перемежающееся затемнение с помощью вращающегося сектора, так как к преимуществу строго нейтрального ослабления здесь присоединяются еще и независимость от положения в ходе лучей и простота обращения. В общем случае установка сектора на определенное ослабление остается во все время измерения неизменной. Для определения спектрального хода поглощения, как и в случае применения сеток, производится целый ряд снимков при различной толщине слоя. Вращающиеся секторы, ослабляющее действие которых может быть плавно изменено на ходу, почти не применяются на практике вследствие значительной их дороговизны.

При пользовании вращающимися секторами необходимо учитывать два обстоятельства. Прежде всего, прерывистое освещение дает на фотографической пластинке более слабое почернение, чем та же экспозиция, но при непрерывном воздействии света. Этот эффект можно устранить, включая в оба пучка лучей вращающиеся секторы с различным отверстием, но с одинаковым числом переывов.¹ Далее ослабление с помощью вращающегося сектора является, строго говоря, ослаблением во времени, что, по закону Шварцшильда, если показатель $p < 1$, давало бы слишком сильное ослабление почернения. Оба эффекта противодействуют друг другу и могут компенсировать друг друга при определенных условиях опыта. Согласно подробным исследованиям Вебера,² подтвержденным позднее другими исследователями, пригодность вращающегося сектора является несомненной, если только нет налицо каких-либо крайностей в отношении числа оборотов, интенсивности и т. п. Отрицательные отзывы других авторов³ следует отнести, повидимому, за счет использования крайних условий опыта.

Последовательная съемка марок почернения

Существует целый ряд способов и приспособлений для получения контрольного спектра последовательно во времени за съемкой спектра поглощения (последовательная съемка марок почернения), а также для получения определенного распределения интенсивностей в самом спектре поглощения (в направлении, параллельном щели). Получение ряда контрольных спектров, в которых интенсивность изменяется либо изменением расстояний, либо при помощи диафрагм,⁴ не требует никаких особых приспособлений. Во всех случаях обременительной является лишь большая потеря времени (одинаковая экспозиция для всех снимков) и требование достаточного постоянства источника света. Поэтому на практике чаще всего применяют поглощающие среды в виде клиньев или ступенчатых ослабителей, вызывающих в спектрах определенное распределение интенсивностей перпендикулярно к направлению рассеяния. В качестве материала ступенчатых ослабителей недавно стали применяться слои платины, получаемые испарением или катодным распылением. Из всех, применявшихся до настоящего времени сред, эти платиновые слои должны ближе всего соответствовать идеалу нейтрально-серого ослабления, хотя и здесь при более точных измерениях

¹ Простая конструкция см. Герм. промышл. образец (D. K. G. M.) 154 513, Kl. 42 h.

² A. E. Weber, Ann. Physik, 45, 801 (1914); см. также: F. Goos, Z. Physik, 31, 229 (1925); E. T. W. yman a. A. Harvey, Trans. opt. Soc. 23, 1 (1931-32).

³ H. M. Kellner, Z. wiss. Phot. 24, 41 (1926); G. M. Dobson, Griffith, Harrison: „Photographic Photometry“, Oxford (1926); B. Davis, Bur. Stand. Sci. Pap. № 528, стр. 95 (1926), реф. Zeitschr. wiss. Phot. 25, 61 (1927).

⁴ P. P. Koch, Ann. Physik, 30, 841 (1909).

необходимо производить спектральную градуировку.¹ Подобным же образом действует перемежающееся затемнение вращающимся сектором, отверстие которого имеет разную величину на различных расстояниях от оси вращения² (логарифмический, ступенчатый сектор). При видоизменении

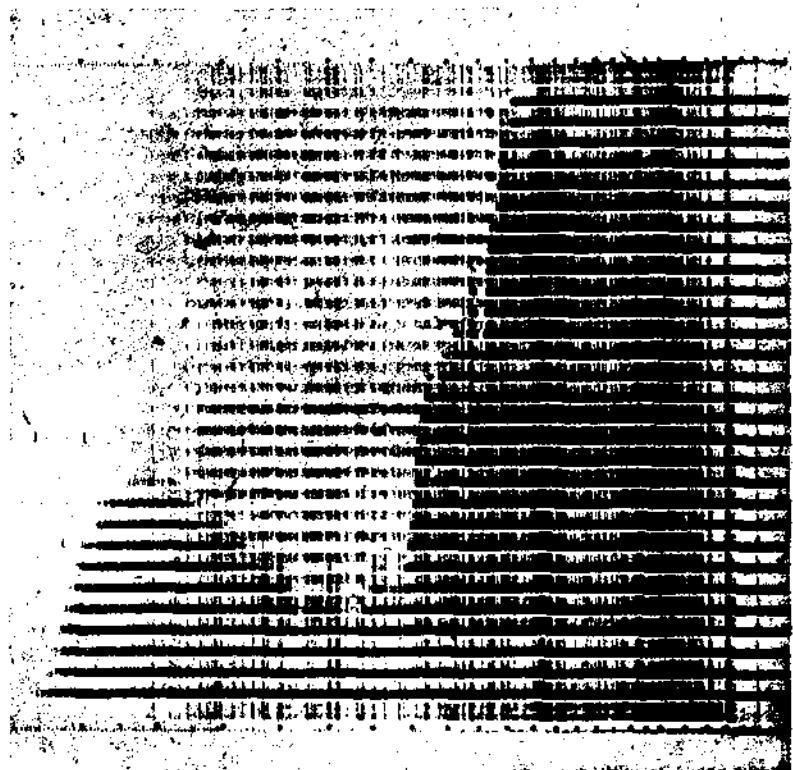


Рис. 45. Репродукция пластинки для фотографическо-спектрофотометрического определения кривых поглощения. (Нафталин в этаноле, $c = 0,1\%$).

этого способа, введенном Шейбе³ (Scheibe) для спектрального анализа, сравнивают непосредственно длину непрерывно ослабевающих почернений; хотя до сих пор при этом не пользуются различными способами⁴ точного определения конца почернения, т. е. той точки, где оно переходит в вуаль. Ганзеном⁵ предложен способ получения определенного распределения интенсивностей с помощью неподвижных диафрагм (ступенчатые диафрагмы),

¹ См., например, H. Kienle, Z. Astrophys. 1, 13 (1930).

² Hamburger u. Holst, Versl. Akad. Amst. 21, 197 (1918); E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. Physik 65, 564 (1921).

³ Цит. выше, стр. 192.

⁴ См., напр., T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. (A) 113, 697 (1927).

⁵ G. Hansen, Z. Physik 29, 356 (1924).

пригодный также для получения марок почернения. При помощи конденсатора со ступенчатыми диафрагмами Цейсса (C. Zeiss, Jena) освещенная рассеянным светом диафрагма (ступенчатая диафрагма) изображается посредством ахроматического объектива и цилиндрической линзы на щели так, что распределение интенсивностей в направлении щели оказывается прямо пропорциональным ширине отдельных отверстий (ступеней), независимо от длины волны (см. рис. 52 на стр. 194).

Способ ослабления света с помощью диафрагм, пригодный для работы с вогнутыми решетками, дан Фрериксом.¹

у) Определение кривой поглощения растворов

При съемке кривой поглощения растворов по одному из способов с постоянным ослаблением контрольного спектра (вращающимся сектором или сетками) получается при определенной толщине слоя в общем случае не менее одной пары точек одинакового почернения. Для определения хода поглощения в более широких пределах спектра снимают целый ряд парных спектров сквозь соответствующим образом подобранные различные толщины слоев, для чего применяются либо поглощительные сосуды с непрерывно изменяющейся толщиной слоя (трубки Бэли), либо при точных определениях наборы так называемых кювет Шейбе.² В контрольном пучке лучей рядом с постоянно включенным ослабляющим приспособлением иногда включается кювета того же размера с чистым растворителем для компенсации потерь света в кювете и в растворителе. При выборе подходящих толщин слоя, или при подходящем ослаблении контрольного спектра получается целый ряд пар точек одинакового почернения, распределенных по всему исследуемому диапазону спектра (см. рис. 45 и 46). Если толщины слоя изменяются логарифмически, то линия, соединяющая места равного почернения, непосредственно соответствует обратной кривой логарифма ϵ . Точный

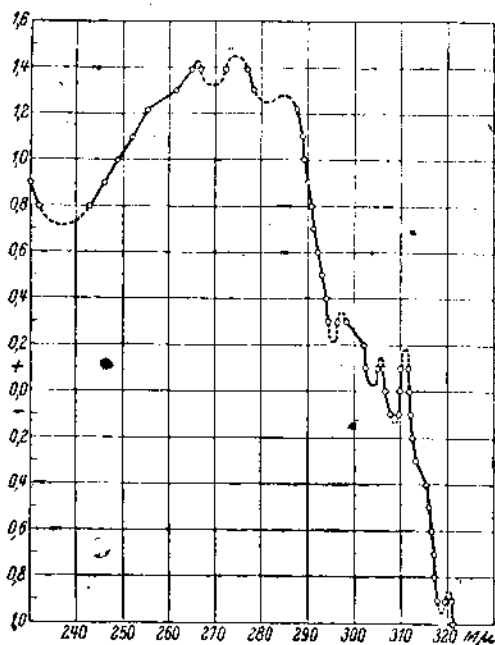


Рис. 46. Типичная кривая спектрального распределения раствора нафталина в этаноле, полученная из значений, взятых из рис. 45. На оси ординат нанесены значения $\log \epsilon$, на оси абсцисс—длины волн в μ .

¹ R. Frerichs, Z. Physik, **31**, 305 (1925); **35**, 524 (1926).

² Клиновидную кювету со ступенчато увеличивающейся в направлении щели толщиной слоя описывают F. Twyman, L. J. Spencer, A. Harvey, Trans. opt. Soc. **33**, 37 (1931-32). Благодаря наличию диафрагмы, узкая полоска между каждой парой соседних толщин слоя остается сначала неэкспонированной, для получения на этом месте контрольного спектра при второй, следующей за этой, съемке.

промер обычно производится измерительным микроскопом, но может быть осуществлен еще более точно, в особенности, при непрерывном фоне, при помощи регистрирующего фотометра. Показатель рассеяния ε или необходимый для вычерчивания типической кривой логарифм его, если $\frac{J}{J_0}$ — ослабление вращающимся сектором, а d — толщина слоя, получается из выражений

$$\varepsilon = \frac{1}{d} \lg \frac{J_0}{J} \quad (13)$$

или

$$\lg \varepsilon = \lg \frac{1}{d} + \lg \lg \frac{J_0}{J}. \quad (14)$$

Для всех употребительных положений сектора и всех имеющихся в лаборатории кювет заранее определяются и выражаются в форме таблицы произведения $\left[\frac{1}{d} \lg \frac{J_0}{J} \right]$ или сумма $\left(\lg \frac{1}{d} + \lg \lg \frac{J_0}{J} \right)$, так что наблюдатель, не производя вычислений, может всегда после промера получить значения ε или $\lg \varepsilon$ для каждой пары точек одинакового почернения.

В 1 СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

§ 35. Классификация

Анализ спектров испускания имеет целью определение химического состава вещества на основании наблюдения излучения, испускаемого им в парообразном состоянии при определенных условиях. Если это излучение разложить с помощью спектроскопа, то получатся спектральные линии, характерные для природы применяемого в качестве излучателя вещества. Поэтому представляется возможность по спектру излучения определять отдельные химические индивидуумы в каком-либо веществе как качественно, так, при определенных условиях, и количественно.

В дальнейшем, в отличие от привычного обыкновенно способа изложения, метод, дающий возможность, на основании наличия или отсутствия характеристических спектральных линий, выводить заключение о присутствии или отсутствии химического элемента, мы будем называть „качественным“, хотя бы этим путем и можно было определять концентрацию или, по меньшей мере, порядок ее величины. Количественными методами мы будем называть, во-первых, способы, при которых (при условии постоянства условий возбуждения спектра) определяемая концентрация с обеих сторон аппроксимирована сравнением со спектрами известной концентрации. Во вторых, количественными мы называем методы, при которых приближенное установление концентрации возможно при помощи сравнения с соответствующими спектральными линиями второго, уже имеющегося в испытуемом веществе или прибавленного к нему элемента. При таком определении большинство опубликованных до 1925 г. способов количественного спектрального анализа следует отнести к качественным.

§ 36. Основные факты из области спектроскопии, принцип последних линий

Уже издавна производились опыты по созданию количественного анализа, опирающегося на основные наблюдения Кирхгофа и Бунзена (Kirchhof u. Bunsen). За недостатком места мы не останавливаемся на многочисленных работах в этой области. В виде обобщения можно лишь сказать, что спектроскопия не оправдала возлагавшихся на нее надежд. Отрицательное отношение химиков к этим способам

объясняется, наряду с наличием огромного числа спектральных линий, также и чрезмерно большим разнообразием способов возбуждения и наблюдения спектров и чрезвычайной чувствительностью метода по отношению к отдельным элементам.

Переворот во взглядах наступил лишь в течение последних десяти лет, после того как стали известны ценнейшие услуги, оказанные во время мировой войны этими способами серийного анализа, благодаря более чем двадцатипятилетним трудам англичан Хартли (Hartley) с 1884 года, а затем Поллока и Леонарда (Pollok, Leonard) и француза де-Грамона (de Gramont).

Две резюмирующие работы этих основоположников количественного спектрального анализа и служат основой бурного дальнейшего развития этой методики, постоянно подталкиваемой все новыми запросами со стороны металлургии. Первой работой была таблица Твайзмана,¹ привлекавшая внимание к этой области со стороны широких кругов заинтересованных лиц. За ней последовало в 1925 году первое подробное изложение методики Лева² и описание применений с приложением пересмотренного издания таблиц длин волн Твайзмана.

Необходимое для осуществления спектрального анализа упрощение методики измерений базируется на нижеследующем, обнаруженном Хартли³ (1884), основном факте. Если в смеси уменьшается концентрация добавляемого вещества, то это последнее дает все меньшее количество линий, пока наконец, они совершенно не исчезнут. При содержании около 1% даже у богатых линиями элементов остается лишь настолько мало линий, что их легко и быстро можно обзреть. Нижняя граница исчезновения из поля зрения, „последней линии“ лежит очень низко, у большинства элементов — между 0,001 и 0,0001%. В таблице 5 указано, что 1% раствор хлористого кадмия, при определенных, точно оговоренных условиях получения искрового спектра, дает 14 линий первого столбца. При дальнейшем разбавлении раствора число линий уменьшается, при чем при 0,001% растворе остается лишь одна линия с длиной волны $\lambda = 2265,8\text{Å}$. Линии, сохраняющиеся при самых малых концентрациях, Хартли называет устойчивыми (persistent lines⁴), де-Грамон же, а вместе с ним и немецкие авторы — „последними линиями“ („taies ultimes“, „letzte Linien“); в русском тексте мы будем придерживаться термина „последние линии“. На обширном экспериментальном материале Хартли удалось доказать, что при одинаковых условиях возбуждения и фотографических (время экспозиции, проявление) не наблюдается существенного изменения в последовательности уменьшения интенсивности отдельных линий при уменьшении концентрации металла в разнородных смесях ниже порога чувствительности фотографической пластинки. Закономерное уменьшение числа линий элемента послужило основой позднейших исследований Поллока,⁵ Леонарда⁶ и де-Грамона.⁶

¹ F. Twyman, Wavelength Tables for Spectrum Analysis, London, A. Hilger (1923), 2 издание, дополненное D. M. Smith (1931).

² F. Löwe, Optische Messungen, 2 издание, Th. Steinkopff, Leipzig (1933).

³ W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. 36, 421 (1884); Phil. Trans. 175, II, 49, 325 (1884); J. Chem. Soc. London, 23, 210 (1882); J. Soc. Arts (1896). Proc. Roy. Soc. London 69, 283 (1902).

⁴ J. H. Pollok and A. G. Leonard, Roy. Dubl. Soc. Proc. 11, 217, 229, 257 (1907).

⁵ A. G. Leonard, там же 11, 269 (1908); Pollok, там же 11, 331 (1909); A. G. Leonard and P. Whelan, там же 15, 274 (1918).

⁶ A. de Gramont, Compt. rend. 175, 1025 (1922); 171, 1061 (1920) (библиография всех предшествовавших работ).

Таблица 5

Длины волн для концентрации Cd по W. N. Hartley

1%	0,1%	0,01%	0,001%
3612,0 Å	3612,0 Å	3612,0 Å	—
3609,8 „	3609,8 „	3609,8 „	—
3486,7 „	3486,7 „	3486,7 „	—
3485,2 „	3485,2 „	3485,2 „	—
3402,8 „	3402,8 „	—	—
3260,2 „	—	—	—
2747,7 „	2747,7 „	—	—
2572,3 „	2572,3 „	—	—
2321,6 „	—	—	—
2313,5 „	2313,5 „	2313,6 „	—
2288,8 „	2288,8 „	2288,8 „	—
2265,8 „	2265,8 „	2265,8 „	2265,8 Å
2196,4 „	—	—	—
2146,8 „	—	—	—

Установление наличия или отсутствия последних линий элемента, хотя оно и является лишь вопросом интенсивности, служит основой описываемого в § 38 качественного анализа. Само собой напрашивается использование для количественного анализа, закономерной зависимости интенсивности соответствующих линий от концентрации. Но для этого, как будет подробно указано в § 39, необходимо прежде всего точное установление всех факторов, влияющих на интенсивность линий (условия возбуждения и т. д.). Далее необходимо применять для определения интенсивности, а следовательно и концентрации, лишь такие способы, которые более точны и не в такой мере зависят от случайных колебаний (чувствительность пластинок, проявление), как наблюдение спадания ниже порога чувствительности фотографической пластинки. Дальше мы излагаем способы получения и оценки спектров.

37. Вспомогательные средства спектрального анализа

а) Возбуждение лучеспускаания

На практике для возбуждения спектров до сих пор чаще всего применяется схема конденсированной искры.¹ На рис. 47 изображена

¹ Недавно для таких исследований предложена также резонансная схема, в которой разряд происходит лишь один раз в течение полупериода. В этом случае нагревание электродов не так велико, но зато значительно меньше интенсивность. Для микроаналитических определений, как показали Герлах (W. Gerlach и Швейцер (E. Schweitzer), Z. anorg. Ch. 195, 255 (1931), выгодно пользоваться искрой высокой частоты, которая дает возможность особенно сильно повысить чувствительность способа при исследовании осадков на фильтрах и электролитически осажденных на листовом олове металлах.

Об опытах создания определенных условий разряда при возбуждении искры сообщает Фейснер [O. Feussner, Z. Metallk. 23, 267 (1931) и Z. techn. Physik 13, 573 (1932)]. Существенными частями его установки являются: искрогаситель, вклю-

наиболее употребительная схема для работы на переменном токе. Мощность трансформатора, повышающего напряжение до 10—15 kV, — от 0,5 до 1,0 kVA. Параллельно искровому разряднику включается конденсатор C и вспомогательный искровой промежуток. Кроме того, в цепь вклю-

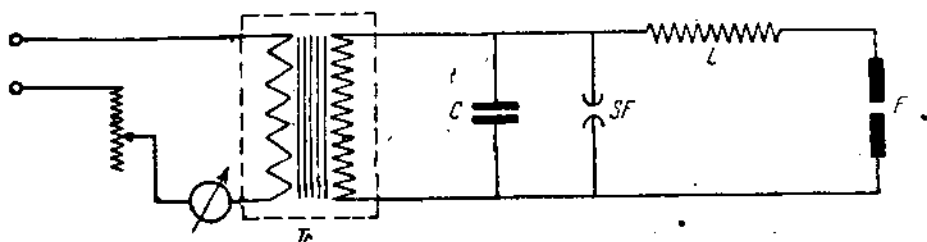


Рис. 47. Электрическая схема получения конденсированной искры.

Тр — трансформатор, C — емкость, L — самоиндукция, F — искровой промежуток, SF — предохранительный промежуток.

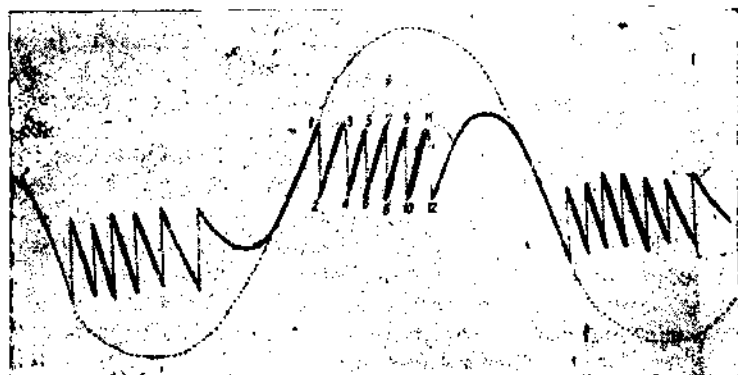


Рис. 48. Искровой разряд с параллельно включенной емкостью. (Осциллограмма Негреско). Пунктирная кривая дает ход напряжения на вторичной обмотке трансформатора; на нее наложена кривая напряжения на электродах искрового промежутка.

чена также самоиндукция L . Конденсатор заряжается до тех пор, пока напряжение не достигнет величины, достаточной для пробоя воздушного промежутка между электродами. При применении переменного тока высокого напряжения этот процесс повторяется по несколько раз в течение каждого полупериода, а в следующий полупериод возникает с обратным знаком.

Полученный последовательно с искровым разрядником, второй колебательный контур, отнимающий энергию от первого вслед за ударным разрядом, а также приводимый в движение синхронным мотором прерыватель. Благодаря этому удастся произвольно и воспроизводимо устанавливать не только число ударных разрядов в течение полупериода, но и форму колебательных разрядов (затухание).

По мнению Герлаха и Рутгарда (W. Gerlach u. K. Rutthardt, Z. anorg. Ch. 209, 327 (1932)) в будущем приобретет значение и обрывная дуга, в особенности для открытия малейших следов веществ.

(См. изображенную на рис. 48 кривую, полученную Негреско¹ осциллографическим путем). За каждым искровым разрядом следует целый ряд колебательных разрядов со значительно меньшей амплитудой, вид которых определяется характеристикой колебательного контура, состоящего из C , L и искрового промежутка. Включение или увеличение самоиндукции различным образом влияет на линии спектра. Прежде всего исчезают, так называемые, воздушные линии, затем линии металлоидов и, наконец, искровые линии металлов, так что вид искрового спектра все более приближается к виду дугового. Как емкость, так и самоиндукция у различных авторов изменялась в известных пределах. При возбуждении искры между поверхностями двух жидкостей или между поверхностью жидкости и электродом часто применяют вместо конденсатора высокоомное (водяное) сопротивление, благодаря чему значительно повышается затухание, что, в свою очередь, устраняет разбрызгивание растворов.²

β) Дуга и пламя

Электрическая дуга редко применяется при производственных анализах, так как условия возбуждения в столбе газа значительно хуже воспроизводимы, работы с жидкими пробами оказываются невозможными и равномерность условий экспозиции во многих случаях представляется сомнительной вследствие явлений расслоения.³ Доказательством того, что дуга все же является подходящим источником излучений для определенных специальных целей, служит установка, разработанная Хильгером.⁴ В ней применяется спектроскоп с двумя окулярами, снабженными диафрагмами, пропускающими лишь определенные линии Ni или Cg . При дуге от железного электрода даже относительно неопытный работник может легко обнаружить содержание Ni или Cg и даже примерно определить их концентрацию сравнением со стандартными пробами, так что он будет иметь возможность производить быструю сортировку лома.

Для получения с помощью дуги более постоянных условий анализа, Ничи⁵ вносит в углубление нижнего угольного электрода постоянное количество 0,1 мл раствора и высушивает последний при 110°C в течение 45 минут. Применяемое количество вещества поддерживалось также постоянным, оно равнялось 20—40 мг. Время экспозиции в 3 минуты подбиралось с таким расчетом, чтобы все внесенное количество вещества нацело сгорело. Ничи сообщает, что этот способ особенно пригоден для исследования цинка и позволяет достигнуть точности в $\pm 10\%$ определяемого количества вещества при работе по способу контрольных спектров (см. § 39).

¹ Fr. Negresco, Thèses, Paris (1927).

² См. об этом упоминаемую работу Fr. Gromann, Z. anorg. Ch. 180, 257 (1929).

³ См. исследования H. Lucas [Z. anorg. Ch. 195, 321 (1930)] об условиях возбуждения в дуге при анализе смесей $Na-K$. Для получения результатов, не зависящих от явлений расслоения, Фезефельд [H. Fesefeld, Z. physikal. Ch. 140, 254, (1929)] испаряет при качественном определении Be все количество внесенного в электрод вещества. Об опр. Be по этому способу см. также ссылку в прим. 1-стр. 181.

⁴ F. Twyman, E. Honegger u. M. Smith. Z. Ver. Dtsch. Ing. 73, 196 (1929); новая форма „Spekker Steetoscope“ — см. Adam Hilger, Engng. 132, 746 (1931); Physikal. Ber. 13, 568 (1932). Hilger Publ. 178 и 184 (1932).

⁵ C. C. Nitche, Ind. eng. Chem. Anal. Ed. 1, 1 (1929).

Манкофф и Петерс,¹ наоборот, пользовались при своих исследованиях не газовым столбом, а отрицательным тлеющим слоем угольной дуги, толщина которого равна 1—2 мм. Заслуживает внимания установленный ими факт, что здесь с одной стороны замечается значительное усиление атомных линий по сравнению с излучением газового столба, а с другой наблюдается большое постоянство условий возбуждения, которое, при применении достаточно малых количеств вещества, является, по видимому, следствием естественной стабильности течения разряда в тлеющем слое. Даже в случае смеси веществ с очень различными давлениями паров, интенсивность линий стремится к стационарному состоянию. Вещество запрессовывается обычно в углубление диаметром 7 мм, при чем это углубление должно быть тем глубже, чем ниже точка кипения исследуемого вещества. Для работы необходим, во всяком случае, спектрограф с большой дисперсией, для того, чтобы, по возможности, разделить всегда имеющиеся линии полосатого спектра и для того, чтобы ослабить непрерывный спектр раскаленного катода. Для более подробно исследованных² элементов Ca, Ge, Be, Sc, Pb, Cd и Al оказалось достаточным 1—4 мг основного вещества для открытия 0,001 атомных % примеси. Дробная перегонка с помощью дуги давала возможность определять иногда содержание и меньше 0,001%. Почти при всех анализах в угольной дуге необходим уголь, полученный по способу Гейне³ прокаливанием в угольной трубчатой печи для освобождения от многочисленных примесей, попадающих в тлеющий слой и сильно загрязняющих спектр. На вопрос об установленной для многих случаев независимости распределения интенсивности гомологических линий (см. § 39, γ) от других примесей, необходимо ответить утвердительно; так как многочисленные исследования показали, что возбуждение излучений в дуге при атмосферном давлении существенно не отличается от температурного возбуждения.⁴

Все прежние попытки разработать способ количественного анализа со спектром пламени для интересующих нас целей нужно признать несостоятельными.

Лишь Лундегорд⁵ впервые доказал, что при определенных предположках возможно обосновать количественный анализ и в спектрах пламени.

По способу Лундегорда жидкость при помощи распылителя вводится в струю воздуха, которая после тщательного перемешивания поступает в ацетилено-воздушное пламя. Воспроизводимость условий возбуждения и точность определений исключительно велики. Так, например, при 32 анализах калия в различных слоях *K* получилась предельная ошибка в $\pm 10\%$. Если бы его способ, предназначенный специально для биологических микроопределений, после тщательных испытаний, оказался пригодным и для за-

¹ R. Mannkopff u. Cl. Peters, Z. Physik 70, 444 (1931); см. также R. Mannkopff, Z. Physik 76, 396 (1932).

² V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, Gött. Nachr. (1931 и 1932).

³ G. Heyne, Z. angew. Ch. 43, 711 (1930); 45, 612 (1932).

⁴ R. Mannkopff, Z. Physik 76, 396 (1932) и в следующих томах того же журнала H. Witte, Z. Physik (печатается).

⁵ H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena, Fischer (1929); см. также Z. Physik 66, 109 (1930).

водских лабораторий, то он явился бы особенно ценным при микроопределении щелочных металлов, а также Ca, Mg, Sr и Mn.¹

у) Пробы

Проще всего, конечно, при наличии твердых металлических проб, заставлять искру проскакивать между электродами из исследуемого металла. Таким образом поступают, например, при исследовании руд, проволок, полосок жести и готовых изделий, отбор проб от которых невозможен. В тех случаях, когда нельзя ручаться за однородность исследуемой пробы, остается еще некоторая неуверенность, так как анализом захватывается лишь поверхность пробы.² Поэтому многими предлагалось применение растворенных проб и при исследовании твердых проводящих веществ.

До сих пор еще не представляется возможным дать заключение о пригодности различных предложенных электродов для жидкостей, в особенности, при проведении заводских анализов. Во многих случаях применяются угольные электроды, изготовленные из возможно чистых дуговых углей³ диаметром 8 мм. В нижнем угле имеется отверстие, предназначенное для помещения капли исследуемой пробы. Верхний уголь заточен на конус. Действительность этого способа лучше всего демонстрируется „Атласом последних линий“ Леве.

Рис. 49.

Металлические электроды для искрового промежутка в растворах, по Громану.



К недостаткам угля следует отнести возможность неконтролируемого поглощения им раствора, что может привести к не-закономерным сдвигам концентрации,⁴ влияющим на равномерность условий съемки. Благодаря неровностям края нижнего угля, а также излому его, нет гарантий большого постоянства действующей длины искры. Поэтому Громан⁵ выработал для анализа растворов вполне определенный искровой промежуток (см. рис. 49) между металлическими электродами специальной формы, благодаря чему удалось снизить колебания интенсивности в отдельных снимках настолько, что можно было количественно охватить ступени концентрации 1:2:4 вместо обычных 1:10:100. При этом материал электродов подбирается, по возможности, таким образом, чтобы его спектральные линии не располагались слишком близко к линиям анализируемого вещества. Выточки в нижних электродах точно одинаковые, так что при вливании точно отмеренных количеств жидкости, мениск их при всех сравниваемых съемках находится на одинаковой высоте. Верхний электрод окружен манжетой из льняной ткани, всасывающей возникающие

¹ Халтгрэн [R. Hultgren, J. Am. Chem. Soc. 54, 2320, (1932)] сообщает о новом „Spark-In-Flame-Method“, в котором осуществляется попытка соединить преимущества возбуждения помощью искры и дуги.

² С другой стороны, возможность проведения такого локального анализа является в некоторых случаях особым преимуществом спектрального способа; см. W. Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektalanalyse, Leipzig (1930).

³ Способ очистки: G. Heyne, Z. angew. Ch. 43, 711, (1930); 45, 612 (1932).

⁴ См. замечания G. Hüttig u. H. Thurnwald, Z. anal. Ch. 76, 260 (1929); W. Gerlach u. E. Schweitzer, Z. anal. Ch. 77, 213 (1929); Fr. Gromann, Z. anorg. Ch. 180, 257 (1929); Б. А. Ломakin Z. Physik 40, 548 (1927).

⁵ Fr. Gromann, Z. anorg. u. allg. Ch. 180, 257 (1929).

вследствие конденсации испарившегося раствора капли. Этим путем устраняется образование твердых наростов в месте возникновения искры.¹

Келлерман,² применяя таблеточные электроды, пытался объединить обусловленную жидкой пробой равномерность и благоприятные условия перескока искры между твердыми телами. Для этой цели отмеренное количество пробы выпаривается с чистым графитом, и из тонко размолотой и хорошо перемешанной массы изготавливается таблетка, которая и зажимается в штатив в качестве электрода.

Непроводящие тела и разнообразные пробы могут быть исследованы по способу, предложенному де-Грамоном в расплавленном состоянии. Бейль³ смешивает растертые вещества с чистым маслом и наносит их на угольные электроды.

б) Спектроскопическая аппаратура, измерительные и другие приспособления

Разностороннее применение спектроаналитических способов привело к выработке стандартных типов спектрографов для различных целей; конструктивные детали их описаны в каталогах фирм. С принципами устройства можно ознакомиться в специальной литературе.⁴ Для исследования железа и его сплавов⁵ чаще всего применяется кварцевый спектрограф, а для определения щелочных и щелочноземельных металлов — также стеклянный спектрограф.

Для отыскивания спектральных линий создан целый ряд приспособлений, в которых измеряемая пластинка, располагается на освещенной снизу матовой пластинке, а для наблюдения служит лупа с увеличением в 6—10 раз. Если для отождествления неизвестных линий не достаточно экспонированной на той же пластинке шкалы длины волн, то необходимо при помощи измерительного микроскопа произвести сравнительное измерение с линиями контрольного спектра. Этот же прибор служит и для описываемого далее количественного способа определения равенства интенсивностей двух линий. В последние годы предложено проектировать сильно увеличенную картину спектра на стенной экран, так как этим путем почти устраняется утомление наблюдателя.⁶ Можно также снабдить проекционными, приспособлениями

¹ О других жидкостных электродах см. H. Lucas, Z. anorg. Ch. 195, 321 (1931); F. Twyman, C. S. Hitchen. Proc. Roy. Soc. (A) 133, 72 (1931); F. Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektalanalyse, Leipzig, стр. 84 (1930).

² K. Kellermann, Ber. № 66 des Chemikerausschusses d. Ver. Dtsch. Eisenhüttenl. Arch. Eisenhüttenw. 3, Heft 3 (1929).

³ E. Bayle et L. Amy, Compt. rend. 185, 268 (1927).

⁴ J. Lifschitz, Kurzer Abriss der Spektroskopie u. Kolorimetrie, Leipzig (1927); F. Weigert, Opt. Meth. d. Chemie, Leipzig (1927); G. Joos, Wien — Harms, Hdb. d. Experimentalphysik 21 (1927); von Angerer, там же; H. Konen, Spektroskopie im Hdb. d. Arbeitsmeth. d. anorg. Chem. II (2 половина); C. C. Baly, Spectroscopy, London, (1927); G. Scheibe, Chemische Spektralanalyse in Physikal. Meth. der anal. Chem. 1, Leipzig (1933).

⁵ K. Kellermann, Ber. № 66 des Chemikerausschusses d. Ver. d. Eisenhüttenl., Arch. Eisenhüttenw. 3, Heft 3 (1929); W. Крамер, Z. Elektrochem. 37, 862 (1931); G. Scheibe, Arch. Eisenhüttenw. 4, 579 (1930—31).

⁶ Scheibe, Arch. Eisenhüttenw. 4, 581 (1930—31); G. Heidhausen, Mitt. Forhs. Anst. GHH-Konzern, 2, 62 (1922).

измерительные микроскопы и компараторы.¹ О применении для тех же целей указывающих и самопишущих фотометров см. § 39 а и б.

Важным подспорьем при проведении спектроскопических анализов являются специально составленные для данной цели таблицы длин волн, содержащие лишь чувствительные или последние линии элементов. Наиболее целесообразной оказалась переработанная Лее в его „Атласе последних линий“ таблица Т в а й м э н а, в которой, в первом столбце, расположены в порядке возрастания длины волн линий, во втором столбце указан элемент, которому принадлежит данная линия, а в третьем — указана ближайшая линия с большей длиной волны, принадлежащая тому же элементу. Благодаря такому расположению таблицы наблюдатель, ищущий определенный элемент, всегда получает указание на ближайшую линию, которую он должен разыскивать в спектре; таким образом определение элемента опирается, по возможности, на несколько последних линий.

§ 38. Ход типового качественного анализа

При угольных электродах прежде всего производят съемку с электродов, смоченных лишь дистиллированной водой, чтобы исключить линии, возникающие вследствие присутствия загрязнений. В богатых линиями спектрах нахождение линий определяемой составной части облегчается, если по обе стороны этих спектров расположить спектр основного вещества без искомой составной части и спектр только этой составной части. При этом рекомендуется пользоваться щелевой диафрагмой, дающей возможность экспонировать друг за другом отдельные спектры так, чтобы они тесно соприкасались друг с другом без помощи передвижной кассеты. В этом случае в основном спектре придется разыскивать только те линии, которые продолжают в спектре искомой составной части. На каждой пластинке фотографируют кроме того над, или под рядом спектров, шкалу длин волн, а также при отыскании неизвестных загрязнений для контроля — спектр ртути или золота.

После проявления, при серийных ускоренных анализах отыскиваются на сырой еще пластинке чувствительные линии определяемого вещества, что в большинстве случаев дает возможность определить порядок величины концентрации. Целесообразно пользоваться для сравнения полученными при одинаковых условиях экспозиции снимками проб того же вещества в постепенно увеличивающихся количествах. При регулярном исследовании проб хотя и известны характеристические линии, все же выгодно однажды произвести эту предварительную работу, чтобы создать масштаб для суждения о границах концентрации.

Если же дело идет о качественном определении неизвестной примеси, то прежде всего определяется при помощи шкалы длин волн или лучше сравнением с контрольным спектром, длина волны. Предпочтительно начинать с чувствительной линии определяемого вещества, расположенной в бедной линиями части спектра, и после этого находить в упомянутых выше таблицах соответствующий элемент. Затем убеждаются в наличии указанной в таблице следующей чувствительной линии и т. д. до тех пор, пока не обследуют весь спектр.

¹ E. Backlin, Rev. Sci. Instr. 1, 662 (1930).

§ 39. Количественные способы спектрального анализа

а) Основы

Обзор

Точность способа, основанного на наблюдении спектральных линий зависит от целого ряда различных факторов. В особенности необходимо отметить следующие:

- а) размеры, избирательность и другие свойства оптического устройства,
- б) свойства фотографических пластинок (сенситизаторы, проявление),
- в) время экспозиции,
- г) условия возбуждения,
- д) концентрация и количество определяемого элемента,
- е) род и количество участвующих в излучении элементов,
- ж) изменения вещества во время исследования (вследствие различной летучести, рассеяния и т. д.),
- з) Род и точность оценки спектров.

Мы не будем входить в подробное обсуждение этих факторов. Совершенно очевидно, что разработанная согласно вышеуказанному таблица исчезающих при определенных концентрациях „последних линий“ не имеет общего значения, хотя бы вследствие очевидного влияния факторов от а до г. В особенности недопустимо применение (вследствие зависимости от давления паров одновременно присутствующих элементов) разработанной для определенной примеси таблицы последних линий для количественного определения этой примеси в других веществах. Далее, при различных исследованиях оказалось, что условия возбуждения, даже в случае искры, не достаточно воспроизводимы, если конечно, примесь определяется с точностью, превышающей $\pm 10-20\%$. Как впервые показал Герлях,¹ эмпирически наглядные свойства последних линий, применяемых для определения концентраций, тесно связаны с выясненными в течение многолетних спектроскопических исследований взаимоотношениями между условиями возбуждения линий спектра и, несмотря на это, спектроскопически до сих пор очень мало использовали огромный опытный материал по спектроскопии.² Последние линии таковы, что требуют для своего возбуждения затраты минимума энергии и поэтому, при возбуждении посредством искры, противостоят большой самоиндукции. Как показал опыт, эти линии склонны к самообращению, так что интенсивность линий исключительно чувствительна вследствие повышенной плотности паров к малейшим изменениям в условиях возбуждения, в особенности, если пользоваться пламенем или дугой. Поэтому разработка новых способов количественного анализа потребовала обеспечения трех следующих условий:

- 1) точного установления условий возбуждения,
- 2) определения общеобязательных критериев для данной концентрации, не зависящих от свойств приборов, условий проявления и времени экспозиции, и, наконец,
- 3) замены субъективного наблюдения линий точным фотометрированием.

Нормирование условий возбуждения

Нормирование осуществляется по способу, впервые предложенному Герляхом и Швейцером, при чем не только с достаточной точностью определяются электрические параметры искрового генератора, но применяется также непосредственное исследование искры. Изменение величины самоиндукции и емкости в колебательном контуре различным образом влияет на линии спектра данной пробы. Поэтому, необходимо добиться того, чтобы

¹ W. Gerlach, Z. anorg. Ch. 142, 389 (1925).

² Подробности об основах спектроскопии см. А. Зоммерфельд, *Строение атомов и спектральные линии* (1934); G. Joos, Wien — Harms, Hdb. d. Experimentalphysik. 21 (1927); F. Hund, *Linienpektren und periodisches System*, Berlin (1927); A. Eucken, *Lehrb. d. chem. Physik* (1930) (есть русский перекл.); W. Gerlach, *Materie, Elektrizität, Energie*, Dresden (1927).

при определенной комбинации самоиндукции и емкости оказались одинаковыми интенсивности дуговых линий основного вещества и соседней искровой линии того же вещества, при чем, как показал опыт, для установления равенства достаточно контроля с помощью лупы. Равенство интенсивностей такой пары, сильно зависящее от условий возбуждения, служит критерием того, что однажды установленные условия возбуждения не изменились и во время съемки.¹ Так как во время съемки возможны изменения в колебательном контуре, например, вследствие колебаний сопротивления искомого промежутка, то из целого ряда снимков используют лишь те, в которых однажды подобранная пара линий, принадлежащих основному веществу, имеет одинаковую интенсивность.

Лукас² невольно использовал подобным же образом при определении смесей Na-K в электрической дуге тот факт, что уменьшение интенсивности линий данной серии в сильной степени зависит от условий возбуждения. Постоянство условий возбуждения в дуге достигается лишь в известных пределах, даже при тщательном соблюдении постоянства условий опыта. Поэтому для контроля возбуждения используются лишь соответствующим образом подобранные линии элемента, уровни энергии которых, по возможности, различны, и считаются годными лишь те снимки, в которых интенсивности этих чувствительных линий одинаковы.

Критерии для определения концентрации

При точных способах определение концентрации на основании наблюдения исчезновения последних линий отпадает, так как отсчет зависит от постоянных прибора и целого ряда других факторов, которые с трудом удается поддерживать постоянными. Вместо него критерием определенной концентрации служит равенство определенной линии, принадлежащей примеси, и соседней линии, принадлежащей либо основному веществу (Герлях-Швейцер, Негреско, Шейбе-Кейгейсер), либо отдельному вспомогательному спектру второго вещества (Хюттиг, Туривальд, Лунденгорд, Тваймэн-Хитчен). Для определения концентрации вместо равенства можно пользоваться также отношением интенсивностей двух и более линий. В тех случаях, где это возможно, для сравнения используются лишь такие пары линий, отношение интенсивностей которых достаточно нечувствительно к изменениям условий возбуждения. Далее пользуются по возможности наиболее близкими друг к другу линиями, так как при этом не играют роли спектральные различия в чувствительности пластинок и в постоянных приборов.

Фотометрирование

Третье усовершенствование заключается в том, что субъективная оценка равенства или определенного отношения интенсивностей двух линий³ заменена фотометрированием при помощи обычного или самопишущего микрофо-

¹ Scheibe, Linström u. Schnettler, Z. angew. Ch. 44, 148 (1931), показали, что кроме того необходимо указание емкости, если должны быть получены одинаковые результаты в независимо работающих лабораториях (без предварительной проверки со стандартными пробами). Далее следует учитывать влияние, которое могут оказывать изменение силы тока, расстояния между электродами, а также предварительная обработка проб (прокаливание и т. п.).

² H. Lucas, Z. anorg. Chem., 1, 5, 381 (1921).

³ Этим не исключается возможность разработки абсолютного способа фотометрирования интенсивностей без контрольных линий. См. об этом Готтлп, стр. 219.

тометра. ¹ В некоторых способах производится непосредственное объективное фотометрирование сравниваемых линий, при чем желательно работать с достаточно широкими щелями, так как показание фотометра только тогда является истинной мерой интенсивности линии, когда ширина щели больше истинной ширины линии. Тогда линии являются равномерно зачерненными поверхностями, почернение которых служит мерой интенсивности, независимо от распределения интенсивности в линии. При способе, которым пользовались Шейбе и Нейгейсер, ² фотометрирование происходит одновременно со съемкой.

В ход лучей они включают логарифмический сектор, так что интенсивность спектральных линий уменьшается вдоль щели по логарифмическому закону.

β) Способ контрольных спектров

При этом разносторонне испытанном способе спектр исследуемого вещества, содержащего неизвестное небольшое количество определенного элемента, помещается между спектрами того же основного вещества, содержащего ту же примесь в двух различных, но известных, количествах. Для применяемых исключительно в заводских лабораториях серийных анализов не представляет затруднений приготовление и хранение таких наборов контрольных растворов или сплавов. ³ Так как этот способ, кроме того, не требует длительной подготовки и с легкостью дает, при тщательной работе, точность до второго знака, ⁴ что оказывается вполне достаточным, принимая во внимание незначительность содержания примеси, то его следует считать особенно пригодным для производственного контроля.

Для того, чтобы не оказаться в зависимости от неизбежных небольших колебаний возбуждения искры, Лундгёрд ⁵ недавно применил при этом способе сравнения принцип, так называемых, „руководящих линий“.

Исходя из допущения, что и при распылении составных растворов в искре, состав раствора и в самой малой капле останется неизменным, он добавляет к исследуемому раствору и ко всем стандартным растворам одинаковое количество „руководящего вещества“ и исправляет затем интенсивность наблюдаемых линий во всех спектрах в соответствии со средней интенсивностью соответствующей „руководящей линии“.

Изменение интенсивности происходит при помощи объективного фотометра, при чем учитываются для простоты не истинные интенсивности линий или значения почернений, а непосредственно показания гальванометра. Для внесения поправок применяется простая формула, которая в узких пределах достаточно хорошо учитывает ход кривой почернения.

¹ Простой, служащий для субъективных измерений, клиновой фотометр, см. A. Töpelmann u. W. Schuhknecht, Z. anal. Ch. 86, 160 (1931).

² G. Scheibe и A. Neuhäusser, Z. angew. Ch. 41, 1918 (1928).

³ При твердых стандартных пробах необходимо особенно тщательно готовить действительно хорошо определяемый материал; только так можно исключить ошибки вследствие неомогенности (явления расслоения).

⁴ Точность этого способа особенно зависит от контрольных электродов, поэтому он пригоден в особенности для сравнительных анализов (испытание идентичности двух веществ) и для анализа предельной концентрации (определения достижения или превышения определенной степени чистоты).

⁵ H. Lundgårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena (1929), Fischer; см. также Z. Physik 66, 109 (1930).

Таблица 6

Для определения Bi в Pb по Швейцеру и Герляху

I. Воспроизведение условий разряда:

$$\lambda_{Sn} = 3352 \text{ Å}$$

$\lambda_{Sn} = 3331 \text{ Å}$ должны обладать одинаковой интенсивностью при емкости разрядного контура $C = 6000 \text{ см.}$

II. Установка вспомогательного спектра (λ_{Sn}):

$$\lambda_{Sn} = 2422 \text{ Å}$$

$\lambda_{Pb} = 2412 \text{ Å}$ должны иметь одинаковую интенсивность: это наступает, примерно, при следующем соотношении времени экспозиции B:

$$B (\text{Pb} + a\% \text{ Bi}) : B (\text{Sn}) = 12 : 1.$$

III. Контрольные пары

Длины волн линий в Å	Равенство интенсивностей при %Bi	Расстояние между линиями Δλ	Примечание
$\lambda_{Bi} = 2938$ или 2898 $\lambda_{Sn} = 2363$	10	75 35	постоянная точка очень резка и неизменна
$\lambda_{Bi} = 2938$ или 2898 $\lambda_{Sn} = 3009$	6	71 111	постоянная точка резка и неизменна
$\lambda_{Bi} = 2731$ $\lambda_{Sn} = 2765$	3	34	постоянная точка очень резка, мало постоянна
$\lambda_{Bi} = 3068$ $\lambda_{Sn} = 3175$	3	107	постоянная точка очень резка и неизменна
$\lambda_{Bi} = 2938$ или 2898 $\lambda_{Sn} = 2851$	1,5	87 47	постоянная точка очень резка и неизменна
$\lambda_{Bi} = 3068$ $\lambda_{Sn} = 3009$	1	59	постоянная точка резка и неизменна
$\lambda_{Bi} = 3025$ $\lambda_{Sn} = 3142$	0,58	117	постоянная точка резка, довольно неизменна
$\lambda_{Bi} = 2938$ $\lambda_{Sn} = 3142$	0,5	204	постоянная точка очень резка, довольно неизменна
$\lambda_{Bi} = 2938$ $\lambda_{Sn} = 2765$	0,1	173	постоянная точка очень резка и неизменна
$\lambda_{Bi} = 3068$ $\lambda_{Sn} = 3142$	0,015	74	постоянная точка очень резка и неизменна
$\lambda_{Bi} = 3068$ $\lambda_{Sn} = 3219$	0,004	151	небольшое постоянство

у) Абсолютный способ Герляха-Швейцера¹

Гомологические пары линий

Основная идея способа следующая: в спектре сплава, например, в олове, содержащем свинец, при определенной концентрации отношение интенсивностей какой-нибудь линии свинца и соседней линии олова будет вполне определенным. Из имеющихся в спектре линий выбираются такие пары, отношение интенсивностей которых оказывается независимым от изменения условий разряда. Равенство обеих линий такой пары служит постоянной точкой определенной концентрации. Так как выбираются только те пары, у которых расстояние между компонентами $\Delta\lambda$ достаточно мало, то эта постоянная точка оказывается пригодной, независимо от характеристики применяемого оптического устройства и от избирательных свойств спектрографа и пластинки. Кроме того, постоянство условий разряда контролируется при помощи другой пары линий (по одной линии дугового и искомого спектра основного вещества).

Для различных концентраций можно подобрать различные гомологические пары так, чтобы искомая концентрация укладывалась между двумя такими постоянными точками.

Точность этого способа зависит от относительной чувствительности применяемых линий, т. е. от того, что при медленно убывающей концентрации K интенсивность I быстро уменьшается. Поэтому производная $\frac{dI}{dK}$ должна быть возможно больше.

Вспомогательные спектры

Применение описанного ранее абсолютного способа невозможно при бедных линиями спектрах, в которых не удастся найти достаточно близкие и неизменные пары линий. В этом случае можно с успехом использовать в качестве гомологической линию богатого линиями третьего вещества, экспонируемого на том же спектре. Единственная трудность заключается лишь в способе сопряжения следующих друг за другом во времени спектров.

Для того, чтобы избежать зависимости от непостоянства искрового разряда, Герлях и Швейцер применяют для контроля лишь такие спектры, у которых одинакова интенсивность точно определенных линий основного вещества и вспомогательного спектра, так называемая, сопряженная пара. Само собою разумеется, что эти линии также не должны зависеть от колебаний условий разряда. В качестве примера такого способа замещения приводим разработанную Герляхом и Швейцером таблицу для определения висмута в свинце, в которой вспомогательным спектром является олово. Определение с помощью гомологических пар линий, являющееся в настоящее время одним из совершеннейших способов спектрального анализа, применяется до сих пор, преимущественно для анализа не содержащих железа

¹ W. Gerlach u. E. Schweitzer, Z. anorg. Ch. 164, 127 и 165, 364 (1927). Применение метода гомологических пар см. Г. С. Ландсберг, С. Л. Мандельштам, С. М. Райский. Журн. Техн. физики 3, 771 (1933), также П. Бажуля, А. Баскаков, А. Стриганов, Technical Physics of the USSR 1, 108 (1934).

металлов. Благодаря наличию готовых таблиц, составленных основателями ¹ и позднейшими исследователями, ² можно производить количественные определения без всяких специальных предварительных исследований. Сводка составленных до лета 1932 года таблиц гомологических рядов линий имеется во втором издании монографии Ле в е.³

Универсальный способ

При разработке своего способа замещения с вспомогательными спектрами, Герлях и Швейцер пришли, в конце концов, к совершенно универсальному способу, в котором используется равная относительная чувствительность ⁴ (она не равна абсолютной чувствительности или интенсивности) принадлежащей примеси линии в различных основных веществах. Благодаря этому становится возможным определение примеси в любых основных веществах без приготовления для каждого основного вещества целого ряда нормальных сплавов с постепенно изменяющейся концентрацией примеси. Единственным условием является лишь наличие таблицы гомологических линий для определения примеси в первом основном веществе и, кроме того, пробы каждого другого основного вещества с известным содержанием примеси. Предварительно экспонируются на пластинке спектры пробы с известным содержанием определенной примеси и спектры уже имеющегося в таблице основного вещества с известным содержанием той же примеси, при чем время экспозиции подбирается так, чтобы интенсивность линий примеси была одинакова в обоих спектрах. В качестве постоянной точки для данного состояния избираются две неизменяемые линии обоих веществ, которые дают возможность в любое время воспроизвести сопряжение интенсивностей спектров обоих основных веществ. При исследовании пробы с неизвестным содержанием примеси на одной и той же пластинке экспонируются спектры имеющегося в таблице основного вещества так, чтобы интенсивности сопряженных пар линий в спектрах основных веществ были одинаковы.

Для определения концентрации, линии примеси в пробе сравниваются с имеющимися в таблицах гомологическими линиями первого основного вещества.

¹ W. Gerlach, Z. anorg. Ch. **142**, 383 (1925); **179**, 111 (1929); {W. Gerlach u. E. Schweitzer, Z. anorg. Ch. **173**, 92 (1928); **173**, 104 (1928); **181**, 101, 103 (1929); E. Schweitzer, Z. anorg. Ch. **184**, 127 u. **185**, 364 (1927); тех же авторов: Die chem. Emissionsspektalanalyse, Leipzig, Voss (1930).

² H. W. Brownson u. E. H. S. van Someren, Application of the spectrograph to the Analysis of Non-Ferrous-Metals, J. Inst. Met. **46**, 97 (1931); D. M. Smith, „The spectrographic assay of some Alloys of Lead“, J. Inst. Met. **46**, 114 (1931); A. Schleicher u. J. Clermont, Z. anal. Ch. **88**, 191 (1931); **87**, 271 (1931); A. Guenther, Z. anorg. Ch. **200**, 409 (1931); A. Guzzoni, Metallurg. Ital. **22**, 274 (1930).

³ F. Löwe, Optische Messungen, Dresden (1933).

⁴ Равенство относительных чувствительностей означает, что изменение относительной интенсивности дополнительной линии в зависимости от концентрации примеси не связано с основным веществом. Наоборот, абсолютная величина интенсивности линии и, вместе с тем, так называемая абсолютная чувствительность, как показал уже Gramont, в сильной степени зависит от сопровождающего вещества. Обоснование этого см. W. Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektalanalyse, Leipzig, стр. 18, 22 и сл. (1930).

б) Способ Хюттига-Турнвальда

Хюттиг и Турнвальд¹ применяют аналогичный способ для достижения такой же точности спектрального анализа, для жидких веществ. Постоянной точкой для определенной концентрации является равенство пары линий, одна из которых принадлежит количественно определяемой примеси, другая — спектру прибавленного контрольного вещества. Контрольным может служить раствор любого элемента, обладающего хотя бы одной устойчивой линией, который дает с устойчивой линией определяемого элемента пригодную для сравнения интенсивностей пару. Тваймен и Хитчен² применяют этот способ для анализа растворов солей металлов. Для возбуждения (искры) служит разработанный ими жидкостный электрод. Фотометрирование производится с помощью логарифмического сектора (см. раздел 2, а также рис. 50).

И в данном случае важно, чтобы отношение интенсивностей этих линий было достаточно неизменным при изменении условий возбуждения и чтобы расстояние между ними было достаточно малым. Далее, при выборе контрольного вещества, необходимо тщательно следить за тем, чтобы используемые линии контрольного вещества не совпадали с линиями других примесей к пробе или загрязнений электродов.³

в) Способ фотометрирования почернения или интенсивности

Съемка с логарифмическим сектором

Для достижения повышенной точности желательно применение для оценки равенства пар линий точного фотометрирования взамен субъективного наблюдения.

Вследствие затруднительности точного фотометрирования богатых линиями спектров, при котором недопустимо широкое открытие щели, на чем не будем останавливаться более подробно, почти единственным способом оказался введенный Шейбе⁴ способ „фотометрической съемки спектра“, которым достигается, благодаря применению вращающегося логарифмического сектора, закономерное постепенное изменение почернения вдоль каждой линии. При логарифмическом постепенном изменении интенсивности вдоль направления спектральных линий, разность длин⁵ двух спектральных линий пропорци-

¹ G. Hüttig u. H. Thurnwald, Z. anal. Ch. **76**, 269, (1929); H. Thurnwald, Z. anal. Ch. **76**, 335 (1929); C. C. Nitchie a. S. W. Standen, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **4**, 162 (1932)] описывают сходный способ, в котором используется регистрирующий фотометр, причем им, повидимому, не известны статьи Hüttig-Thurnwald или Lundegårdh.

² T. Twyman a. C. S. Hitchen, Proc. Roy. Soc. (A) **133**, 72 (1931).

³ W. Gerlach u. E. Schweitzer, Z. anal. Ch. **77**, 213 (1929).

⁴ G. Scheibe u. A. Neuhausser, Z. angew. Ch. **41**, 1218 (1928), Gerlach u. Schweitzer (монография) цит. выше, стр. 103 — 105; F. Twyman a. C. S. Hitchen, Proc. Roy. Soc. (A) **133**, 72 (1931); Twyman a. Fitch, J. Iron Steel Inst. **289** — 300 (1930).

⁵ „Длину“ отсчитывают обычно до того места, где линия исчезает в вуали, т. е. где интенсивность спускается ниже порога. В герм. пат. 541 336 кл. 42, Scheibe описывает фотометрические приспособления, позволяющие производить определение длины или разности длин двух линий до известного почернения, лежащего еще в линейной части кривой почернения.

ональна логарифму отношения их интенсивностей и в известных пределах даже независимо от абсолютного значения интенсивности, времени экспозиции и т. д.

Поэтому при не очень большом интервале разность¹ длин соседних гомологических линий основного и дополнительного вещества может служить мерой концентрации примеси. Точность способа и здесь зависит от относительной чувствительности линий к концентрации; в целом ряде опубликованных Шейбе и Нейгейсером измерений она колеблется между 5 и 10%. Зависимость от изменчивых свойств фотографических пластинок (крутизна и показатель Шварцшильда) и от условий проявления вынуждает как можно чаще проверять однажды полученные градуировочные кривые.

В качестве примера воспроизводим на рис. 50 кривую, заимствованную из работы Тваймэна и Хитчена.

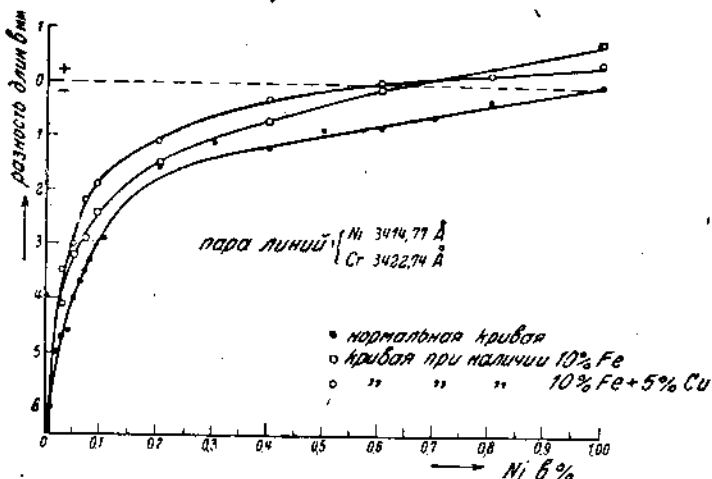


Рис. 50. Кривая для определения Ni в присутствии Cr и Fe, по Тваймэну и Хитчену (искра в жидкости). Ординаты: разность длин в мм. Абсциссы: Концентрация Ni. Для сравнения служит пара линий: Ni 3414,77 Å и Cr 3422,74 Å;

- : раствор чистого Ni.
- : кривая с 10% Fe.
- : кривая с 10% Fe и 5% Cr.

На рис. 51 изображена фотографическая регистрация небольшого участка спектра Fe—Si (Негреско), на которой отчетливо видна зависимость интенсивности линий от концентрации.

¹ Scheibe и. Neuhausser пользовались, при своих исследованиях, отношением длин, как мерой концентрации. Но отношение длин, само собой разумеется, лишь тогда не зависит от абсолютного значения интенсивности, когда обеспечено постоянство длины линии основного вещества [(см. об этом: G. Scheibe, Z. angew. Ch. 42, 1017 (1929)]. О применении логарифмического сектора см.: F. Twyman и F. Simeon, Trans. opt. Soc. 31, 169 (1929/30).

Способ с фотометрированием почернения

Шейбе и Шнеттлер¹ нашли, что в не слишком большом интервале логарифм интенсивности линии Z дополнительного вещества и логарифм процентного содержания находятся в линейной взаимной зависимости. Непосредственное применение этой закономерности для вычисления концентрации на основании измерения почернения линии Z невозможно, так как

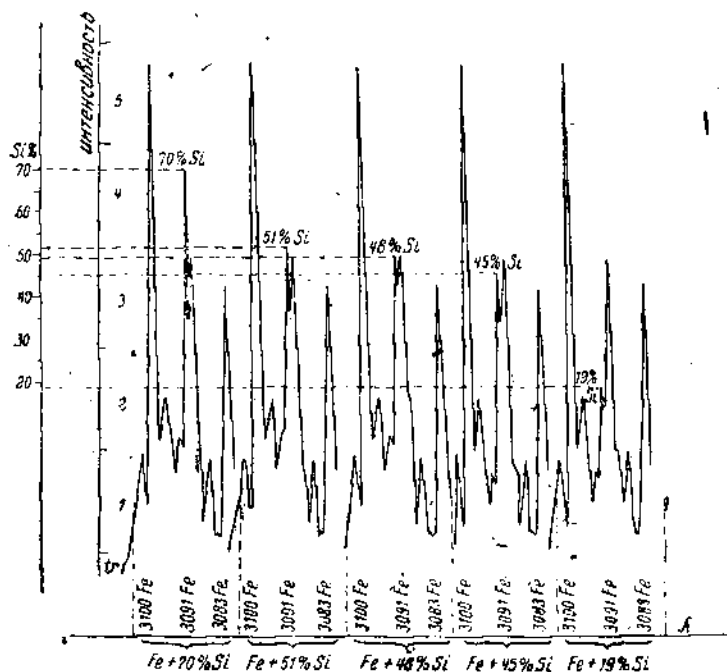


Рис. 51. Изменение интенсивности линии Si 3093 Å по отношению к интенсивности линии Fe 3091 Å с изменением содержания Si в Fe (по кривой Негреско).

закон, связывающий между собой почернение S , интенсивность и продолжительность экспозиции точно не известен, или изменяется от снимка к снимку. Поэтому Шейбе и Шнеттлер предложили способ, позволяющий получать по каждой пластинке величину k , соответствующую крутизне кривой почернения. Для этой цели они, в соответствии с методом Герлях-Швейцера присоединяют линию дополнительного вещества к спектру основного вещества. В спектре основного вещества подбираются две линии интенсивности I_a и I_b так, чтобы линия дополнительного вещества при концентрации a была равной интенсивности с первой, а при концентрации b — со второй. Если теперь изобразить почернение S ($S = \lg \frac{I_0}{I}$)

¹G. Scheibe u. O. Schnettler, Naturw. 18, 753 (1930); 19, 143 (1931); Scheibe, Linstrom u. Schnettler, Z. angew. Ch. 44, 145 (1931).

как функцию логарифма концентрации, то в средней прямолинейной части кривой почернения частное k от деления разности почернений на разность логарифмов концентраций будет постоянной. Итак, если обе эти линии основного вещества расположены в прямолинейной части (при $I_0 = 1$), то

$$k = \frac{\lg I_b - \lg I_a}{\lg a - \lg b} = \frac{S_a - S_b}{\lg a - \lg b}.$$

Процентное соотношение x , при котором определена для соответствующей дополнительной линии интенсивность I_x или почернение S_x , получается из уравнения

$$\lg x = \lg b + (\lg a - \lg b) \cdot \frac{S_x - S_b}{S_a - S_b}.$$

Таким образом градуировочная работа сводится теперь к однократному определению процентных содержаний a и b . Тогда, определив по почернениям S_a и S_b значение k , соответствующее наклону прямолинейной части кривой почернения, можно получить количественные результаты,¹ не зависящие от переменных свойств фотографической пластинки. По данным авторов, при измерении почернений указывающим фотометром получается точность $\pm 3\%$ содержания основного вещества.

Фотометрическое определение отношения интенсивностей двух линий при помощи регистрирующего фотометра Лукас² использует для нахождения соотношения Na и K, как в твердых смесях солей (возбуждение дуговым раз-

рядом), так и в растворах (возбуждение искровым разрядом между двумя поверхностями жидкостей). При возбуждении искрой появлялись лишь резонансные линии обоих элементов (линии $D = 5890/5896 \text{ \AA}$ и красные

линии $K 7665/7699 \text{ \AA}$), применение которых рискованно вследствие малой плотности паров в искре. С другой стороны, благодаря этому мы лишены возможности контролировать искровой разряд измерением отношения интенсивностей двух линий одного и того же элемента, сильно зависящих от условий возбуждения. Достигнутая точность в 20% была, несмотря на это, того же порядка, что и при возбуждении дугой, контролируемой по этому способу. Для пояснения на рис. 52 приведена репродукция снимка, любезно предоставленного Лукасом. Вверху и внизу видны полученные с помощью ступеньчатых диафрагм Ганзена³ отметки интенсивности, облегчающие

¹ В данном случае для оценки результатов рекомендуется описанный авторами Scheibe, Linström и Schnettler [Z. angew. Ch. 44, 145 (1931)] графический способ.

² H. Lucas, Z. anorg. Ch. 185, 321 (1930).

³ G. Hansen, Z. Physik 29, 356 (1924).



Рис. 52. Репродукция снимка со смеси Na—K с различными концентрациями (искровой спектр). Обе D-линии являются не разделенными. Сверху и снизу для сравнения приведены марки интенсивности в области сильного различия чувствительности пластинки к этим линиям.

точное определение отношения интенсивностей линий, лежащих на большом спектральном расстоянии друг от друга и поэтому находящихся в местах различной чувствительности пластинки и различного рассеяния.

Абсолютное определение концентрации ртути в растворах сернистой ртути с помощью фотометрирования регистрирующим фотометром почернения

резонансной линии $\text{Hg } \lambda = 2536,5 \text{ \AA}$ провел Громанн.¹ Существенным для удачных результатов опытов было создание нового устойчивого жидкостного электрода, уже описанного на стр. 183. При тщательном поддержании постоянства условий опытов Громанну удалось значительно повысить точность по сравнению с достигающейся до сих пор точностью анализа растворов. Минимальная концентрация, которая подавалась спектроаналитическому определению, оказалась порядка 0,0004%, при содержании ртути от 0,01 до 0,4%; средняя погрешность не превышала $\pm 10\%$.

Субъективное фотометрирование

В качестве особо ускоренных способов за последнее время предложено несколько пригодных лишь для некоторых специальных случаев схем, основанных на непосредственном субъективном фотометрировании отношения интенсивностей двух линий. Один из предложенных Шейбе² способов заключается в том, что интенсивность линий искрового спектра определяемой примеси выравнивается с интенсивностью более слабой линии другого вещества при помощи изменения самоиндукции. Необходимая самоиндукция служит мерой концентрации. При другом способе³ в зрительной трубе спектроскопа с неподвижными трубами располагается призма Воластона. Поворотом этой призмы можно сместить изображения двух сравниваемых спектральных линий, поляризованных перпендикулярно друг к другу, так что они будут продолжением одна другой, после чего анализатором их устанавливают на одинаковую яркость. При этом способе в градуировочную кривую входят, конечно, и постоянные прибора. Далее необходимо учитывать, что результат не отвечает среднему значению излучения за продолжительный промежуток времени, как это имеет место при фотографических способах.

Следствием применения обоих способов только в видимой части спектра является то обстоятельство, что не всегда имеются достаточно неизменяемые пары линий.⁴

¹ F. Gromann, Z. anorg. Chem. 180, 257 (1929); о результатах, достигаемых при фотометрировании, см. P. Gmelin, Chem. Fabr. 3, 469 (1930) (определение S в Fe); C. Ruthardt, Z. anorg. Ch. 195, 15 (1931) (определение Sr в Ca с жидкостными электродами и искрой).

² G. Scheibe, Archiv Eisenhüttenw. 4, 581 (1931).

³ Герм. промыш. образец (D. R. G. M.) 1209 285 Кл. 421 (R. Fuess, Berlin-Steglitz); герм. пат. 541 336 Кл. 42 h, sp. 17 (G. Scheibe); G. Scheibe u. G. Limmer, Metallwirtsch. 11, 107 (1932); G. Scheibe u. G. Limmer, Mitt. Forschungsanst. d. Gutehoffnungshütten-Konzerns 2, 35 (1932). См. также краткую заметку G. Scheibe, Mitt. Forschungsanst. d. Gutehoffnungshütten-Konzerns 1, тетр. 6 (1931). Для той же цели, — субъективного фотометрирования отношения интенсивностей сравнимого вещества и соседней дополнительной линии служит „Insta Eyepiece“ Hilberga; см. F. Twyman, Trans. opt. Soc. 33, 176 (1932).

⁴ Применение визуального метода см. Г. С. Ландсберг, С. Л. Мандельштам, С. М. Райский, Журн. Техн. физики 3, 771 (1933).

Измерение интенсивности с помощью фотоэлемента

Лундегорд¹ недавно сообщил о разработанном им способе,² основанном на возбуждении в ацетилено-воздушном пламени, который дает возможность определять интенсивность соответствующих линий непосредственно с помощью фотоэлектрической схемы (рубидиевый вакуумный фотоэлемент с усилительной лампой, измерение помощью гальванометра в анодной цепи при компенсации постоянной составляющей анодного тока). Сообщенные в работе результаты измерений и приведенные градуировочные кривые доказывают, прежде всего, далеко идущую воспроизводимость условий возбуждения, при чем средняя ошибка отдельного определения ни в одном случае не превышает $\pm 10\%$. К сожалению, характер применяемой схемы усиления³ не дает возможности сравнивать его с приведенными в § 33 фотоэлектрическими способами измерений. Градуировочные кривые частично указывают на линейную зависимость отклонения стрелки гальванометра от концентрации, при чем увеличение частично протекает также линейно, но при более высоких концентрациях замедляется. На основании сообщенных данных не представляется возможным решить, является ли форма градуировочных кривых следствием непропорциональности элемента, характеристики лампы или рода возбуждения (самообращение применяемых для измерения линий и т. п.).

§ 40. Область применения количественного спектрального анализа

Как каждый способ, и спектральный анализ имеет свои границы применимости, вне которых он не обладает никакими преимуществами перед другими. Так, например, он, за редкими исключениями, почти никогда не применяется для определения примесей, содержание которых превышает 10%, так как в последнем случае чисто химический анализ оказывается более пригодным, хотя он и требует большой затраты времени. Чем меньше концентрация определяемого элемента, тем больше выгоды дает этот способ по сравнению с другими. В области минимальных концентраций его следует предпочесть в условиях заводского контроля всем другим микрометодам благодаря важной для данного случая скорости работы и однозначности результатов. Так как продолжительность опыта между моментом отбора пробы и получением результатов анализа при серийных исследованиях, при благоприятных обстоятельствах, не превышает 20 минут, то этот способ особенно пригоден для контроля процессов рафинирования и чистоты сырья.

На ряду с количественным определением непрерывно контролируемых составных частей смеси, те же снимки спектров могут служить основой полного качественного анализа, который к тому же может быть повторен в любое время, так как фотографическая пластинка является удобосохраняемым протоколом. Особенно скоро и надежно происходит спектроаналитическое

¹ H. Lundegårdh, Z. Physik, 66, 109 (1930).

² H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse, Jena (1929).

³ Существенной предпосылкой точно измеримого и воспроизводимого усиления постоянного тока является наличие между сеткой и катодом определенного омического сопротивления, которое должно быть не настолько велико, чтобы сама лампа являлась существенным шунтом к этому измерительному сопротивлению. Так как в применяемой схеме фотоэлемент был присоединен непосредственно к сетке, то сопротивление складывалось из внешней изоляции лампы и внутреннего сопротивления участка сетка-катод, которые различны для различных ламп, а у одной и той же лампы могут быть подвержены изменениям во времени (влажность, остатки газа).

определение допуска или перехода грани допустимой концентрации известного и непрерывно контролируемого загрязнения.¹ Необходимые для исследования количества вещества чрезвычайно малы, при чем во время опыта испаряется еще меньшая часть их, так что при твердых пробах можно последовательными снимками обнаруживать различия в поверхностях и в слоях на различной глубине. Наконец, потребность в малом количестве материала и скорость способа допускает исследование любых веществ на гомогенность при помощи отобранных из разных мест проб, которые исследуются друг за другом, или же переменою места проскакивания искры на одной и той же пробе.

Во всяком случае, необходимо признать, что до сего времени всякое новое применение спектрального анализа является разрешаемой индивидуальным путем задачей, которая может превратиться в пригодный для текущего контроля способ лишь после систематических предварительных исследований.² Далее, для проведения спектрографических анализов требуется небольшая специальная лаборатория, расположенная, по возможности, вблизи производства; применявшиеся до сих пор для серийных определений способы позволяют поручить проведение всех спектрографических съемок опытному лаборанту, и только промер готовых пластинок требует участия опытного специалиста по спектроскопии.

¹ W. H. Basett u. H. Davis, Trans. Am. Inst. min. metall. Eng. 1134, март (1922).

² Применение без обширных предварительных исследований представляется возможным в тех многочисленных случаях, для которых, например, имеются таблицы фотологических пар линий (см. стр. 189) или соответствующим образом подобранные пары стандартных сплавов.

Измерение электрических постоянных

П. Гмелин и И. Кренерт

1. Электрические потенциалы (концентрация ионов, в особенности водородных) ¹

§ 1. Введение, обзор, предмет изложения

Описываемые здесь способы до тех пор являются орудием химика, точнее — электрохимика, пока они остаются лабораторными, но как только их начинают применять для целей текущего заводского контроля, к ним предъявляются новые конструктивные требования, удовлетворение которых требует решения чисто физических задач; в таких случаях приходится создавать электрические установки, обеспечивающие в течение суток и даже недель правильность показаний, не искажаемых колебаниями источников напряжения или регистрирующих приспособлений.

Поэтому представляется целесообразным, не останавливаясь на вошедших в химическую практику лабораторных установках (в особенности — для электрометрического титрования), рассмотреть применяемые для текущего заводского контроля, вместо химического анализа, способы измерения потенциалов в разделе „Физические способы определения состава“.

При рассмотрении электрохимической части применяемой аппаратуры мы будем лишь вкратце останавливаться на теоретических и экспериментальных основах, ссылаясь, большей частью, на общеизвестные учебники ² и монографии, ³ так как рассматриваемая нами область чрезвычайно обширна. Из возникающих в электролитических ячейках потенциалов находят применение для целей измерения, как потенциалы на границе фаз, так и диффузионные. Из группы потенциалов на границе фаз используются эле-

¹ Многими ценными указаниями и дополнениями к этой главе я обязан д-ру Мюллеру (A. Müller).

² J. Eggert, Lehrbuch der physik. Chemie, Hirzel, Leipzig (1929). A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik, Akad. Verl. Leipzig (1930). F. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Leipzig (1929) (есть русский перевод) Ostwald-Luther-Drucker, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen., Akad. Verl. Leipzig, (1931) (есть русский перевод).

³ Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, Teubner, Berlin (1930). L. Michaelis, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, Springer, Berlin (1922). E. Mislowitz, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, Springer, Berlin (1928) (есть русский перевод). E. Müller, Die elektrometr. Massanalyse, Steinkopff, Dresden, (1926) (есть русский перевод). G. Pfeiderer, Spannungsmessung, в Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden i. d. organ. Chemie 3, стр 856 и сл. (1914); Современные физ.-хим. методы химического анализа, Вып. 1. Госхимтехиздат (1932).

электродные потенциалы, т. е. потенциалы металлических электродов в растворах их ионов, или разности потенциалов, возникающие на полюсах комбинации из двух одинаковых металлических электродов, погруженных в растворы иона того же металла, но различных концентраций (концентрационные цепи). При этом металл или его ион может быть замещен газом, в особенности водородом или его ионом. Не менее важны окислительно-восстановительные потенциалы, устанавливающиеся между индифферентным металлическим электродом и соприкасающейся с ним и с испытуемым раствором окислительно-восстановительной системой (например, хингидрон или сурьма—окись сурьмы). Диффузионные потенциалы относятся к группе потенциалов, возникающих при динамических процессах, протекающих, например, на границе соприкосновения двух разделенных диафрагмой жидкостей одного рода, но различной концентрации, или разных родов. Они также могут быть использованы для наших целей. Измерение этих трех теоретически-различных (как далее будет указано) электролитических потенциалов может заменить при определенных условиях следующие химические анализы:

Электродные потенциалы пригодны для измерения концентрации ионов металлов или металлоидов, которые могут атомно растворяться в индифферентном электроде. К последним относится важнейший из всех ион водорода. Измеряя концентрацию водородных ионов, можно непрерывно определять без химического вмешательства (например, титрования) истинную кислотность или щелочность, т. е. степень диссоциации кислоты или щелочи известной общей концентрации.

Измеряя окислительно-восстановительные потенциалы с помощью хингидрона — или сурьмы-окиси сурьмы, можно также определять концентрацию ионов H и OH . Кроме того, при этом возможно следить за ходом происходящих в растворе процессов окисления и восстановления.

Диффузионные потенциалы практически пригодны исключительно для определения концентрации ионов H и OH .

Что касается техники измерений, то здесь мы лишь вкратце коснемся имеющихся в продаже потенциометров для определения pH по нулевому методу, в которых компенсация производится вручную; что же касается приборов с катодными лампами, то мы опишем лишь те из них, которые предназначены для текущего контроля; окончательная разработка этих приборов задерживается вследствие затруднительности поддерживать нулевое положение в нужных пределах при длительных измерениях.

Тем не менее, благодаря изготавливаемому фирмой Лидс и Норсруп в Америке регистрирующему потенциометру, стало возможным производить непрерывное автоматическое измерение потенциалов.

Наконец, делаются предложения регистрировать интересующие нас электролитические потенциалы просто с помощью одного из общеизвестных технических самопишущих приборов (миллиампер- или милливольтметров с большим добавочным сопротивлением) в замкнутой цепи.

Так как в наши задачи не входит подробное описание всех электрических явлений, происходящих при смешении растворов и наступающих при этом химических реакций, то мы попытаемся в узких рамках настоящего труда хотя бы объяснить зависимость измеряемых потенциалов, возникающих при внесении соответствующих электродов в растворы, от

химической природы растворов. Даваемые объяснения будут ограничиваться самым необходимым для того, чтобы читатель мог решить, в случае необходимости, можно ли и какой именно из упомянутых ранее потенциалов использовать для измерения, для замены химического анализа.

Соответственно поставленной задаче, мы разделяем наше изложение на две части.

1) Исследование физико-химических процессов в растворах.

2) Выяснение, в каких особых случаях возникают при этом измеримые электрические потенциалы и какими количественными соотношениями связаны эти потенциалы с концентрацией, щелочностью и кислотностью раствора.

а) Электрохимические и физические основы

а) Физикохимические процессы в растворах

§ 2. Электролитическая диссоциация; положительные и отрицательные ионы

Вода, в качестве растворителя, ¹ благодаря своей необычайно высокой диэлектрической постоянной, уменьшает электростатические силы притяжения между ионами растворенных веществ и способствует, таким образом, диссоциации ² молекул на положительные и отрицательные ионы (катионы и анионы). Поэтому водные растворы содержат всегда определенное число ионов, появление которых вызвано электролитической диссоциацией. Для оценки степени диссоциации, т. е. отношения числа диссоциированных молекул к общему их числу, в различных характерных группах жидкостей могут служить следующие ориентировочные данные.

Таблица 1 Диссоциация уксусной кислоты	
Концентрация	Степень диссоциации
0,0005	0,176
0,002	0,092
0,016	0,034
0,126	0,012
1,011	0,004

Степень диссоциации всех водных растворов ³ при очень сильном разбавлении приближается к 1 и зависит от температуры. Высококонцентрированные растворы диссоциированы слабо.

Так как при слабой степени диссоциации электропроводность мала, то слабо диссоциированные вещества называют слабыми электролитами. Таковыми является большинство органических кислот, а также некоторые неорганические кислоты и щелочи. В качестве примера в табл. 1 приведена зависимость степени диссоциации уксусной кислоты от ее молярной ⁴ концентрации.

Наоборот, все растворы солей, независимо от того, образованы ли они из слабых или сильных кислот или щелочей, сильно диссоциированы и

¹ Мы ограничиваемся рассмотрением водных растворов.

² A. S. Arrhenius, Z. physikal. Ch. 1, 631 (1887).

³ Вода, наиболее распространенный растворитель, при наивысшей возможной чистоте, имеет степень диссоциации $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-10}$ (при 25° C).

⁴ Молярная концентрация раствора равна единице, если в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества.

являются сильными электролитами. К ним относится также большинство неорганических кислот и щелочей. (Для этих сильных электролитов, в настоящее время, истинная степень диссоциации принята ¹ принципиально = 1, т. е. считают, что в растворе, вообще, отсутствуют недиссоциированные молекулы).

На первый взгляд определение концентрации кислот, щелочей и солей по измерению различия в степени диссоциации, например, с помощью определения электропроводности, может показаться многообещающим. Но при ближайшем рассмотрении оказывается, что результат такого измерения лишь в исключительных случаях дает однозначные результаты, именно, в тех случаях, когда в растворе находится лишь один вид пары ионов. Только в этом случае определение электропроводности, описанное в § 18—26, может заменить химический анализ.

Чтобы ближе подойти к намеченной цели, мы прежде всего рассмотрим влияние диссоциации растворителя — воды, на общую концентрацию ионов раствора, что приведет нас к математической формулировке различия между кислыми, щелочными и нейтральными растворами. Как сказано ранее, степень диссоциации чистой воды мала, потому что очень велики силы притяжения между обоими родами ионов, положительным — водородным и отрицательным — гидроксильным, повидимому, вследствие малости атомного радиуса иона водорода, лишенного электронной оболочки.

§ 3. Ионы Н и ОН: кислоты и щелочи; закон действующих масс; константа диссоциации

Если в воде растворяются электролиты, содержащие водород или гидроксильную группу, которые они способны отщеплять, т. е. кислоты или щелочи, или кислые или щелочные соли, то концентрация ионов Н или ОН, а вместе с тем и степень диссоциации воды меняется в соответствии с вызванным расщеплением приращением количества ионов. Диссоциация воды определяется равновесием между ионами Н и ОН и молекулами H_2O и математически выражается в виде константы в общеизвестном законе действующих масс, применимом лишь при малых концентрациях и более слабых электролитах. Этот закон для воды выражается так:

$$\frac{[H] \cdot [OH']}{[H_2O]} = K \text{ или, короче, } h \cdot oh = K_w, \quad (1)$$

где $[H] = h$ — молярная концентрация иона Н, $[OH'] = oh$ — молярная концентрация иона ОН, а $K_w = 10^{-14}$.

Константа диссоциации K любых растворов может быть определена экспериментально четырьмя независимыми друг от друга способами, из которых способ электропроводности представляет собой наиболее известный, простой и непосредственный. ² Уравнение для определения постоянной K в этой форме пригодно и для очень слабых кислых и щелочных растворов. Чистая вода и нейтральные растворы содержат лишь соответствующее диссоциации чистой воды одинаковое число ионов Н и ОН, т. е. $h = oh$.

¹ См., например, В. Еucken, цит. выше, ср. также эту гл., § 5.

² О зависимости от температуры, которая может быть вычислена по Вант-Гоффу, см., например, у L. Michaelis, стр. 24.

Отсюда $h = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$.¹ Так как кислые растворы отщепляют дальнейшее количество ионов h , то при этом увеличивается число водородных ионов, т. е. $h > 10^{-7}$. По закону действующих масс, при этом должно уменьшиться число ионов OH (произведение $h \cdot \text{oh}$ остается постоянным), т. е. степень диссоциации воды уменьшится. Наоборот, при прибавлении щелочи число ионов OH увеличится, и соответственно уменьшится степень диссоциации воды и число ионов H . Поэтому, для щелочей типично $h < 10^{-7}$. Можно математически показать, что сумма $h + \text{oh}$ для чистой воды, определяющая ее электропроводность, имеет минимум при $h = \text{oh}$. Этим дается математическое определение нейтральной реакции водных растворов. Для упрощения Серенсен вместо h ввел отрицательное значение показателя в уравнении $h = 10^{-\text{pH}}$, т. е. водородный показатель (водородное число) pH (в Америке принято обозначение pH).

Таким образом:

для кислых растворов $\text{pH} < 7$,
 „ нейтральных „ $\text{pH} = 7$,
 „ щелочных „ $\text{pH} > 7$.

Изложенные выше соображения не дают возможности количественно определять концентрацию кислых и щелочных растворов с помощью измерения концентрации водородных ионов, так как не учтено еще различие в степени диссоциации различных растворов.

§ 4. Количественное вычисление концентрации ионов слабых электролитов по закону действующих масс

Чтобы получить количественный результат, требуется каждый раз определить постоянную диссоциации K соответствующего кислого или щелочного раствора и затем вычислить по закону действующих масс (как указано выше) соответствующее h . Тот же ход расчета пригоден и для определения концентрации ионов в растворах солей, при чем здесь вместо иона водорода приходится иметь дело с ионом металла. В табл. 2 указаны величины K для некоторых распространенных кислот и щелочей.

Таблица 2

Константы диссоциации K кислот и щелочей

Винная кислота	$1 \cdot 10^{-3}$
Молочная „	$1,35 \cdot 10^{-4}$
Уксусная „	$1,86 \cdot 10^{-5}$
Сероводород	$5,7 \cdot 10^{-8}$
Глюкоза	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Аммиак	$1,87 \cdot 10^{-5}$

Подробности о полученных при помощи констант K количественных соотношениях между h и концентрацией кислоты c (молей/л) — см.

¹ Это значение определяется из упомянутой ранее степени диссоциации с помощью уравнения $\frac{h}{g\text{H}_2\text{O}} = \alpha = 1,8 \cdot 10^{-10}$ при $\text{H}_2\text{O} = \frac{1000}{18}$ молей в 1 л H_2O .

у Михаэлиса, цит. выше. Приводим здесь лишь окончательную формулу для растворов кислот:

$$h = \sqrt{\frac{K^2}{4} + Kc} - \frac{K}{2}, \quad (2)$$

которая упрощается для слабых кислот в

$$h = \sqrt{Kc}. \quad (3)$$

Для слабых щелочей соответственно, $oh = \sqrt{Kc'}$, где c' — концентрация щелочи (молей/л).

При установлении этих формул не учтены ионы, образуемые водой. Это не допустимо в том случае, если число образуемых водой ионов соизмеримо с числом ионов, отдаваемых кислотой. Приближенные формулы для последнего случая даны у Михаэлиса. Отклонения весьма незначительны, например, для раствора около $6 \cdot 10^{-3}$ мг уксусной кислоты в 1 л воды рН получается лишь на 0,5% больше действительного, если пренебречь ионами, отдаваемыми водой.

Закон действующих масс (поскольку концентрации не слишком высоки) можно прилагать к смесям кислот с солями слабой кислоты и сильного основания и к смесям щелочей с солями сильной кислоты и слабого основания для вычисления значений h , но при этом получается сложная формула, которую можно упростить для слабых кислот.¹ Эти смеси окажутся важными в дальнейшем изложении, так как с их помощью можно получать любые желаемые значения h , применяемые на практике при измерении рН и так как, при изменении содержания в них кислоты, значение их h изменяется значительно меньше, чем у чистой кислоты. Последним свойством, „податливостью“, пользуются в практике измерения; эти смеси, к которым мы возвратимся в свое время, носят название буферных смесей, буферных растворов или, короче, буферов.²

Подробности по специальным вопросам из данной области можно найти в специальных руководствах и монографиях, упомянутых ранее.³

§ 5. Электролиты с высокой концентрацией ионов: электростатическое равновесие ионов

При всех предыдущих рассуждениях допускалось, что между молекулами и ионами существует химическое равновесие, находящее количественное выражение в законе действующих масс. Это допущение справедливо лишь до тех пор, пока можно пренебрегать действующими между ионами и уменьшающими их подвижность электростатическими силами. При сильных электролитах, в особенности, с увеличением концентрации, электростатические силы притяжения между ионами возрастают настолько значительно, что химическое равновесие между ионами и молекулами заменяется электростатическим равновесием между ионами. Существующие здесь взаимоотношения не полностью еще разъяснены теоретически, но все же Дебаю и Гюккелю

¹ См. L. Michaelis, стр. 38.

² См. графические примеры на стр. 213 и 214.

³ См. например, E. Mislowitz, стр. 26. Б. П. Никольский, Потенциометрический метод титрования, в „Совр. Физ. Хим. методах хим. анализа“. Госхимиздат (1932).

при допущении полной диссоциации удалось найти количественную зависимость между кажущейся степенью диссоциации α , числом ионов и молярной концентрацией c . При этом, даваемое ими уравнение содержит еще целый ряд новых электрохимических постоянных.¹

Между последними нужно особо отметить, так называемый коэффициент активности, который необходимо вводить при расчете концентрации водородных ионов буферных растворов (см. пример 3 на стр. 213). Мы ограничиваемся этим коротким обзором, так как на практике, при технических измерениях едва ли придется иметь дело с высокой концентрацией электролитов; кроме того, однозначное определение этим путем концентрации с помощью измерения электролитических потенциалов является невыполнимым, в виду сложности существующих соотношений в условиях не вполне диссоциированных технических растворов. Мы считаем необходимым еще раз отметить этот важный предел применимости рассматриваемого нами способа измерений.

б) Возникновение пограничных (фазовых) потенциалов

§ 6. Качественный обзор

После того, как мы ознакомились с наблюдающимися в растворах зависимостями между щелочностью или кислотностью и концентрацией ионов, в особенности — водородных, нам необходимо рассмотреть условия возникновения потенциалов при внесении определенных электродов в эти растворы. Интересующие нас три типа потенциалов, уже поименованные на стр. 199, мы объединяем под общим понятием пограничных потенциалов. Во введении уже указывалось, что на поверхности соприкосновения раствора с металлическим электродом или с другой жидкостью, отделенной от первой пористой перегородкой (диафрагмой), возникают определенные потенциалы, зависящие от природы и концентрации находящихся в обеих фазах ионов, которые могут служить во многих случаях для измерения концентрации ионов в одной из жидкостей. Возникновение этих потенциалов можно чисто качественно объяснить разницей в электрической энергии, отвечающей различной концентрации ионов обеих фаз и вызываемой неравномерным скоплением электростатических зарядов.

§ 7. Пограничные потенциалы (относительно нормального электрода)

а) Электродные потенциалы (концентрационные цепи)

Пограничный потенциал, возникающий на границе металл — раствор, так называемый электродный потенциал, как установлено опытным путем, зависит лишь от концентрации находящихся в растворе ионов металла электрода и может быть вычислен по разности между упругостью растворения металла электрода и осмотическим давлением положительных ионов раствора, которое может быть вычислено, в свою очередь, по концентрации ионов (формулировка зависимости дана Нернстом — см. дальше).

Ту же роль, что металлические ионы, могут играть и ионы водорода, определение концентрации которых особенно важно. Для получения соот-

¹ См., например, у J. Eggert, *Lehrb. der phys. Chemie*, стр. 365.

ответствующего электродного потенциала между водородом и H -ионами раствора (например, кислоты), необходимо иметь „водородный электрод“. В качестве последнего может служить пластинка платиновой жести, покрытая платиновой чернью¹ и заряженная поглощенным при атмосферном давлении водородом; находящийся в атомном состоянии водород характеризуется определенной упругостью растворения. Потенциал этого электрода зависит от давления водорода и концентрации водородных ионов в растворе. Водородный электрод, особенно в качестве „нормального водородного электрода“ при $[H^+] = 1$ (2н. H_2SO_4), приобрел весьма важное значение, так как он применяется при измерении электродных потенциалов, в качестве нормального электрода, и его потенциал (абсолютная величина которого $= +0,2808V$) при относительных измерениях приравнивается нулю. На практике, однако, почти всегда пользуются нормальным каломельным электродом, обладающим большим постоянством (абсолютный потенциал $+0,565V$).

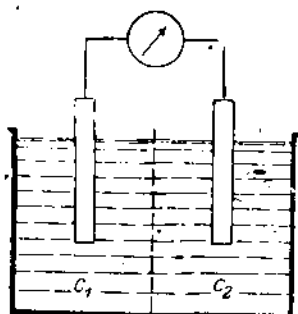


Рис. 1. Концентрационная цепь (схематически).

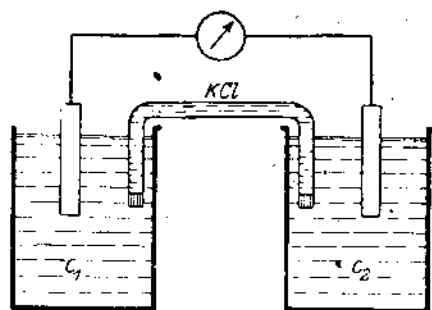


Рис. 2. Концентрационная цепь (устройство с электролитическим ключом).

Измерение электродных потенциалов практически может производиться с достаточной точностью лишь в виде разностей потенциалов относительно одного из двух упомянутых устойчивых нормальных электродов, так как даже при применении индифферентных электродов, как прокаленная Pt или Au , есть опасность искажения измеряемого потенциала вследствие поглощения электродом газов из раствора (например, O_2). Мы заранее предупреждаем об этом, в виду важности этого обстоятельства при всех практических применениях.

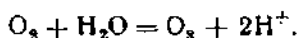
При измерении концентрации ионов металла, вместо указанных нормальных электродов, можно использовать также полуэлемент, в котором находится электрод из соответствующего металла в растворе иона того же металла известной концентрации. Служащий для сравнения полуэлемент отделен при помощи диафрагмы (см. рис. 1). Такую систему, составленную из двух полуэлементов, называют концентрационной цепью. Для снижения диффузионного потенциала на диафрагме пользуются особым приемом, состоящим в том, что между полуэлементами включается электролит, подвижности обоих ионов которого почти одинаковы. Это наблюдается, например, у KCl , диффузионный потенциал которого при концентрациях от

¹ Приготовление см. у Ostwald-Luther-Drucker, стр. 186.

1 до 100 имеет величину меньше 1 mV („электролитический ключ“). Выполнение его изображено на рис. 2.

В) Окислительно-восстановительные потенциалы

Точно также относящиеся к электродным, так называемые окислительно-восстановительные потенциалы возникают благодаря установлению равновесия между окислительными и восстановительными процессами, при которых имеет место отдача или присоединение нейтральными молекулами нейтральных же водородных атомов, либо ионная реакция, т. е. переход атомов или ионов из низшей степени валентности в высшую, или наоборот. При некоторых реакциях оба эти процесса могут протекать параллельно. В качестве примера первого случая, присоединения нейтральных атомов H, можно привести реакцию: хингидрон + H₂ = 2 гидрохинон, которая может оказаться для нас пригодной на практике; ¹ в качестве примера второго случая — реакцию: Fe⁺⁺ + H = Fe⁺ + H⁺, для третьего [комбинации обоих предыдущих] — реакцию



Величина возникающего при этом скачка потенциалов зависит в первом случае от устанавливающегося при этом парциального давления водорода, атомарно растворяющегося в индифферентном электроде (Pt). ² Во втором и третьем случае он, кроме того, зависит от концентрации ионов H. Во всех случаях электрод действует как водородный.

Таким образом, объяснение возникновения окислительно-восстановительных потенциалов связывается с возникновением потенциала на водородном электроде. К этому явлению мы вернемся при ознакомлении с количественными расчетами.

Г) Диффузионные потенциалы

Потенциал на поверхности раздела между исследуемым раствором и другой жидкостью вдоль диафрагмы (например, пористой глиняной или асбестовой стенки), так называемый диффузионный потенциал, возникает вследствие различия в подвижности и концентрации катионов и анионов, которое обуславливает, в свою очередь, различие в величине осмотических давлений. Диффузия стремится выравнять разницу осмотических давлений. При различных подвижностях ионов это выравнивание происходит с различной скоростью, вследствие чего возникают неодинаковые скопления электростатических зарядов, т. е. появляется разность потенциалов на поверхности соприкосновения. При этом необходимым условием является неодинаковость подвижностей, т. е. диффузионный потенциал не возникает в том случае, когда подвижность обоих родов ионов одинакова даже при различной концентрации. Само собой разумеется, что диффузионный потенциал сохраняет свое значение только в том случае, когда не про-

¹ Для измерения р_H прибавляют раствор хингидрона к исследуемому раствору. См. также F. Haber u. F. Russ, Z. physikal. Ch. 47. 304 (1904).

² Мы здесь придерживаемся воззрений Эйкена (A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik, стр. 512 и сл.). Других воззрений придерживается Кларк (см. об этом Mislowitz стр. 81), который принимает наличие электронного давления и обмена электронами между электродами и раствором.

исходит заметного выравнивания разности концентрации с помощью диффузии. В то время, как электродные потенциалы сохраняют свое значение в растворах, находящихся в покое, диффузионные потенциалы требуют, для сохранения своего первоначального значения, устранения диффузии растворов путем непрерывного их обновления. Последнее обстоятельство не вызывает при аналитических работах, ставящих своей задачей непрерывную регистрацию, особого затруднения, так как жидкость по необходимости должна непрерывно протекать через установку.

§ 8. Количественная зависимость между потенциалами и концентрацией ионов

Рассмотрев качественную сторону вопроса, переходим к изложению математической зависимости между потенциалами и концентрацией ионов для случаев, поддающихся расчету, так как измерение потенциалов должно ограничиваться лишь этими последними случаями; не поддающиеся же математическому расчету случаи не дают однозначных результатов измерений.

а) Электродные потенциалы

По Нернсту электрическая работа равна осмотической, но с обратным знаком, т. е.

$$\epsilon_a n F = - RT \ln \frac{P}{p}, \quad (4)$$

где ϵ_a — разность потенциалов между раствором и металлом электрода (в вольтах),

n — валентность ионов,

F — электрический заряд (96540 кулонов) на грамм-эквивалент,

R — газовая постоянная,

T — абсолютная температура,

P — упругость растворения металла,

p — осмотическое давление иона металла в растворе.

Так как $p \sim K \cdot c$, где K — постоянная диссоциации, а c — концентрация электролита, то можно написать

$$\epsilon_a = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{K} + \frac{RT}{nF} \ln c$$

или, заменяя

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{K} = - \epsilon_0,$$

$$\epsilon_a = \epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln c, \quad (5)$$

где ϵ_0 — нормальный потенциал соответствующего металла относительно раствора 1 грамм-иона металла в литре, что вытекает из последнего уравнения, при $c = 1$. (Влиянием H_2O можно пренебречь).

Разность потенциалов концентрационной цепи из двух полупроводников с концентрациями c_1 и c_2 (см. рис. 2), следовательно, будет:

$$\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}, \text{ откуда, при } 18^\circ \text{ C } \epsilon = \frac{0,058}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}. \quad (6)$$

Для водородного электрода (1 полуэлемент), концентрация водородных ионов которого отвечает p_H (по определению, данному на стр. 202; $p_H = -\lg c$), относительно нормального водородного электрода (2 полуэлемент) с $c_2 = 1$ (раствор 2 н. H_2SO_4 , согласно стр. 205) мы имеем:

Таблица 3

p_H с водородным электродом относительно нормального каломельного электрода в милливольтгах

p_H	Милливольт
0	284
2	400
4	516
6	632
8	748
10	864
12	980
14	1096

$$\epsilon_H = -0,058 p_H \text{ вольт}^1 \quad (7)$$

Относительно чаще всего применяемого нормального каломельного электрода² с $\epsilon_0 = 0,284$ (см. стр. 205), нормальный водородный электрод, находящийся в растворе, дает разность потенциалов

$$\epsilon_K = 0,284 + 0,058 p_H \text{ вольт.} \quad (8)$$

По этой формуле может быть вычислена таблица 3 значений p_H и ϵ .

β) Окислительно-восстановительные потенциалы

Здесь мы дадим общее уравнение в применении к упомянутым ранее хингидронному и сурьмяному электродам, отсылая за дальнейшими примерами (марганцовый электрод и различные окислительно-восстановительные процессы) к соответствующей главе книги Эйкена,³ откуда взяты также сопоставленные в табл. 5 потенциалы „перезаряда ионов“ (случай 2 из § 7) и „прочих окислительных процессов“ (случай 3, § 7, β).

Если в восстановленном состоянии мы имеем дело с молекулами A и $B \dots$, концентрации которых $c_1, c_2 \dots$ и молекулярные коэффициенты $n_1, n_2 \dots$, при окислении же из них возникают молекулы $A', B' \dots$ с соответствующими значениями $c_1', c_2' \dots, n_1', n_2' \dots$ и если при этом освобождается x зарядов ионов, при чем каждому из них отвечает $F = 96540$ кулонов, то имеет место следующее уравнение реакции:

$$n_1 A + n_2 B + \dots + xF = n_1'' A' + n_2'' B' + \dots \quad (9)$$

Прилагая закон действующих масс, получаем:

$$\frac{c_1^{n_1'} \cdot c_2^{n_2'}}{c_1^{n_1} + c_2^{n_2}} = K \quad (10)$$

¹ Формула действительна при атмосферном давлении; ϵ пропорционально $\lg \frac{\sqrt{P}}{H^+}$, поэтому мало меняется при изменении P ; колебаниями атмосферного давления поэтому можно пренебречь.

² Подробнее см. стр. 220.

³ Lehrb. d. chem. Physik, стр. 522 и сл.

В соответствии с формулой для электродного потенциала (уравнение 5 на стр. 207), для разности потенциалов ϵ_0 между Pt-электродом и раствором получается

$$\epsilon_a = \epsilon_0 + \frac{RT}{xF} \ln K,$$

причем ϵ_0 опять означает нормальный потенциал при концентрации водородных ионов в растворе = 1.

Прилагая вышеприведенные уравнения (9) и (10) к хингидронному электроду, где растворенный хингидрон распадается на эквивалентные количества хинона и гидрохинона ($x = 2$), получаем:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ - 2\text{F} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2 \\ \text{хинон} \qquad \qquad \qquad \text{гидрохинон} \end{array}$$

$$\epsilon_a = \epsilon_0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}^2}{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2}, \text{ а при } \frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2} = 1$$

$$\epsilon_a + \epsilon_0 = 0,058 \lg \text{H}^+ \text{ (вольт),} \quad (11)$$

где $\epsilon_0 = 0,985$.

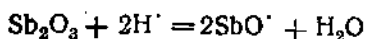
При измерении, вместо ϵ_a , получается разность потенциалов ϵ_k относительно нормального каломельного электрода, что дает:

$$\epsilon_k = 0,565 - \epsilon_a \text{ (вольт)}$$

и, окончательно,

$$\epsilon_k = 0,058 p_{\text{H}} - 0,420 \text{ (вольт)} \quad (12)$$

Соответствующее уравнение реакции для сурьмяного электрода¹ (сурьмяная палочка с Sb_2O_3) гласит:



Пользуясь н. каломельным электродом в качестве контрольного при измерении p_{H} сурьмяным электродом, получают приведенную в табл. 4 зависимость между измеренным числом милливольт и p_{H} раствора.

Таблица 4
 p_{H} , определенное сурьмяным электродом относительно $\frac{n}{1}$ каломельного электрода в милливольт

p_{H}	Милливольт	
	По Кольтгофу	По Жукову ²
1,05	89	65
3	190	168
4	236	221
5	282	273
6	327	325
7	374	378
8,24	457	444
9,36	512	508
11,3	616	604
12,25	660	665
13,2	741	704

В табл. 5 приведено еще несколько примеров окислительных и восстановительных потенциалов, измеряя которые можно проследить течение соответствующих процессов.

¹ J. M. Kolthoff and B. D. Hartong, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 44 (1925). техн. выполнение, см. стр. 220.

² И. И. Жуков и Г. П. Авсеевич. Журн. физ. хим. т. I, вып. I, (1929); Журн. общей химии т. II, 407 (1932); Z. Elektrochem. 35, 349 (1929).

Таблица 5

Окислительные и восстановительные потенциалы (в вольтах) ¹

Перезаряд ионов		Другие окисления	
	ВОЛЬТ		ВОЛЬТ
$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$	+ 0,167	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}/\text{NO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 0,95
$\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{++++}$	+ 0,20	$\text{Cr}^{+++} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+$	+ 1,3
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	+ 0,44	$\text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 1,35
$\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$	+ 0,75	$\text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}/\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 1,44
$\text{Hg}_2^{++}/2\text{Hg}^{++}$	+ 0,914	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}/\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 1,44
$\text{Ti}^+/ \text{Ti}^{+++}$	+ 1,21	$\text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ 1,52
$\text{Pb}^{++}/\text{Pb}^{++++}$	+ 1,8	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	+ 1,90

γ) Диффузионные потенциалы (относительно стандартного раствора)

Разность потенциалов, возникающих на проводящей поверхности соприкосновения (диафрагма) двух различных растворов или электролитов различной концентрации, легко поддается вычислению в том случае, когда взаимная диффузия устраняется непрерывным возобновлением обоих растворов и оба электролита — однородны. В этом случае возможно однозначное непрерывное определение одной (переменной) концентрации одного раствора помощью измерения разности потенциалов относительно второго (постоянного) раствора.

Основываясь на схеме, представленной на рис. 1 и 2, получается для равновалентных ионов валентности n по Нернсту

$$\varepsilon = \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2},$$

где u и v — скорости переноса катиона и, соответственно, аниона.

Отсюда получается:

$$\varepsilon = \frac{u-v}{u+v} \cdot 0,058 \lg \frac{c_1}{c_2} \text{ вольт (при } 18^\circ \text{ C)} \quad (13)$$

Из уравнения можно видеть, что лишь при больших различиях в скоростях переноса u и v можно ожидать заметных разностей потенциалов. В табл. 6 (на стр. 211) приведены примеры u и v , которые показывают, что заметные разности $u-v$ получаются лишь относительно Н и ОН. При отношении концентраций $c_1:c_2 = 1:10$ получаются, например, согласно уравнению (13) следующие диффузионные потенциалы для значений, данных в табл. 6

$$\begin{aligned} \text{HCl } \varepsilon &= +37,8 \text{ mV}; & \text{KCl } \varepsilon &= -0,4 \text{ mV}; \\ \text{NaOH } \varepsilon &= -34,6 \text{ „}; & \text{NH}_4\text{Cl } \varepsilon &= -0,7 \text{ „}. \end{aligned}$$

Этот способ измерений пригоден поэтому лишь для Н и ОН. Если же один раствор содержит один электролит, другой — другой электролит (т. е.

¹ Ugl. Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten. 2. Ergb. herausg. von C. Drucker, Berlin (1929), стр. 211 и сл. (Abh. Bunsenges. № 19).

мы имеем c_1, n_1, v_1 и c_2, n_2, v_2) расчет¹ приводит к сложным трансцендентным уравнениям, дающим лишь при $c_1 = c_2$, т. е. при одинаковых молярных концентрациях, простое решение

$$\varepsilon = \frac{0,058}{n} \lg \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1} \text{ вольт.} \quad (14)$$

При этом предполагается опять одинаковая валентность n ионов.

Таблица 6
Скорость переноса некоторых ионов

Ион	u	Ион	v
H	318	OH	174
Li	33,4	Cl	65,4
Na	43,4	Br	67
K	64,7	CH ₃ COOH	35
NH ₄	64	Масляная кислота	31
$\frac{1}{2}$ Cu	46	ClO ₂	64
$\frac{1}{2}$ Mg	45	NO ₂	61,8
Ag	54	IO ₃	48

Общий случай, отвечающий одинаковой валентности и большему числу растворенных электролитов, исследовал Гендерсон,² но мы этого случая здесь рассматривать не будем, к тому же полученные Гендерсоном величины не совпадают с данными Планка, приведенными нами ранее. Последний случай имеет практическое значение при контроле избытка кислоты или щелочи в соляных растворах во время нейтрализации. Для примера произведем следующий расчет. Из вышеприведенного уравнения, для одинаковых концентраций HCl и NaCl или NaOH и NaCl $\varepsilon = +31,4 \text{ mV}$ или соответственно, $-17,3 \text{ mV}$, т. е. разность в $48,7 \text{ mV}$, если составить диффузионный элемент из HCl и NaOH относительно NaCl той же концентрации.

Здесь следует указать на особое положение KCl относительно диффузионных потенциалов ионов. Подвижности обоих ионов, как видно из таблицы 6, равны $64,7$ и $65,4 \text{ mV}$, т. е. почти одинаковы. На этом факте основывается применение раствора KCl для устранения диффузионных разностей потенциалов между полуэлементами (контрольный и испытуемый электроды как изображено на рис. 2), о чем уже упоминалось на стр. 206. Данное там значение $\varepsilon < 1 \text{ mV}$ для $c_1 : c_2 = 1 : 100$ вычислено по уравнению 14).

9. Изменение потенциала некоторых характерных растворов в зависимости от концентрации (графические примеры)

Для решения вопроса о пригодности измерения потенциалов для технических целей следует рассмотреть несколько наиболее характерных из огромного числа возможных случаев. Наиболее наглядно это можно

¹ По М. Planck, Ann. Phys. 40, 561 (1890).

² P. Henderson, Z. physical. Ch. 58, 118 (1908); 63, 325 (1908).

сделать, представив графически изменение потенциала в зависимости от концентрации. Ниже мы приводим следующие примеры, которые являются типичными для многих технических применений, как по величине измеряемой разности потенциалов, так и по форме потенциальных кривых. Так как при исследовании определенной комбинацией электродов часто возникают одновременно различные потенциалы, то важно знать, насколько может быть искажен (паразитным мешающим) измеряемый основной потенциал. Для ознакомления с этими помехами приводится несколько относящихся сюда примеров. Так как возникающие одновременно потенциалы влияют друг на друга, и закон этого взаимодействия еще не установлен в общем виде, то следует рассматривать приводимые в последних примерах количественные соотношения, как сугубо ориентировочные.

Прежде всего, мы рассмотрим следующие примеры электродных потенциалов:

- 1) Изменение потенциала в зависимости от молярной концентрации одновалентной чистой сильной кислоты (соляной), измеренное водородным электродом относительно 0,1 н. каломельного электрода.
- 2) То же для чистой слабой кислоты (укусной).
- 3) То же для буферного раствора из равных частей уксусной кислоты и уксуснокислого натрия.
- 4) Изменение потенциала в зависимости от добавляемого к определенным буферным растворам (уксусная кислота + уксуснокислый натрий в четырех различных пропорциях) количества молей сильной кислоты (соляной).

Для этих примеров получаются следующие решения:

Пример 1. Так как концентрация водородных ионов h разбавленной сильной кислоты приблизительно пропорциональна концентрации кислоты c , то, согласно ур-ию 8 на стр. 208 при $p_H = \lg c$, выведенному для $\frac{n}{1}$ каломельного электрода, для 0,1 н. каломельного электрода получается разность потенциалов (mV):

$$\varepsilon = 337 - 58 \lg c,$$

что изображается в логарифмических координатах прямой I на рис. 3.

Пример 2. Согласно стр. 203 для данного случая слабой кислоты применимо уравнение 3:

$$h = \sqrt{K \cdot c}$$

откуда аналогично, но при $p_H = \frac{1}{2} (\lg K + \lg c)$, получаем

$$\varepsilon = \frac{58}{2} (\lg K + \lg c) + 337.$$

При

$$K = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ для уксусной кислоты } ^1$$

получаем

$$\varepsilon = 474 - 29 \lg c$$

¹ См. Mislowitzer, стр. 21.

и соответствующую прямую II в логарифмических координатах рис. 3. Чувствительность измерения потенциала, таким образом, меньше у слабой кислоты, чем у сильной (см. прямую I).

Пример 3. Для случая с буферным раствором приложимы выводы, представленные в § 5, т. е. химическое равновесие должно быть исправлено экспериментально определенным показателем активности a , величина которого, например, для уксуснокислого натрия в 0,1 н. и 0,01 растворах равна, соответственно, 0,79 и 0,87.

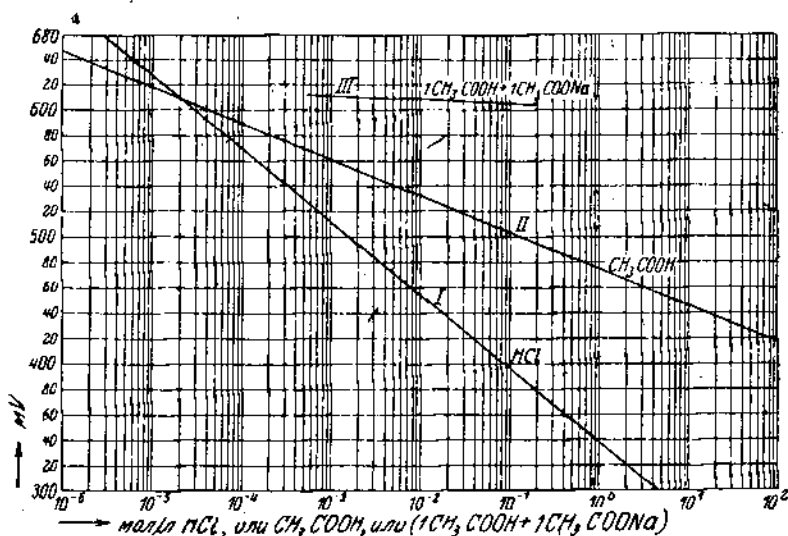


Рис. 3. Электродные потенциалы HCl, CH₃COOH и буферного раствора.

Таким образом, для смеси a молей слабой кислоты и b молей ее щелочной соли приложимо уравнение ¹:

$$h = K \frac{[\text{кислота}]}{a[\text{соль}]} = \frac{Ka}{ab}, \quad (15)$$

где K — константа диссоциации кислоты.

Отсюда, для смеси равных частей уксусной кислоты и уксуснокислого натрия ($a:b=1$), после вышеприведенного преобразования, получаем:

$$\varepsilon = 337 - 58 \lg \frac{1,86 \cdot 10^{-5}}{a}$$

и соответствующую кривую III на рис. 3. Так как a мало изменяется при разбавлении, а $a:b$ остается постоянным, то ε мало изменяется с разбавлением, в противоположность двум первым примерам.

Пример 4. Здесь взаимоотношения несколько сложнее, так как водородные ионы сильной кислоты превращаются в слабую кислоту,

¹ См. Mislowitz, стр. 22.

соединяясь с ионами уксусной кислоты почти полностью диссоциированной соли. Поэтому, при прибавлении небольших количеств кислоты в буферный раствор, концентрация водородных ионов увеличивается очень незначительно (буферное действие), гораздо меньше, чем при прибавлении того же количества молей кислоты к чистой воде. Если в настоящем примере имеем a молей уксусной кислоты, b молей уксуснокислого натрия и c молей соляной кислоты, то, для $c < b$ имеет место уравнение, аналогичное уравнению (15)

$$H_{c < b} = \frac{K(\text{кислота})}{a(\text{соль})} = K \frac{a + c}{a(b - c)}, \quad (16)$$

причем можно положить $a = 1$. Если $c = b$, то уравнение 16 теряет смысл; вместо него приложимо уравнение, аналогичное ур-ию 3, т. к. $a + c = a + b$ можно рассматривать, как слабую кислоту,

$$H_{c=b} = \sqrt{K(a + b)} \quad (17)$$

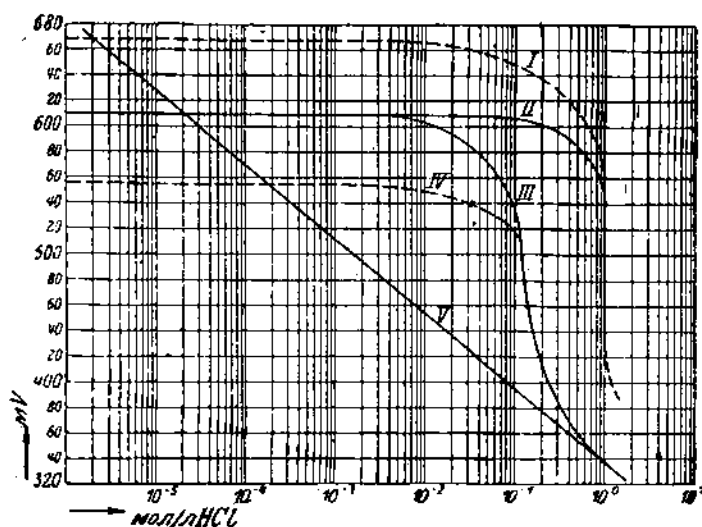


Рис. 4. Пример буферного действия (уксусная кислота + уксуснокислый натрий).

Если $c > b$, то в уравнение входит еще член $(c - b)$, соответствующий добавочным водородным ионам из избыточных молекул соляной кислоты, т. е.

$$H_{c > b} = \sqrt{K(a + b)} + (c - b) \quad (18)$$

По формулам 16—18 вычислены три уравнения разностей потенциалов относительно 0,1 н. каломельного электрода, аналогично первым примерам, и изображены в виде кривых I—IV на рис. 4 для четырех пропорций смеси уксусная кислота — уксуснокислый натрий ($a : b$), в зависимости от концентрации HCl (c). Для сравнения с водным раствором соляной кислоты там

¹ См. Mislowitz, стр. 27.

же вычерчена кривая I из рис. 3 и обозначена через V. Из формы кривых можно видеть, что потенциал, при прибавлении незначительного количества кислоты к определенной буферной смеси, долгое время остается почти постоянным и затем при дальнейшем прибавлении кислоты круто падает. Высота потенциала в первой области (малое прибавление кислоты) зависит от отношения кислота/соль в буферном растворе, в последней области, наоборот, при том же содержании соли, не зависит от этого соотношения. Область действия буферного раствора расширяется при повышении содержания соли (ср. кривую II и III).

В качестве примеров диффузионных потенциалов приведем следующие:

- 5) Изменение диффузионного потенциала раствора соли (NaCl) переменной концентрации относительно граничащего с ним раствора той же соли, но постоянной концентрации (0,4 н. NaCl), в зависимости от молярной концентрации первого раствора.
- 6) То же для раствора соляной кислоты (HCl) переменной концентрации относительно раствора той же кислоты, но постоянной концентрации (0,1 н. раствор).

Оба следующих примера служат для решения вопроса о влиянии паразитного потенциала, возникающего при применении электролитического ключа.

- 7) Изменение диффузионного потенциала раствора кислоты (HCl) переменной концентрации относительно (0,1 н.) раствора HCl в зависимости от молярной концентрации раствора кислоты.
- 8) Изменение диффузионного потенциала раствора кислоты (HCl) или щелочи (KOH) в чистом виде или с определенным содержанием KCl $\left(0; 1; 5 \frac{\text{мол KCl}}{\text{литр}}\right)$ относительно (0,1 н.) раствора KCl в зависимости от прибавления переменного количества молей щелочи (KOH) или кислоты (HCl).

Пример 5. Для двух растворов того же электролита, но разных концентраций, имеет силу простая формула 13 (стр. 210):

$$\varepsilon = 58 \frac{u-v}{u+v} \lg \frac{c_1}{c_2} \text{ мВ}$$

которая дает, для настоящего случая, $\varepsilon = -11,7 \lg 2,5 \cdot c$, откуда получается в логарифмических координатах прямая, изображенная на рис. 5. Как и следовало ожидать, на основании таблицы 6, чувствительность здесь значительно меньше, чем при ионах H (ср. для этого со следующим примером для HCl). Например, насыщенный раствор NaCl с $c = 6,1$ молей относительно 0,4 н. раствора NaCl дает разность потенциалов $b + 13,8 \text{ мВ}$, а тот же раствор, но разбавленный в десять раз ($c = 0,6$), $+ 2 \text{ мВ}$.

Пример 6. В соответствии с расчетом примера 5, из (13) следует, что $\varepsilon = 38,25 \lg \frac{0,1}{c} \text{ мВ}$, что дает прямую на рис. 6. Для разбавления 1:10 здесь получается увеличение потенциала на 37,5 мВ (против 11,8 мВ при NaCl). При этом расчете не учтены ионы H и OH, имеющие источником воду, и коэффициент активности принят = 1.

Для следующих примеров формула 13 оказывается уже недостаточной, так как по обе стороны диафрагмы находятся электролиты с разнородными

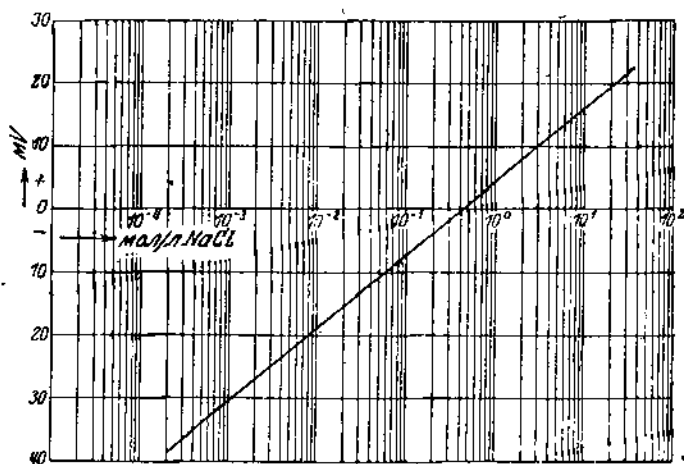


Рис. 5. Диффузионные потенциалы между растворами NaCl различных концентраций.

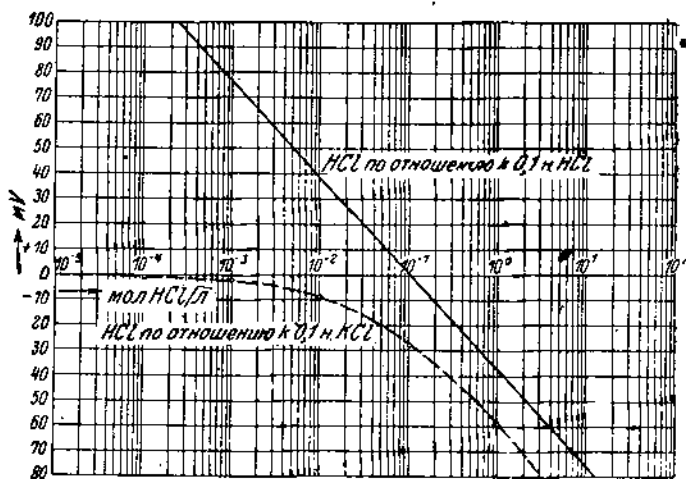


Рис. 6. Диффузионные потенциалы между растворами HCl и HCl или KCl.

ионами. Для вычисления диффузионных потенциалов приходится применять более общую формулу. Мы останавливаемся на формуле, выведенной Гендерсоном¹ (из основной формулы Нернста):

$$\varepsilon = 0,2 T \frac{(U_I - V_I) - (U_{II} - V_{II})}{(U_I' + V_I') - (U_{II}' + V_{II}')} \lg \frac{U_I' + V_I'}{U_{II}' + V_{II}'} \text{ mV}, \quad (19)$$

¹ G. Henderson, Z. physikal. Ch. 59, 118 (1907); 63, 325 (1908).

где T — абсолютная температура,

$$U_1 = u_1 c_1 + u_2 c_2 + \dots; V_1 = v_1 \bar{c}_1 + v_2 \bar{c}_2 + \dots;$$

$$U'_1 = u_1 \omega_1 c_1 + u_2 \omega_2 c_2 + \dots; V'_1 = v_1 \bar{\omega}_1 \bar{c}_1 + v_2 \bar{\omega}_2 \bar{c}_2 + \dots;$$

c и $\bar{c}$ — концентрации, u и v — подвижности, ω и $\bar{\omega}$ — валентности положительных или отрицательных ионов, I и II — обозначения обоих растворов.

По этой формуле произведен расчет обоих примеров.

Пример 7. При 20° С, по формуле 19, получаем:

$$\epsilon = 58 \frac{-0,07 - 252,6 c}{13 - 383,4 c} \lg \frac{0,0339}{c} \text{ мВ},$$

что дает пунктирную кривую на рис. 6. По кривой видно, что для концентраций ниже 0,1 н. диффузионный потенциал относительно 0,1 KCl, являющегося крайним случаем потенциала, возникающего относительно электролитического ключа, принимает исчезающе-малые значения: выше 0,1 HCl он увеличивается и достигает значений, которые должны вноситься в расчеты, как поправка.

Пример 8. Здесь переменный раствор (HCl + KCl) или (KOH + KCl) следует рассматривать в качестве раствора II, постоянный раствор KCl — в качестве раствора I, фигурирующих в формуле 19; поэтому получаем

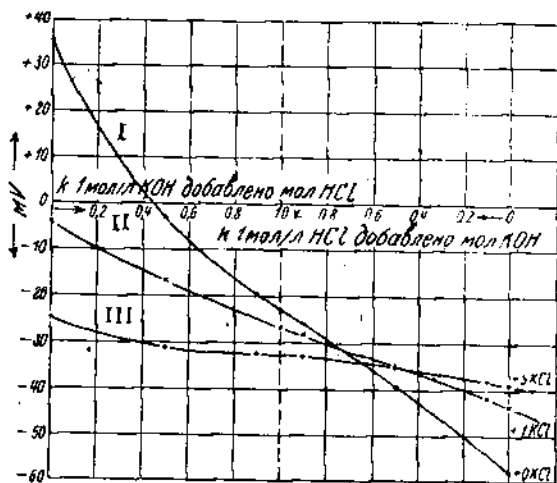


Рис. 7. Диффузионные потенциалы при нейтрализации HCl и KOH.

$$\epsilon = 58 \frac{-0,07 - (252,6 [\text{HCl}] - 109,3 [\text{KOH}])}{13 - (383,4 [\text{HCl}] + 288,7 [\text{KOH}])} \cdot \lg \frac{13}{383,4 [\text{HCl}] + 288,7 [\text{KOH}]} \text{ мВ}$$

при допущении полной диссоциации HCl или KOH и высокой концентрации титрованного раствора. На рис. 7. изображено изменение потенциала для обоих случаев, слева — при прибавлении HCl к 1 моль/л KOH, справа — при прибавлении KOH к 1 моль/л HCl для трех растворов: HCl или KOH в чистом виде (кривая I), с 1 или 5 моль/л KCl (кривая II или III). Увеличение содержания KCl влечет за собой заметное уменьшение чувствительности измерений.

На основе этих типичных случаев легче подобрать установку, соответствующую данному практическому случаю определения концентрации путем

измерения потенциалов и решить, можно ли вообще ожидать успеха от такого измерения. Окончательное заключение возможно лишь после серии опытов со стандартными растворами.

б) Способы измерений

§ 10. Общие указания

Количественно-правильное измерение электролитических потенциалов возможно только в том случае, если они не изменяются вследствие включения в цепь электроизмерительной установки. Это изменение может происходить либо вследствие изменения поверхности электродов (поляризации), либо вследствие падения потенциала при отдаче тока во время измерения. Поэтому следует избегать прохождения в цепи тока заметной величины. Вследствие этого измерение напряжения обычно производится либо эле-

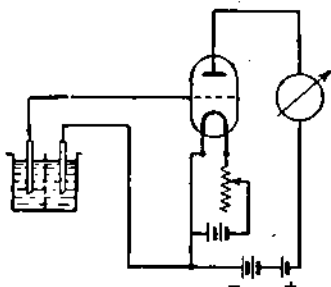


Рис. 8. Принципиальная измерительная схема для определения электролитических потенциалов с помощью электронных ламп.

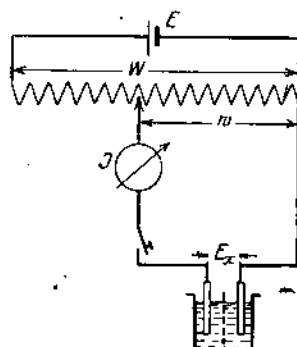


Рис. 9. Измерение потенциалов компенсационным методом по Поггендорфу.

ктростатическим путем помощью электрометра, либо помощью измерения анодного тока катодной лампы, между сеткой и нитью канала которой включено измеряемое напряжение (см. принципиальную схему, рис. 8), либо потенциометрически, по компенсационной схеме, при которой искомое напряжение компенсируется включаемым встречным переменным вспомогательным напряжением (аккумуляторы, сухая батарея) таким образом, что ток прекращается в цепи электродов; отсутствие тока устанавливается помощью нуль-инструмента (гальванометра или капиллярного электрометра). Принципиальная схема наиболее применительной компенсационной установки (по Поггендорфу) изображена на рис. 9. ¹ По этой схеме искомое напряжение определяется из выражения $E_x = E \frac{w}{W}$ при отсутствии тока в J или по специально рассчитанным таблицам. При известной тщательности в подборе w можно избежать прохождения всякого искажающего измерение E_x тока в измеряемой цепи. По этой схеме возможны лишь пе-

¹ О компенсационных схемах см. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, Лейпциг, стр. 519 и 588 (1930).

риодические отсчеты, так как в схему включены сопротивления с мелкими подразделениями. Если хотят избежать связанных с последним обстоятельством неудобств, то рекомендуется применять компенсационную схему по Линдек-Роте,¹ схематически изображенную на рис. 10. Измеряемый потенциал включается последовательно с нуль-инструментом g и параллельно постоянному точному сопротивлению r , например 1Ω , включенному, в свою очередь, последовательно с аккумулятором A , регулировочным сопротивлением R и гальванометром (миллиамперметром MA). Вместо напряжения здесь измеряется сила тока. Если I сила тока при отсутствии отклонения в G , то искомое напряжение $E = I \cdot r$ в mV при условии, что I измеряется в mA , а r в омах. Точность измерений по способу Погендорфа сравнима с точностью подгонки магазинов сопротивлений (менее $0,1\%$), по Линдек-Роте до $0,005 mV$ ² и ниже. Таким образом, чувствительность значительно выше, чем требуется для измерения электролитических потенциалов. Как уже было указано, в некоторых случаях оказывается целесообразнее измерять разность потенциалов не электростатическим путем, а электродинамическим (измерение силы тока) при условии, что расход тока настолько мал, что электроды не изменяются вследствие поляризации и не происходит падения напряжения внутри электролитического элемента. Так как получающаяся при этом ошибка ΔE_x определяется по формуле $\Delta E_x = i\omega$ где i — сила тока, который берется от элемента, а ω — внутреннее его сопротивление, которое всегда поддается определению, то имеется возможность поддерживать ΔE_x возможно малым.

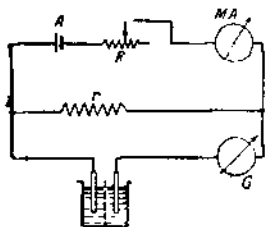


Рис. 10. Измерение потенциалов компенсационным методом по Линдек-Роте.

Необходимо установить каждый раз экспериментальным путем, изменяются ли электроды, когда мы берем определенный слабый ток. По Кренерту³ без всякого опасения можно измерять потенциалы путем измерения силы тока, при диффузионных цепях, так как разность потенциалов возникает не на металлических поверхностях, а на поверхности соприкосновения двух жидкостей. Внешнее сопротивление схемы (измерительный прибор и добавочное сопротивление) должно быть, при этом, не меньше 20000 ом . При этом, при применении чувствительных технических приборов (например, милливольтметров) можно получить, даже при регистрации, достаточную точность измерений; получающееся при этом незначительное падение потенциала может быть учтено при градуировке. Гальванометрический способ измерений применяется в технике при работе с сурьмяными электродами, причем не наблюдается искажения значения потенциала.⁴ Подробности о применяемых в лабораторной обстановке для описанных схем приборах (электрометрах, компенсационных приборах) см.

¹ Lindeck-Rothe, Z. Instr. 19, 249 (1899); 20, 293 (1900).

² При этом предполагается пользование гальванометром на ленточном подвесе. Для наших целей вполне достаточен менее чувствительный и более дешевый прибор на кернах.

³ J. Krönert, неопублик. работа.

⁴ H. Seiferheld und H. Grenacher, неопублик. работа.

в упомянутых ранее сочинениях и в проспектах фирм. Измерительные приборы, применяемые для непрерывной регистрации на производстве, подробнее описываются далее в связи с применяемыми в технике электродами и элементами.

а) Применяемые в технике электроды и ячейки

§ 11. Нормальные электроды и их присоединение к испытуемой жидкости

При непрерывном измерении потенциалов на производстве требуется еще более тщательное выполнение электродов и ячеек, чем при обычных лабораторных измерениях. К этому присоединяется еще требование достаточно быстрого возобновления исследуемой жидкости, а также устранения диффузии последней в нормальный полуэлемент. В качестве последнего настолько прочно укоренился и оправдал себя каломельный электрод с насыщенным раствором KCl, что едва ли может идти речь о замене его другим. Устройство его видно на рис. 11, где изображено его техническое оформление с сурьмяным электродом для непрерывной работы в трубопроводах, каналах или открытых цистернах. С нормальным эле-

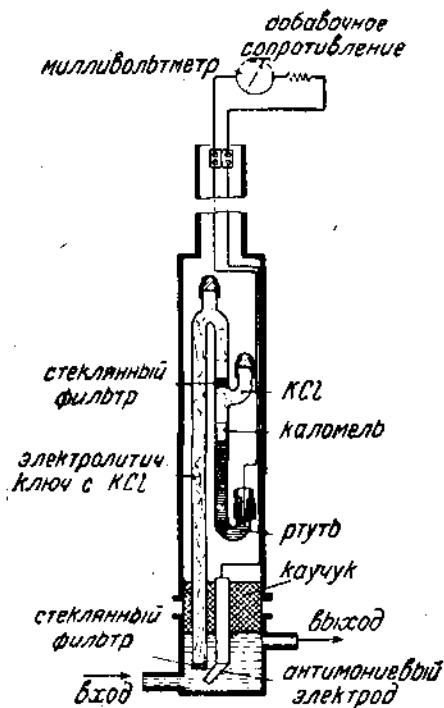


Рис. 11. Каломельный вспомогательный электрод и сурьмяной электрод (технический образец).

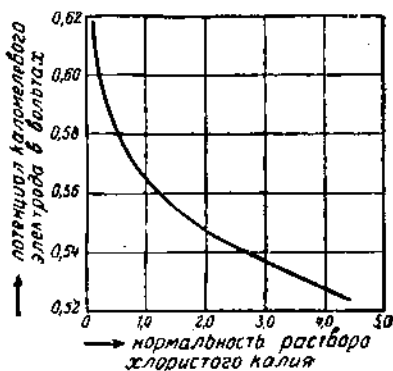


Рис. 12. Потенциал каломельного электрода в зависимости от концентрации KCl.

кродом непосредственно соединен „электролитический ключ“ из насыщенного раствора KCl, ¹ снабженный с обеих сторон стеклянными фильтрами Шотта или пробками из фильтровальной бумаги или асбеста. Потенциал

¹ Ср. § 7. Для затруднения диффузии применяется также смесь этого раствора с агар-агаром, т. е. „агаровый ключ“ по Михаэлису (L. Michaelis). Другое выполнение, см. F. L. Hahn, Z. angew. Ch. 40, 350 (1927).

такого электрода месяцами остается постоянным и в случае изменения его может быть снова приведен к прежней величине добавлением некоторого количества кристаллов KCl. Потенциал каломельного электрода зависит от концентрации раствора и увеличивается с повышением температуры.¹ На рис. 12 изображена зависимость от концентрации KCl при 25° (по Мисловицеру).

§ 12. Установки для электродных потенциалов: водородные электроды, металлические электроды

Для наших целей, непрерывного измерения p_H в исследуемом растворе, применяются: а) простой водородный электрод т. е. платиновая жезь, электролитически покрытая чернью и насыщенная водородом, который непрерывно омывается H_2 , добываемым проще всего из стального баллона.² Наряду с простым электродом Гильдебранда (см. рис. 13), который при продолжительном употреблении легко отравляется газами из раствора,³ наилучшим оказывается диффузионный электрод Шмида (Schmid) (см. рис. 14), в особенности в тех случаях, когда измерение



Рис. 13. Водородный электрод Гильдебранда.

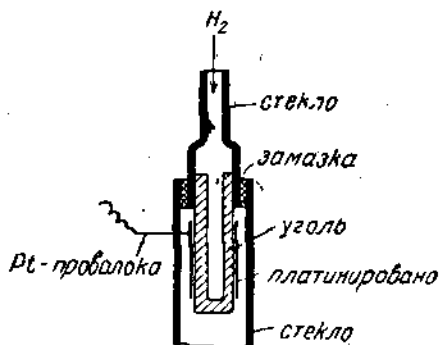


Рис. 14. Диффузионный водородный электрод Шмида.

производят гальванометрически (милливольтметром), так как он, благодаря большой поверхности, допускает нагрузку током.

Но водородные электроды приходится применять с осторожностью в тех случаях, когда исследуемый раствор содержит вещества, восстанавливаемые H_2 при давлении в 1 атм., например, высшие окислы металлов (окисные соединения меди и железа) или некоторые органические соединения. Медленная установка потенциала и зависимость его величины от парциального давления других газов в растворе также ограничивают его применимость для непрерывной регистрации.

¹ См. Mislowitz, стр. 187.

² Водородный электрод с неподвижной атмосферой H_2 не пригоден для целей непрерывного измерения, так как потенциал устанавливается очень медленно и изменяется во времени.

³ Например, Cl, Br, H_2S и др. (см. Mislowitz, стр. 252).

б) Металлические электроды. В качестве электрода применяют просто, хорошо очищенный стержень из чистого металла, концентрацию ионов которого в растворе желательно измерять непрерывно. Насколько нам известно, металлические электроды редко применяются на практике, так как надобность в непрерывном определении ионов металла ощущается разве только в металлургии.

§ 13. Установки для окислительно-восстановительных потенциалов

а) Хингидронный электрод. Он изготавливается самым простым способом: в исследуемый раствор погружается прокаленная Pt или Au проволока, и в нем растворяется небольшое количество хингидрона. Возникающее при этом давление водорода (согласно теории) не достигает 10^{-24} атм., чем обуславливается значительная скорость установки истинного потенциала и значительно меньшее восстановительное действие (не требуется особого пространства для газа). Благодаря этому можно производить правильные измерения также в растворах, восстанавливающихся при 1 атм. давления водорода; кроме того, эти электроды значительно меньше поддаются отравлению. Наоборот, в растворах, реагирующих с хингидроном, и в щелочных, при которых идет окисление гидрохинона, возможны грубые ошибки вследствие сдвига положения равновесия между хиноном и гидрохиноном. Правильное измерение возможно лишь при щелочности, не превышающей $p_H = 8-9$ в „забуференных“ и содержащих O_2 растворах. При содержании солей, превышающих определенный предел, также возникают ошибки вследствие сдвига растворимости обоих компонентов хингидрона.¹

Существенным недостатком хингидронного электрода² нужно считать необходимость непрерывного прибавления к протекающему электролиту хингидрона. Это обстоятельство сильно удорожает применение хингидронного электрода для наших целей, за исключением градуировки, но, по данным фирмы Лидс и Норсруп, этот способ применяется в Америке в соединении с их регистрирующим потенциометром. Техническая установка с комбинацией хингидронный электрод, раствор с переменным p_H — хингидронный электрод, раствор с постоянным $p_H = 2,03$, схематически изображена на рис. 24. При этой комбинации $p_H = 2,03, - \frac{E_1}{58}$, при $18^\circ C$, если E_1 — измеренная разность потенциалов в mV. В качестве технической установки с хингидроном необходимо упомянуть еще ацидиметр Тренеля, изготавливаемый фирмой Сименс и Гальске, выполненный в виде сжимающего для погружения электрода с диафрагмой. Ацидиметр не предназначен для непрерывных измерений и не свободен от возникновения диффузионных потенциалов на диафрагме. Он применяется для периодического контроля работы фильтров на водопроводных станциях.

¹ Например, при 2,0% NaCl - 5,8 mV, при 4,0% - 12,5 mV ошибки, что соответствует ошибке в 0,1 и 0,2 p_H .

² Хингидронный электрод можно применять также в качестве нормального со стандартным ацетатным буфером по Михаэлису (Mischaelis), см. Мисловицер (Mislowitz) стр. 219.

б) Сурьмяный электрод: Несмотря, на то, что пригодность электрода, изготовляемого из литого и окисленного с поверхности стержня сурьмы до сих пор оспаривается, в литературе все чаще появляются благоприятные отзывы¹ из практики. В особенности подчеркивается быстрота установки потенциала, применимость в широких пределах p_H (от 2 до 12) и отсутствие необходимости в добавках. Согласно исследованиям Жукова и Авсеевича,² прибавление к раствору Sb_2O_3 не вызывает ускорения установки потенциала. Эти авторы приписывают хорошие результаты своей работы разработанному ими способу изготовления сурьмяного электрода; они электролитически покрывают платиновую проволоку сурьмой из 25% раствора $SbCl_3$ в ацетоне.

Одно из технических выполнений³ уже приводилось на рис. 11. Здесь возможна регистрация указанным ранее простым способом при помощи милливольтметра с большим добавочным сопротивлением порядка 10 000 — 20 000 ом, если довольствоваться точностью в несколько десятых p_H . В случае необходимости можно учитывать и зависимость от температуры ($10^\circ C$ соответствует около 1 p_H).

§ 14. Установки для диффузионных потенциалов

До настоящего времени известен лишь один применяемый в технике метод для непрерывного определения концентрации водородных ионов, причем метод еще находится в первоначальной стадии развития, хотя он сразу же доказал свою пригодность. Метод этот (рис. 15) был предложен в 1925 г.

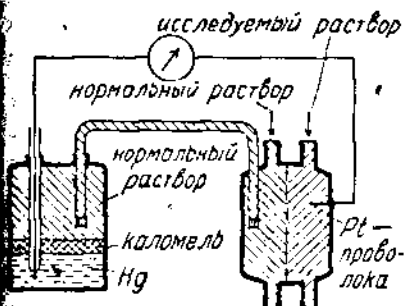


Рис. 15. Диффузионный элемент со вспомогательным электродом.

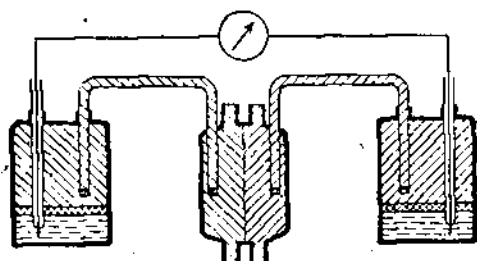


Рис. 16. Диффузионный элемент с двумя вспомогательными электродами.

Кренертом и применялся на производстве для регистрации кислотности и щелочности в растворах сернокислого аммония.⁴

¹ См., например, Mislowitzer, стр. 231 и A. L. Holven, *Experim. Applicat. of autom. pH-recorders to Sugar-Refinery Alkalinity Control*: Ind. Eng. Chem. 965 (1929).

² И. И. Жуков и Т. П. Авсеевич, *Журн. физ. химии*, т. II, 407 (1932), *Z. Elektrochem.* 35, 349 (1929). Н. Seiferheld и Н. Grenacher, цит. выше (применение в воде для питания паровых котлов и в сточной).

³ По Seiferheld и Grenacher, цит. выше.

⁴ На рис. 17 (см. стр. 224) изображено техническое выполнение. Азбестовую диафрагму можно заменить другой, например, стеклянным фильтром Шотта (Schott). Для предупреждения перетекания одного раствора в другой сквозь диафрагму необходимо обе жидкости подавать так, чтобы по обе стороны диафрагмы господствовало одинаковое давление.

Для полного устранения случайных помех на стойком Pt электроде можно соединить исследуемую жидкость с помощью электролитического ключа еще со вторым каломельным электродом (см. рис. 16 на стр. 223). Эту комбинацию можно считать наиболее совершенной в техническом отношении. При таком устройстве заранее устраняются искажения измеряемого диффузионного потенциала ионами

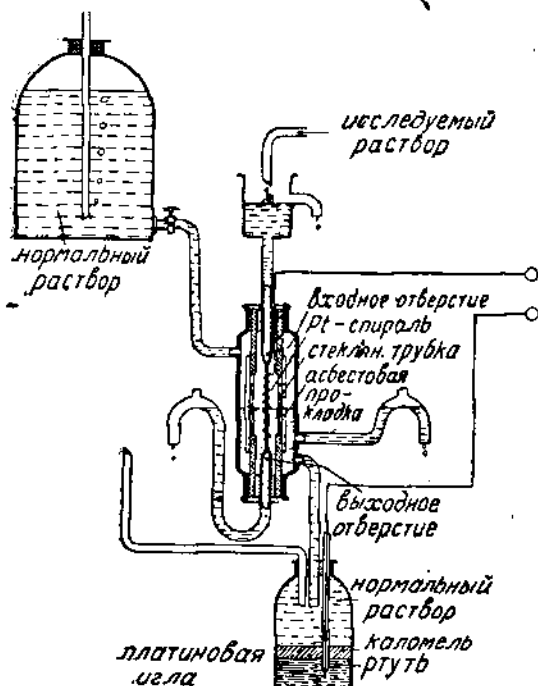


Рис. 17. Диффузионный элемент со вспомогательным электродом (техническое оформление).

металла, возникающими из электродов и окклюдированными в последних газах. Незначительная дополнительная разность диффузионных потенциалов на обоих концах ключа может быть учтена при градуировке. Еще раз подчеркиваем необходимость непрерывного пропускания испытуемой и контрольной жидкости. Преимущество определения R_D посредством измерения диффузионных потенциалов заключается в относительно малой чувствительности к другим видам ионов, что связано с особенной подвижностью ионов H и OH , о чем уже говорилось. Но все же необходимо каждый раз исследовать влияние на искажение определяемого диффузионного потенциала других родов ионов, концентрация которых является переменной. Измерение потенциалов, при грубых технических установках, производят по силе тока; при точных абсолютных измерениях — лучше всего — электростатическими способами.

б) ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГИСТРАЦИИ¹

§ 15 Автоматические способы компенсации (Лидс и Норсруп)

Автоматическое непрерывное измерение потенциалов по способу компенсации возможно лишь с помощью механических приспособлений, автоматически компенсирующих измеряемый электролитический потенциал относи-

¹ Гальванометрический способ регистрации при незначительном потреблении тока уже описан в § 13 β. Необходимо лишь добавить, что достижимая чувствительность равна, примерно, 9 декевям при разности потенциалов в 100 mV, (напр., с нормальным самопишущим милливольтметром фирмы Hartmann и Braun и с добавочным сопротивлением в 10 000 ом).

тельно постороннего источника напряжений. При этом во время компенсации периодически на короткое время схема потребляет очень слабый ток, тогда как самое измерение, т. е. установка определенного сопротивления на ползунковом реостате и регистрация положения ползунка, происходит в отсутствии тока. Очень подходящей для наших целей установкой является, уже давно применяемый в Америке для регистрации электродвижущих сил термоэлементов весьма совершенный самопишущий потенциометр фирмы Лидс и Норсруп. Принцип его устройства схематически изображен на рис. 18, описания же механического его устройства мы не в состоянии касаться.

Навстречу электролитическому потенциалу ε в вычерченной сплошной линией цепи $TERBCDETE$ в точках B и C включена электродвижущая сила $e' = \frac{BC \cdot E}{W}$, где BC — сопротивление участка между B и C , W — общее сопротивление цепи, E — напряжение сухого элемента TE . Электромотор передвигает ползунок C вдоль реостата BCD до тех пор, пока действующий также в качестве реле гальванометр G не покажет отсутствия тока, тогда $e = -\varepsilon$. По окончании этой установки мотор отмечает на диаграммной ленте положение C , причем равномерность движения бумаги обеспечивается тем же мотором. Так как e зависит от не всегда постоянного тока сухого элемента TE , то постоянство последнего поддерживается специальным устройством. Для этой цели между точками E и G (на рис. показано пунктиром) включен нормальный элемент Вестона (NE), который периодически мотором же включается через гальванометр вместо электролитического потенциала навстречу TE . Если сила тока изменила свое значение, то гальванометр не устанавливается на нуле и, действуя, как реле, приводит в движение ползунок переменного сопротивления до тех пор, пока ток в сопротивлении между B и E не даст потенциала, равного потенциалу нормального элемента NE . Как только это достигнуто, гальванометр устанавливается на нуле и снова переключается на электролитический элемент H , и мотор производит новую установку C , если за это время произошло изменение i или ε .

Процесс: установка C , переключение на нормальный элемент, регулировка R , новая установка C , происходит периодически и дает при каждом обороте (около 1 минуты)¹ точку на диаграмме. Гальванометр построен очень солидно, рамка его подвешена на натянутой закрепленной ленте. Точность прибора около 0,5% его предела измерений (ширина диаграммы 50 мм.); строится он до нижнего предела в 0—40 мВ, при чем чувствительность гальванометра при полном отклонении и 25 Ω сопротивления 0,7 мВ. Эта чувствительность является мерой силы проходящего в момент

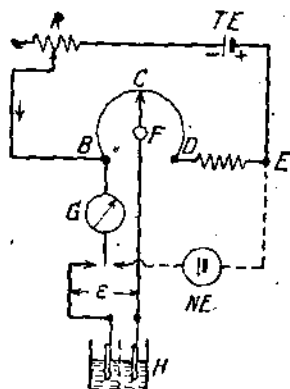


Рис. 18. Потенциометр для непрерывной регистрации потенциала (Лидс и Норсруп).

¹ Вызываемое этим искажение и спрямление кривой не сказывается на практике.

регулировки тока и связанного с последним возможного искажения измеряемого потенциала. Опыт со специально построенными электродами показал, что кратковременное прохождение тока по схеме не дает заметных ошибок.

Регистрирующие потенциометры, насколько нам известно, еще редко применяются в Европе для измерения электролитических потенциалов, в Америке же они очень распространены, например, в сахарной промышленности.¹

§ 16. Электрометрические способы с регистрирующими ламповыми усилителями.

Уже лабораторные потребности вызвали применение усилительных ламп к электростатическому измерению потенциалов.² Измеряемую разность потенциалов просто включали между катодом и сеткой нормальной катодной лампы, превращая, таким образом, чувствительное непосредственное электро-

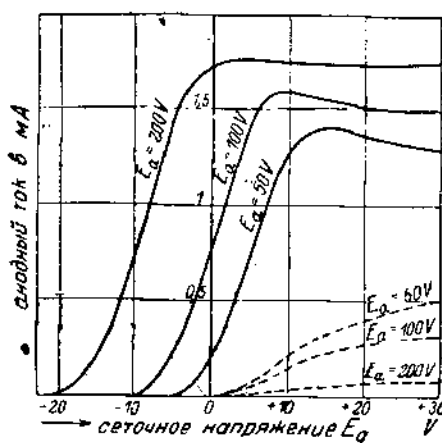


Рис. 19. Ламповые характеристики.

метрическое измерение в более удобное измерение анодного тока катодной лампы, который является, при прочих равных условиях, в известных пределах, линейной функцией разности потенциалов между сеткой и катодом. Эта функция знакома каждому радиолюбителю в виде характеристики лампы. На рис. 19 изображены такие характеристики (сплошные кривые) для постоянной силы тока накала и трех различных анодных напряжений. Пунктирные кривые отвечают так называемому сеточному току, протекающему между катодом и сеткой при определенных анодных напряжениях, который должен быть исключен при точных измерениях потенциала подачей на сетку такого

постоянного отрицательного потенциала, который сводит сеточный ток к нулю.³ Так как уменьшающий потенциал сеточный ток может появиться и вне лампы вследствие плохой изоляции между выводами катода и сеткой, предложены были специальные конструкции катодных ламп с обособленным и совершенно изолированным выводом сетки, подобные тем, которые строятся для ламповых вольтметров и гальванометров⁴ для более высоких напряжений. Чем чувствительнее электролитическая ячейка по отношению к поляризации, тем важнее устранить малейшее прохождение

¹ См. стр. 223 примеч. 2.

² K. A. Goode, J. Am. chem. Soc. 44, 26 (1921).

³ Мы предполагаем элементарные физические основы теории катодных ламп известными. Для ознакомления с подробностями рекомендуем: H. G. Möller, Die Elektronenröhren, Braunschweig (1929) и H. Barkhausen, Elektronenröhren, Leipzig (1925) (есть русский перевод).

⁴ См. например, ламповый гальванометр: K. W. Haussner, R. Jäger u. W. Vahle, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 2, 325 (1922).

тока подбором ламп с высокой изоляцией. Для того, чтобы сделать отсчет анодного тока возможно чувствительным, кроме указанных мероприятий, необходимо компенсировать довольно значительный анодный ток, текущий даже при малых разностях потенциалов, чтобы возможно было осуществить отсчет от нуля при возможно чувствительном миллиамперметре. В позднейших установках Гуда это производится либо включением особой компенсационной батареи (см. рис. 20), либо использованием для компенсации батареи накала (см. рис. 21).

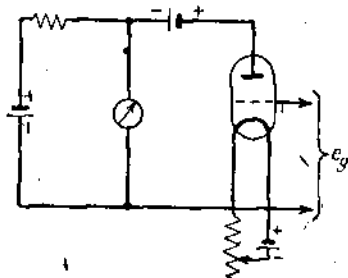


Рис. 20. Первая ламповая схема Гуда для измерения потенциалов.

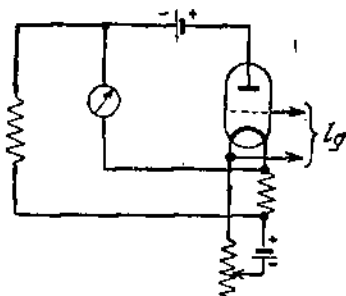


Рис. 21. Вторая ламповая схема Гуда для измерения потенциалов.

Принципиально сходная с последними, но более экономическая схема предложена недавно Берлем, Гербертом и Валигом.¹

Несмотря на то, что попытка уменьшить сдвиг нулевого положения при понижении вольтажа аккумуляторной батареи встречным включением напряжения батареи накала и принесла известную пользу, все же необходимо признать, что достигнутое улучшение недостаточно для того, чтобы использовать эти, весьма пригодные в лабораторной практике, схемы, для целей регистрации (даже на сутки), так как сдвиги нуля остаются все еще слишком значительными; хуже же всего то, что и теоретически они неизбежны.²

Одинаковые соображения относятся ко всем одоламповым схемам,³ построенным на том же принципе, которые рассмотрены в схеме Вульфа и Кордацкого.

Исключением является трехбатарейная схема Вульфа и Баумлейна, названная ими статометром. Хотя и при этой схеме неизбежны сдвиги нуля, так как электронная эмиссия нити накала катодной лампы изменяется в зависимости от тока накала не линейно, а по показательному уравнению Ричардсона,⁴ Вульфу и Беймлейну⁵ все же удалось добиться довольно совершенной компенсации понижения напряжения применяемых батарей. Удалось добиться того, что сдвиг за один-два дня не превышает 1mV . Как видно из рис. 22, схема статометра принципиально отличается от схемы Гуда и других ей подобных тем, что при нулевом

¹ Berl, Herbert, Wahlig, Chem. Fabr. 3, 445 (1930).

² См. об этом критический обзор P. Wulff u. W. Kordatzki, Chem. Fabr. 3, 829 (1930).

³ Например, построенные для электрометрического титрования.

⁴ См. Barkhausen, цит. выше.

⁵ По их указаниям у Wulff u. Kordatzki, цит. выше.

потенциале между катодом и сеткой миллиамперметр A устанавливается на нуле не с помощью компенсирующего встречного тока, а благодаря тому, что он оказывается включенным в компенсационную цепь, по которой не протекает ток.¹

Сопrotивления R_a и R_n и напряжение компенсационной батареи KB подбираются с таким расчетом, чтобы последнее точно равнялось падению напряжения анодной батареи AB на R_a . В то время, как в цепи анодной батареи AB течет ток порядка $10^{-2} - 10^{-3} A$, не отдавая тока в положении компенсации батарея KB при включении измеряемого потенциала в сетку дает очень незначительный ток (порядка $10^{-7} - 10^{-8} A$, тогда как

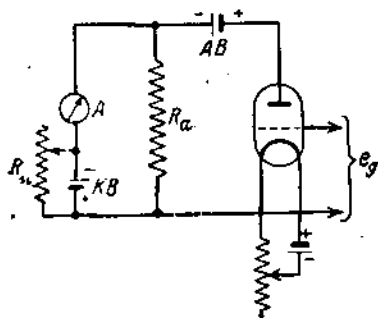


Рис. 22. Ионизационный микрометр по Вульф и Беймлейну.

у Гуда — $10^{-2} A$). Таким образом, представляется возможным регулировать скорость разряда KB с помощью R_n . Благодаря этому удается согласовать скорость снижения напряжения KB со скоростью для анодной батареи и, таким образом, воздействовать на изменение нулевого положения как в отрицательном, так и в положительном направлении. При некотором навыке удается, в конце концов, свести это изменение к нулю. Остаточное еще после всех манипуляций изменение частью относится, как ранее указано, за счет функции Ричардсона, частью за счет медленного изменения эмиссионной способности нити накала. Последнее может быть,

в значительной степени, снижено уменьшением тока накала. Чувствительность статометра очень хороша; при применении хороших ламп она достигает $1,0 \text{ пА}$ при изменении напряжения на сетке на $1 V$. О применении этого замечательного самописца для непрерывного контроля еще нет никаких сведений, поэтому для критического суждения о нем необходимо обратиться к оригинальной работе Вульфа и Кордацкого.²

Предложение применять двухсеточные лампы по образцу Гауссера, Егера и Вале³ для упрощения аппаратуры и повышения точности измерений уже использовано в лабораторной практике,¹ но для регистрации еще не применялось.⁴

Казалось заманчивым компенсировать идущее по закону Ричардсона колебание нуля путем применения двух ламп, вместо одной, включая их по общеизвестным схемам пуш-пул и мостика, при чем, при условии точного совпадения характеристик обеих ламп, настолько значительно снизились бы неизбежные колебания напряжения в питающей сети, что колебания нуля

¹ В настоящее время фирма Лаутеншлагер (Lautenschläger, Berlin) выпустила, взамен статометра, удюченный прибор — статомонограф, который присоединяется к осветительной сети и является самописцем.

² Haussner, Jäger u. Vahle, цит. выше.

³ Например, ионизометр для определения концентрации износ водорода при помощи непосредственного отсчета, Porell u. Gwilleit, J. Scient. Instr., Sept. (1927).

⁴ О предложении Вульфа и Кордацкого использовать схему статометра, см. их работу, стр. 345.

стали бы ничтожными. При этом отпала бы необходимость в компенсационной батарее. Так, Тётт¹ предложил схему мостика с двумя лампами по рис. 23, которая представляла собой значительный шаг вперед по сравнению со схемой Гуда, однако не дала ожидаемого результата, так как практически невозможно подобрать две совершенно одинаковые лампы. Можно исключить при измерении неизбежный сдвиг нуля, регистрируя попеременно с искомым переменным — достаточно постоянный и известный потенциал. Этот обходный путь избрал Нейберт² (рис. 24). С помощью часового механизма N включаются 5 минут, попеременно, электродный потенциал E_x и устанавливаемый на потенциометре P контрольный потенциал, в обычную пуш-пульную схему, и оба потенциала регистрируются на обычном самописце-милливольтметре V . Разность ординат обеих диаграмм дает истинные значения pH .

Чувствительность схем с мостиком, примерно, вдвое ниже обычных ламповых, что легко устанавливается анализом уравнения моста. Так как при непрерывном техническом контроле, в большинстве случаев можно обойтись и с меньшей чув-

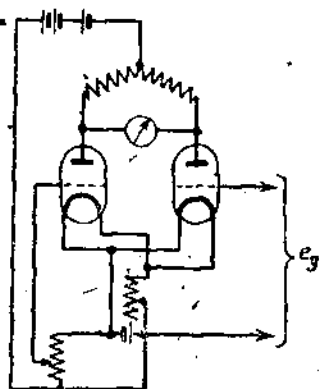


Рис. 23. Мостовая схема с электронными лампами по Тётту.

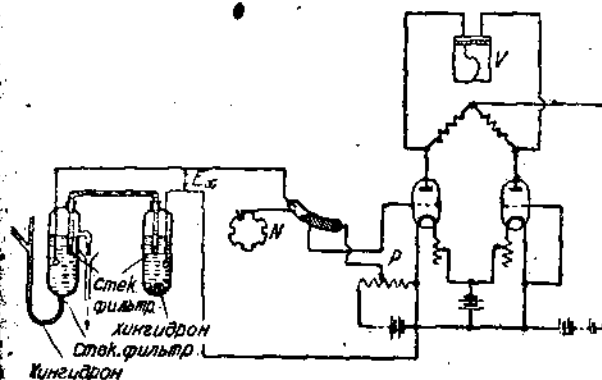


Рис. 24. Регистрация потенциала методом мостика по Нейберту.

ствительностью и так как уже давно, для многих рассмотренных в этой книге целей, например, для регистрации фототоков, ощущается насущная необходимость в регистрирующем ламповом приборе с постоянным нулем, автор настоящей книги предложил разработанную им ламповую схему,³ не требующую применения батарей и включаемую непосредственно в сеть переменного тока; предстояло лишь выяснить, удастся ли

¹ Tödt, Z. Elektrochem., 34, 594 (1923).

² P. Neibert, Неопубликованная работа.

³ Схема фотозлемента на переменном токе для гидрографа по точке росы: герм. патент 510953 (1927) и Chem. Fabr. 3, 454 (1930). Независимо от этого подобная же схема на переменном токе описана С. А. Styer и E. H. Vedder, Ind. eng. Chem. 22, 1064 (1930).

Мюллером¹ показало, что по схеме, изображенной на рис. 25, это возможно не только теоретически, но и практически, если для примененной пары ламп экспериментально определить для ряда анодных напряжений зависимость анодного тока i в мосте (см. рис. 26) от суммы обоих токов накала. Пригодной окажется такая схема усиления, при которой минимумы всех кривых зависимости тока в мосте от тока накала будут расположены очень близко друг к другу, так как в этом случае ток в мосте почти не будет зависеть от колебаний анодного напряжения и тока накала. При этом ток накала

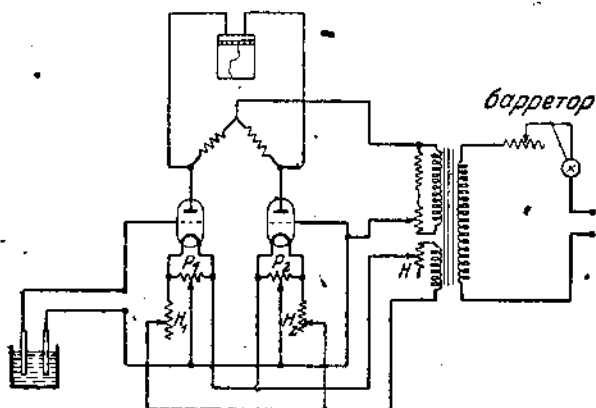


Рис. 25. Регистрация потенциала с помощью моста переменного тока с электронными лампами по Мюллеру.

регулируется (см. рис. 25) сопротивлениями H , H_1 и H_2 по схеме Винна-Вильямса.²

В противоположность предложенному Брентано³ способу установки наивыгоднейшего соотношения анодных токов с помощью наложения постоянного вспомогательного потенциала на сетку компенсационной лампы II, который создает еще одну причину ненадежности, Мюллер устанавливает это наивыгоднейшее соотношение, не пользуясь вспомогательным потенциалом на сетке, а подводя к катодам переменное анодное напряжение с помощью двух включенных параллельно нити накала, потенциометров (P_1 и P_2). Совершенно очевидно, что эта схема, легко приспособляемая к любой лампе, обладает чувствительностью (миллиампер анодного тока, на вольт изменения потенциала сетки) равной при переменном токе примерно, половине чувствительности, достигаемой с той же схемой при постоянном токе, т. е. обладает чувствительностью в четыре раза меньшей, чем у обычной лампы, питаемой постоянным током. Этот недостаток с избытком компенсируется

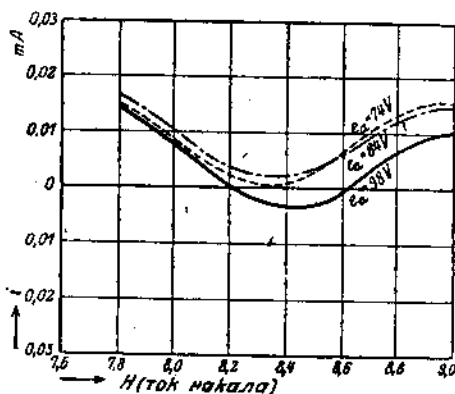


Рис. 26. Семейство кривых анодного тока в мосте для схемы, изображенной на рис. 25.

¹ Müller, неопубликованная работа.

² Wynn-Williams, Proc. Cambr. Phil. Soc. 23, 811 (1924).

³ J. Brentano, Z. Physik 54, 571 (1929).

длительным (на много дней) постоянством нулевой точки, отсутствием всяких батарей и возможностью включения в любую электрическую сеть, имеющуюся на каждом предприятии. Имеется также возможность, при повышенных требованиях к точности измерений, произвести дальнейшее усиление с помощью той же электрической сети переменного тока. Для большинства технических надобностей, однако, можно обойтись без дальнейшего усиления. С двумя лампами (с крутизной характеристики 1 mA/V на практике получилась крутизна $0,22 \text{ mA}$ на 1 вольт потенциала сетки, т. е. 3 mV на сетке соответствуют отклонению на одно деление технического самопишущего милливольтметра с сопротивлением в 140 ом . Со второй ступенью пуш-пульного усиления получилось бы усиление до $2,2 \text{ mA}$ на вольт.

с) Область практического применения автоматического непрерывного измерения потенциалов

§ 17. Типичные примеры

Чаще всего приходится иметь дело с измерением концентрации водородных ионов. Оно часто может заменить химико-аналитическое определение концентрации разбавленных растворов кислот и щелочей в различных заводских процессах, в сточных водах, для установления утечки кислот и щелочей и в установках для очистки питательной воды для паровых котлов. При этом необходимо заранее исследовать влияние других родов ионов (например, буферное действие солей) на чувствительность и однозначность способа измерений и на электроды (пассивирование, отравление). В качестве электродов применяются: сурьма, хингидрон и иногда водород (электродные потенциалы). Измерение диффузионных потенциалов в простейших случаях дает также близкие к истинным результаты. Оно дает возможность обойтись без внесения в исследуемую жидкость металлических электродов, ограничиваясь присоединением нормальных электродов с помощью электролитических мостиков (см. рис. 16). Дальнейшие области применения приводятся в обзоре Магнуса.¹

Концентрация других ионов, повидимому, еще не определяется в производстве с помощью измерения потенциалов, хотя она и может осуществляться с помощью металлических электродов (концентрационных цепей).

Другая область применения — контроль хода окислительно-восстановительных процессов при помощи стойких электродов. В тех особых случаях, когда водородные ионы содержатся лишь в исключительно малой концентрации, можно пользоваться также измерением диффузионных потенциалов.

Даже при теоретически-простых случаях измерения концентрации ионов, когда возможен расчет потенциалов, рекомендуется убедиться в наличии установленных расчетом соотношений эмпирическим путем, поставив ряд опытов и градуировок на стандартных растворах и производственных жидкостях; только таким образом можно избежать грубых ошибок, в особенности за счет дополнительных диффузионных потенциалов, возникающих

¹ H. Magnus, Chem. Ztg. 54, 168 (1930).

даже при наличии электролитических ключей — потенциалов, которые должны быть учтены и введены в градуировку.

В заключение необходимо указать на применение измерения электролитических потенциалов для регулирования определенных процессов, например, нейтрализации кислых растворов солей или для приведения в действие автоматических титровальных приборов с помощью релэ. Такого рода установка предложена, например, Алленом¹.

2. Электропроводность²

§ 18. Введение

Область применения электропроводности в техническом анализе³ значительно уже, чем область измерения потенциалов. Несмотря на это, мы рассмотрим здесь и эти способы, так как они могут принести ощутительную пользу, хотя бы благодаря простоте конструктивного оформления. Область применения электропроводности, как и область применения измерения потенциалов, захватывает, главным образом, водные растворы электролитов.⁴ Очевидно, что по электропроводности можно определить концентрацию лишь одного растворенного вещества, определение же электропроводности многокомпонентных смесей поддается аналитической интерпретации в том случае, когда электропроводность одной из составных частей доминирует по сравнению со всеми остальными. В некоторых случаях при наличии двух электролитов возможно применение методов определения по разности. В исключительных случаях возможно также использовать электропроводность на практике и при многокомпонентных смесях, например, если при протекающем обычно нормально равномерном процессе внезапно обнаруживается резкий скачок электропроводности, указывающий на нарушение хода процесса. Можно ли на основании этого сигнала о нарушении хода процесса вывести заключение о его причинах, или же это может быть достигнуто лишь последующим анализом другими способами, — зависит от характера данного рабочего процесса.

В согласии с принятым нами порядком изложения, способы, имеющие лишь академическое значение, будут рассмотрены лишь вкратце, тогда как главное внимание будет уделено способам измерения, имеющим производственное значение.

§ 19. Общие положения

а) Электропроводность и удельная электропроводность

Величина, обратная электрическому сопротивлению проводника, называется, как известно, электропроводностью. Единицей электропроводности является 1 Сименс (S) = $\frac{1}{\Omega}$. Величина, обратная удельному сопро-

¹ H. Allen. Германская патентная заявка А 47865 IX/42 I (3), от 29. 5. 1926.

² Отдел составлен при участии д-ра Букеля (A. Buckel).

³ О. Н. Григоров, Кондуктометрический анализ [Соврем. физ. хим. методы хим. анализа, Вып. (1932)].

⁴ О возможности применения к газовому анализу вслед за предшествующей реакцией, см. стр. 252.

тивлению, называется удельной электропроводностью. Последняя относится к цилиндру длиной в 1 см между двумя электродами площадью в 1 см² каждый. Удельную электропроводность мы обозначим буквой K .

Электролы и электродные сосуды, по форме своей, всегда более или менее отличны от цилиндра, требуемого теоретическим определением величины электропроводности. Поэтому нужно учитывать форму всего сосуда, так как линии тока распространяются не только между электродами, т. е. по кратчайшему пути между ними. Зависимость между электропроводностью и удельной электропроводностью K выражается уравнением:

$$G = \frac{K}{C}. \quad (1)$$

C по Кольраушу (Kohlrausch) называется электролитической емкостью соответствующего сосуда и его электродов; величина ее зависит от формы и размеров сосуда и электродов. Для каждого сосуда она может быть определена с помощью жидкостей, электропроводность которых известна. Для оценки результатов измерений имеет большое значение постоянство этой величины. Об этом будет речь при рассмотрении формы электродов. Для простых электродов, поверхность которых заполняет все сечение жидкости, C определяется арифметическим путем, как отношение длины l столба жидкости к поверхности электродов F ,

$$C = \frac{l_{cm}}{F_{cm}}. \quad (2)$$

Для определения электролитической емкости сосудов, не поддающихся геометрическому определению, применяются чаще всего растворы KCl (удельная электропроводность K_0). Если определено сопротивление R_0 или электропроводность G_0 , то

$$C \pm K_0 \cdot R_0 = \frac{K_0}{G_0}. \quad (3)$$

Отсюда можно вычислить удельную электропроводность любой жидкости, электропроводность G которой измерена:

$$K = C \cdot G \quad (4)$$

β) Эквивалентная концентрация и эквивалентная электропроводность

Под эквивалентной концентрацией η какого-либо раствора разумеют концентрацию в z -эквивалентах растворенного вещества в 1 см³ раствора. Вместо эквивалентной концентрации при многовалентных ионах часто применяется также молярная концентрация, которая выражается так:

$$\mu = \eta \cdot V, \quad (5)$$

где V — валентность.

Нормальные растворы (н.-растворы) содержат 1 z -эквивалент растворенного вещества в 1 л раствора. Их эквивалентная концентрация, следовательно равна 0,001.

Эквивалентная электропроводность Λ есть электропроводность раствора эквивалентной концентрации = 1, т. е.

$$\Lambda = \frac{K}{\eta}. \quad (6)$$

При увеличении разбавления значение Λ приближается к пределу Λ_{∞} при бесконечном разбавлении. В этом случае электропроводность прямо пропорциональна концентрации. Предельное значение Λ_{∞} определяется экстраполированием. Для этого необходимо знать зависимость между Λ и η . Для слабых (органических) кислот имеет силу закон разбавления Оствальда

$$\eta \frac{\Lambda^2}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda)} = \text{const.} \quad (7)$$

Для сильных электролитов приложимы приближенные формулы:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - a\sqrt[3]{\eta} \quad \text{и} \quad \Lambda = \Lambda_{\infty} - b\sqrt{\eta}, \quad (7a \text{ и } 7b)$$

где a и b постоянные.

Вышеприведенные формулы¹ показывают, что между концентрацией и электропроводностью лишь в редких случаях существует линейная зависимость. На рис. 27 приведена, например, кривая электропроводности серной кислоты и едкого натра в зависимости

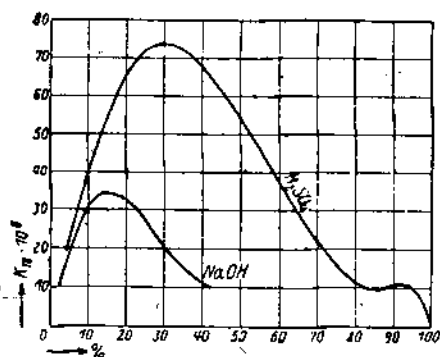


Рис. 27. Связь между концентрацией и электропроводностью для серной кислоты и едкого натра.

от концентрации. Обе кривые имеют максимум. Это — очень важное обстоятельство при осуществлении технических способов автоматического определения электропроводности, так как результат может оказаться двусмысленным в том случае, если заранее не ограничить измерение одной половиной кривой. Для достаточно малых диапазонов можно тогда считать с достаточной точностью характеристику электропроводности линейной функцией концентрации.

При большом разведении нельзя пренебречь влиянием растворителя. В растворителях иных, чем вода, электропроводность, в общем случае,

ниже, чем в воде. Лишь в некоторых растворителях, как ацетон, аммиак, цианистый водород, электропроводность близка к таковой же в воде.

При некоторых электролитах необходимо учитывать, что строение растворенного вещества изменяется с концентрацией вследствие гидролиза. Это явление имеет место, например, для хлорного железа и растворимого стекла.

Далее оказывается, что при смешении двух электролитов не приложимо правило смешения, действительное, например, для удельного веса. В общем случае, электропроводность имеет промежуточное значение между величиной ее для обоих электролитов, но почти никогда не согласуется с правилом

¹ Можно было бы привести и еще несколько формул, но мы предпочитаем отослать читателя к специальной литературе: А. Eucken, *Lehrbuch der chem. Physik*, Leipzig (1930) (есть русск. перевод); M. Le Blanc, *Lehrbuch d. Electrochemie* 9 и 10. Aufl. Leipzig 1922. Ostwald-Luther-Drucker; Hand- u. Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, Leipzig (1930) (есть русск. перевод); Ebert, *Leitfähigkeit von Elektrolyten*, в *Wien-Harms, Handbuch d. Experimentalphysik*, Leipzig 72, 1 (1932).

смещения. Это обстоятельство имеет важное значение при оценке концентрации, так как иногда загрязнения могут искажать результат. Само собой разумеется, что при смешении кислот и оснований возникают совершенно особые соотношения вследствие образования солей.

В заключение приводим еще несколько терминов. Так как объяснение их требует подробных теоретических выкладок, от которых мы вынуждены воздержаться, отсылаем читателя к соответствующим главам курсов физической химии.

α называется степенью диссоциации, l_A — подвижностью аниона, l_K — катиона. При этом

$$L = l_A + l_K. \quad (8)$$

$u = \frac{l_A}{l_K + l_A} = \frac{l_A}{L}$ называется числом переноса аниона.

Для различных электролитов значения этих величин можно найти в специальных таблицах.¹

§ 20. Факторы, влияющие на измерение электропроводности

а) Температурный коэффициент

Электропроводность всех электролитов значительно увеличивается при повышении температуры, именно, на 1—2,5% на каждый 1°C. Такой величиной ни в коем случае нельзя пренебрегать. Притом величина температурного коэффициента меняется с концентрацией.

Это явление сильно затрудняет определение концентрации по электропроводности. Проще всего обойти это затруднение, производя определение при постоянной температуре, т. е. в термостате. В противном случае, на практике приходится довольствоваться приближенными результатами. Дальше будет указано, что в некоторых случаях для определенных электролитов можно наносить поправочные кривые непосредственно на шкалу измерительного прибора. Будут также указаны способы автоматической компенсации температурных влияний.

б) Влияние нагрузки током

При прохождении измерительного тока по электролиту, в последнем развивается Джоулева теплота, определяемая произведением $i^2 R$, где i — сила тока, R — сопротивление измерительного сосуда. Поэтому сила тока должна быть возможно малой. Как будет показано далее, независимые от напряжения способы измерения можно применить лишь в том случае, когда развивающейся Джоулевой теплотой можно пренебречь. Понятно без дальнейших объяснений, что увеличение силы измерительного тока вызывает повышение температуры и вместе с тем увеличение электропроводности, что, в свою очередь, влияет на искажение показаний в сторону повышения или понижения концентрации, в зависимости от того, происходит ли измерение на восходящей или нисходящей ветви характеристики „концентрация — электропроводность“.

¹ См., например, F. Kohlrausch и L. Holdorn, *Das Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig u. Berlin (1916); P. Walden, *Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig (1924).

γ) Влияние поляризации

При измерении постоянным током происходит электролиз находящегося в растворе электролита, и на электродах скопляются продукты электролиза. Но это означает, что появляется встречное напряжение, уменьшающее соответствующим образом падение измерительного напряжения и выражающееся в кажущемся увеличении сопротивления электролита. На электродах возникает „поляризация“. Напряжение поляризации может достигнуть величины в 2 V. Совершенно очевидно, что этим явлением можно пренебрегать только в том случае, когда приложенное измерительное напряжение значительно выше. Пренебречь поляризацией можно также при очень коротких толчках тока, когда продуктов электролиза появляется очень мало. Это особенно применимо к тем случаям, когда толчки тока посылаются через электролит попеременно в противоположных направлениях. Применение высоких измерительных напряжений возможно лишь при высоком сопротивлении электролита, так как, в противном случае, большая сила тока будет сказываться в виде Джоулевой теплоты, о чем уже говорилось в предыдущем параграфе.

При пользовании переменным током также не удастся совершенно избежать поляризации. Если представить себе переменный ток в виде двух полуволн, противоположного направления, то, как это ясно из предыдущего изложения, во время первой полуволны, которая действует теперь, как постоянный ток, появится действующая в противоположном направлении электродвижущая сила поляризации. Это вызовет увеличение сопротивления. При перемене направления тока во время второй полуволны, существующая поляризация действует сначала в том же направлении, что и измерительный ток, т. е. повышая его и, тем самым, уменьшая сопротивление. Лишь после полного исчезновения продуктов поляризации на электродах сказывается обратная электродвижущая сила, затем процесс повторяется с начала. Эта „поляризация при переменном токе“ действует, таким образом, как сдвиг фаз между током и напряжением, т. е. в виде упоминаемого в следующем параграфе кажущегося сопротивления. При 50 герцах, т. е. при обычном городском переменном токе, поляризация еще очень заметна. Лишь при более высоких частотах, действующих как упомянутые ранее короткие толчки тока, вызывающие появление незначительного количества продуктов поляризации, можно пренебречь поляризацией. Влияние поляризации при переменном токе можно сильно уменьшить, применяя электроды с большей поверхностью. Тот же эффект достигается хорошим платинированием электродов, о чем будет речь дальше. В некоторых случаях используют искусственную электродвижущую силу поляризации, включаемую навстречу возникающей при измерении.

δ) Емкость и самоиндукция

При измерении переменным током каждый измерительный сосуд, как и всякий проводник, обладает большей или меньшей самоиндукцией и емкостью. Соединительные провода также обладают емкостью и самоиндукцией. Мы не будем вдаваться в подробное рассмотрение влияния емкости и самоиндукции в цепи переменного тока, так как это явление подробно рассматривается во всех учебниках электрофизики. Мы предполагаем известным, что они вызывают сдвиг фаз между измерительным током и измерительным

напряжением на измерительном приборе (указателе). Если, например, применяя нулевой способ, в котором характеристикой уравнивания схемы служит отсутствие звука в телефоне, то возникновение сдвига фаз означает невозможность полного исчезновения звука в телефоне, а появление лишь минимума силы звука. При больших сдвигах фаз минимум может оказаться настолько плоским, что он будет захватывать значительный интервал. Это вызывает резкое снижение точности измерений. При уравнивании приходится, поэтому, учитывать влияние сдвига фаз. Об этом подробнее будет сказано дальше.

Емкость зависит, в первую очередь, от емкости измерительного сосуда. Следовательно, измерительный сосуд действует как сопротивление с параллельно к нему присоединенной емкостью. Ясно, что влияние последней сказывается тем сильнее, чем больше сопротивление сосуда. Кроме того, на емкость влияет также величина сосуда, т. е. поверхность электродов и расстояние между ними, а также диэлектрическая постоянная электролита. Емкость сосуда

$$C = \frac{\varepsilon \cdot O}{4\pi d} \quad (10),$$

где ε — диэлектрическая постоянная раствора, d — расстояние между электродами в см, и O — поверхность одного электрода в см², при условии равенства поверхностей обоих электродов. Так как кажущееся сопротивление емкости равно $\frac{1}{\omega C}$, где ω — частота применяемого переменного тока, емкость же следует себе мыслить присоединенной параллельно омическому сопротивлению, то влияние емкости сосуда увеличивается при увеличении частоты измерительного тока.

Самойндукция сосуда в большинстве случаев не играет значительной роли. Наоборот, она может достигать значительной величины в измерительных сопротивлениях и в соединительных проводах. Так как кажущееся сопротивление самоиндукции равно ωL , где L — коэффициент самоиндукции, и самоиндукцию следует себе мыслить присоединенной последовательно с омическим сопротивлением, то и в этом случае влияние самоиндукции усиливается при увеличении частоты.

Резюмируя все изложенное, можно сказать:

- 1) Поляризация, емкость и самоиндукция, вместе взятые, обуславливают появление сдвига фаз между измерительным током и измерительным напряжением.
- 2) С увеличением частоты влияние поляризации уменьшается, емкости и самоиндукции — увеличивается.

§ 21. Источники тока для измерения электропроводности электролитов

В качестве источников постоянного тока пользуются, чаще всего, аккумуляторами достаточно большой емкости, для кратковременных измерений — также сухими элементами. Недавно стали применять для продолжительных измерений и регистраций выпрямители, в особенности — сухие купроксидные. При пользовании током от сети необходимо принимать во внимание колебание напряжения последнего.¹ Это достигается либо

¹ Как правильно указывает Шене (Schöne) при пользовании током от сети следует избегать заземления выпрямителя, так как, в противном случае, арматура подвергается коррозии.

применением регуляторов тока или напряжения (в первом случае, например, железо-водородных сопротивлений, барретеров, в последнем — неоновых ламп или электромеханических регуляторов), либо применением приборов, показания которых не зависят от напряжения (приборы с перекрестными рамками). При применении нулевых способов колебания напряжения не сказываются поскольку, постольку они не влияют на электропроводность вследствие выделения Джоулева тепла.

В качестве источников переменного тока часто применяют городской ток в 50 герц. Само собой разумеется, что при этом пользуются трансформатором, чтобы избежать опасности заземления. При пользовании током в 50 герц необходимо отдавать себе отчет в том, что при этом еще имеет место значительная поляризация, которую необходимо либо компенсировать, либо учесть, как об этом уже говорилось ранее. При более точных измерениях повышают частоту до 800—1000 герц, пользуясь для этого вибрационными зуммерами, камертонными прерывателями или даже катодными лампами в генераторной схеме. Выгоднее всего работать с синусоидальным током, так как только в этом случае можно выравнивать существующие емкости и перейти к действительно нулевому способу.

§ 22. Указатели тока для измерения электропроводности

При перечислении указателей тока для измерения электропроводности необходимо различать два способа измерений, которые будут подробно рассмотрены в следующей главе. Это — нулевой способ и способ отклонений. Для первого применяют „нулевые приборы“, для второго — указывающие и самопишущие. Некоторые из нулевых приборов¹ можно использовать также и для измерений по отклонению.

а) Нулевые приборы

В качестве нулевых приборов при пользовании постоянным током, служат гальванометры постоянного тока. Для очень точных измерений применяют зеркальные гальванометры, для менее точных — стрелочные. Так как приборы используются по обе стороны нулевого положения стрелки, то размер шкалы может быть небольшим.

При пользовании переменным током чаще всего применяется телефон. Он обладает большой чувствительностью и достаточен почти для всех измерений. Неприятна лишь его способность отвечать на все частоты, что сильно затрудняет установление равновесия в случае не-синусоидального тока и наличия емкости в цепи. Здесь приходит на помощь резонансный телефон, отвечающий лишь на узкий диапазон частот, а также тщательное уравнивание схем с помощью емкости и сопротивлений. В некоторых случаях пользуются вибрационным гальванометром, который можно устанавливать на строго определенную частоту. Можно также преобразовывать переменный ток в схеме мостика с помощью выпрямителя (например, язычкового системы Зелля и Пфанненмюллера)² в постоянный и измерять последний с помощью прибора постоянного тока. При наличии емкостей можно учитывать полученный сдвиг фаз

¹ См. J. Krönert, Arch. techn. Mess. J. 850 — 1, Мюнхен (февраль 1932).

² Sell u. Pfannenmüller, (Siemens u. Halske A.-G.)

по способу Кренерта и Полека.¹ Электродинамометры в качестве нулевых приборов применяются редко.

в) Приборы, основанные на отклонении

Для постоянного тока применяют имеющиеся в продаже как обычного типа измерительные, так и регистрирующие приборы высокой чувствительности.

Для отсчета и записи переменного тока часто применяют приборы постоянного тока в соединении с термокрестами. Но, как будет указано в § 29 β при описании измерения и записи диэлектрических постоянных, термокресты имеют квадратичную характеристику, что делает их очень нечувствительными в нулевой точке; наоборот, сухой выпрямитель с добавочным напряжением оказался очень удобным. И по этому поводу отсылаем к § 29 β. Динамометрические приборы также применяются, например, в приборе для испытания конденсата фирмы Сименс и Гальске. Применение двухрамочных приборов дает возможность производить независимые от напряжения измерения, по крайней мере, поскольку можно пренебречь влиянием теплового действия тока. Пользуясь выпрямителями (сухими, язычковыми), можно применять также приборы с перекрестными рамками.

Без выпрямителей можно применять также специальные приборы переменного тока, как то дифференциальный ваттметр фирмы Гартманн и Браун и двухрамочный прибор (прибор переменного тока с перекрестными рамками) фирмы Гартманн и Браун или Сименс и Гальске.

§ 23. Способы измерений

На основании изложенного в предыдущем параграфе можно наметить два основных способа измерения:

- 1) Нулевые способы
- 2) Способы, основанные на измерении отклонения.

а) Нулевые способы

Нулевые способы характеризуются тем, что определенная схема регулируется так, чтобы через указатель (упомянутый уже ранее „нулевой прибор“) не проходил ток. Величины включенных действительных или комплексных сопротивлений дают возможность непосредственно или расчетом определить величину электропроводности.

Наиболее известными и самыми распространенными являются мостовые схемы. Из них наиболее часто применяемой для определения электропроводности является схема моста Уитстона в ее различных технических выполнениях. Принципиальная схема изображена на рис. 28. Регулирование производится изменением одного из сопротивлений R_2 , R_3 или R_4 до тех пор, пока нулевой прибор не покажет отсутствия тока. Вместо двух сопротивлений R_3 и R_4 часто применяют натянутую проволоку с ползунком, реохорд (рис. 29). При такой регулировке имеет место соотношение:

$$R_x = R_2 \cdot \frac{R_3}{R_4}.$$

¹ Krönert u. Poleck; см. Arch. techn. Mess. (J. 850—1 и J. 921—2).

При пользовании проволоочным реохордом вместо сопротивлений R_3 и R_4 можно вставить в предыдущую формулу непосредственно соответствующие длины участков проволоки, т. е.

$$R_x = R_2 \cdot \frac{l_3}{l_4} = R_2 \frac{l_3}{1000 - l_3},$$

если положить $l_3 + l_4 = 1000$;¹ последнее допустимо лишь в том случае, если проволока точно калибрована по всей длине. В противном случае, приходится вводить в отчет поправку по специально составленной таблице.

Если сделать $R_3 = R_4$, то в случае равновесия.

$$R_x = R_2.$$

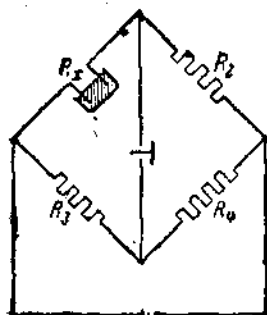


Рис. 28. Мостик Уитстона (схема).

R_x — измеряемое сопротивление,
 R_2, R_4 — постоянные или переменные сопротивления.

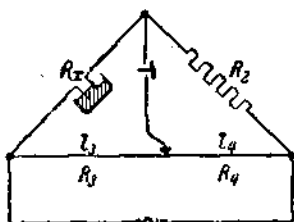


Рис. 29. Мостик Уитстона с движком.

R_x — измеряемое сопротивление,
 R_2 — постоянное сопротивление,
 R_3 и R_4 — сопротивления частей проволоки с подвижным контактом.

При определенном соотношении сопротивлений имеет место максимум чувствительности. Подробное рассмотрение этих условий завело бы нас слишком далеко.² По схеме моста Уитстона построен целый ряд приборов. Одной из старейших конструкций является барабанный мостик Кольрауша. В нем проволока натянута винтообразно на барабане, который можно вращать помощью рукоятки. На рис. 30 изображен барабанный мостик фирмы Гартман и Браун. Универсальный мостик для постоянного и переменного тока со струной по окружности мостика, фирмы Сименс и Гальске, изображен на рис. 31. Вместо проволоочных мостиков в настоящее время часто применяют штепсельные, подобные изображенному на рис. 32.

Как уже указывалось ранее, наличие в схеме емкостей, в особенности статической емкости измерительного сосуда, при переменном токе весьма затрудняет или даже делает невозможным уравнивание плечей мостика с помощью одних омических сопротивлений. Поэтому, при точных измерениях необходимо уравнивать также и емкость. Обратный случай помех от омических сопротивлений в емкостном мостике, которые также должны быть уравнены, будет рассмотрен далее, при описании мостика Нернста для определения диэлектрической постоянной (§ 29 а). Уравнивание емкости про-

¹ В специальных сочинениях можно найти таблицы значений $l_3/(1000 - l_3)$ (напр., у Kohlrausch и Nothmann, цит. выше).

² См. об этом Arch. techn. Messen (J 022 — 3 о J 9022 — 4).

изводится совершенно аналогично, с помощью включения параллельно уравняющему сопротивлению особого переменного конденсатора и обычного для мостика переменного тока двойного уравнивания. На рис. 33 изображена принципиальная схема такой установки. После достижения минимума звука с помощью R_2 до тех пор изменяют емкость конденсатора C_2 ,

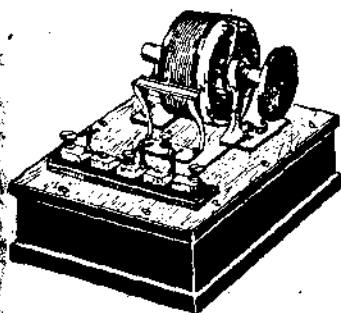


Рис. 30. Мостик с реохордом Гартмана и Брауна.

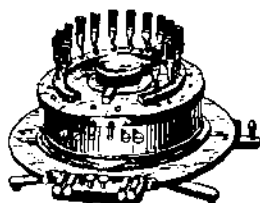


Рис. 31. Универсальный мостик с подвижным контактом Сименс и Гальске.

тока звук совершенно не исчезнет. При этом обычно приходится попеременно изменять R_2 и C_2 , все с большей точностью приближаясь к истинной величине R_x . Схема мостика для измерения электропроводности, в котором одновременно применяются и емко-



Рис. 32. Штенсельный мостик Сименс и Гальске.

сти и самоиндукции, разработана Вином.¹ Другой подобный же мостик предложен Тэйлором,² а также Хэворсом.³ Последним видоизменена также схема мостика Хивисайда-Кэмпбелла,⁴ содержащая взаимобратные индукции. Подобные же исследования про-

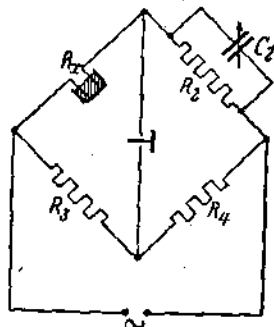


Рис. 33. Мостик Уитстона с включенной емкостью.

водились Джонсом и Джозефом.⁵ Можно применять любую конструкцию мостика переменного тока, которым измеряется емкость со смещением фазового угла. О подробностях — см. в оригинальной литературе.⁶

Теперь укажем еще несколько способов, которые особенно пригодны для определения внутреннего сопротивления гальванических элементов. Прототипом является схема, разработанная

R_x — измеряемое сопротивление; R_2 — переменное сопротивление с параллельно включенной емкостью; R_3 , R_4 — постоянные сопротивления.

¹ Max Wien, Ann. Physik 47, 626 (1892); 58, 37 (1896).

² A. H. Taylor, Physic. Rev. 24, 402 (1907).

³ H. F. Haworth, Trans. Faraday Soc. 16, 365 (1921).

⁴ H. F. Haworth, цит. выше.

⁵ G. Jones, R. C. Josephs, J. Am. Chem. Soc. 50, 1049 (1928).

⁶ См. также статью автора в Arch. f. techn. Messen. „Wechselstrombrücken z. Leitfähigkeitsmessung“.

Нернстом и Хаагном¹ (рис. 34). Видоизменение этой схемы, в котором переходное сопротивление контакта ползунка не входит в результат измерения, предложено Долежалек и Галем² (рис. 35). Преимущество

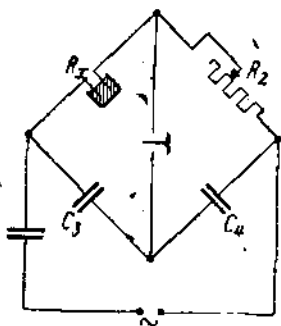


Рис. 34. Мостик для измерения проводимости по Нернсту и Хааггу.

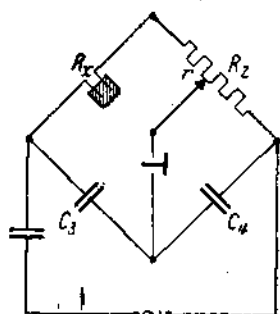


Рис. 35. Мостик для измерения проводимости по Долежалек и Галю.

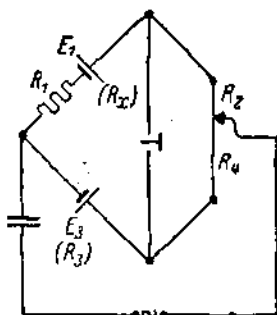


Рис. 36. Измерение внутреннего сопротивления гальванического элемента (по Егеру).

E_1 — измеряемый элемент; R_1 — последовательно приключаемое добавочное сопротивление; E_2 — сравнимый элемент с той же ЭДС. R_4 , R_5 — проволока с подвижным контактом.

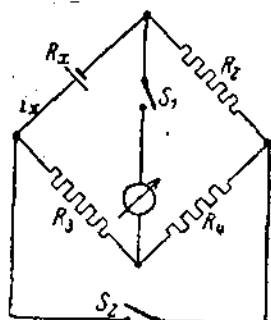


Рис. 37. Измерение внутреннего сопротивления гальванического элемента (по Мансу).

R_x — сопротивление исследуемого элемента; R_1 , R_2 , R_3 , R_4 — известные сопротивления, S_1 , S_2 — выключатели.

этих схем заключается в том, что при измерении внутреннего сопротивления элементов от них не берется тока. Это ясно из рассмотрения схем. При уравнивании для схемы Нернста и Хаага

$$R_x = R_2 \frac{C_4}{C_3}.$$

¹ W. Nernst und E. Haagen. Z. Elektrochem. 2, 493 (1895/96); E. Haagen. Z. Physikal. Ch. 23, 97 (1897).

² F. Dolezalek und R. Gahl, Z. Elektrochem. 7, 429 (1900—1901).

для схемы Долежалека и Галя (рис. 35)

$$R_x = (R_2 - r) \cdot \frac{C_2}{C_1} - r.$$

Для полноты изложения приведем еще одну схему, предложенную Егером¹ для измерения внутреннего сопротивления элементов, которая также характеризуется отсутствием тока в цепи элемента. В данном случае навстречу измеряемому элементу включается второй, имеющий ту же ЭДС (рис. 36). Производят одно измерение при замкнутом на короткое сопротивление R_1 , второе — с включенным полностью R_1 , и получают:

1 измерение:

$$R_x = R_3 \cdot \frac{R_2}{R_4},$$

2 измерение:

$$R_x = R_3 \cdot \frac{R'_2}{R'_4} - R_1;$$

отсюда определяется искомое сопротивление:

$$R_x = R_1 \cdot \frac{\frac{R_2}{R_4}}{\frac{R'_2}{R'_4} - \frac{R_2}{R_4}}.$$

Если сопротивление гальванического элемента измерять обычным мостиком Уитстона, т. е. пользуясь лишь омическими сопротивлениями, то элемент окажется под током. Соответствующим подбором сопротивлений можно изменить силу тока в элементе и определить зависимость сопротивления от силы тока. Первые измерения такого рода произведены Мансом с помощью гальванометра с магнитной стрелкой. Измеряемый элемент является при этом единственным источником тока в схеме (рис. 37). Уравнивание считается достигнутым в том случае, когда, при размыкании и замыкании ключа S_2 , ток i_g в измерительной диагонали не изменяется. Тогда

$$I. R_x = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_4} \quad II. i_g = i_g \cdot \frac{R_2 + R_3 + R_4}{R_2 + R_4}$$

при разомкнутом S_2 .

Нернст² предложил мостик, все четыре ветви которого состоят из электролитов (рис. 38). В сосуд R_x наливается испытуемая жидкость. Последовательно с этим сосудом включен сосуд R_2 , снабженный передвижным

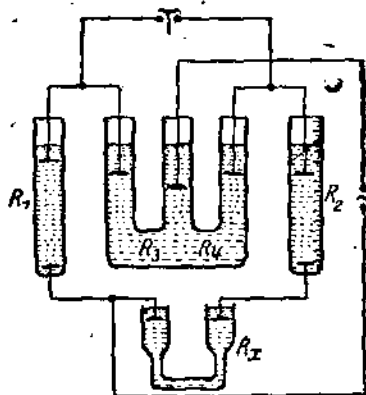


Рис. 38. Электролитический мостик по Нернсту.

R_x — сопротивление измеряемого электролита; R_1, R_2, R_4 — постоянные сопротивления сравниваемых электролитов; R_3 — переменное сопротивление сравниваемого электролита.

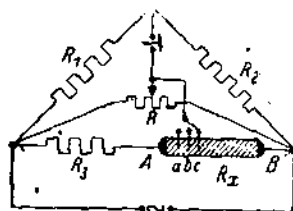


Рис. 39. Измерительный мостик Шидловского с многоэлектродными сосу- дами.

R_1, R_2 — переменные известные сопротивления; R_3 — постоянное известное сопротивление; A, B — конечные электроды, a, b, c — промежуточные электроды; R_x — переменное уравнивающее сопротивление.

¹ W. Jaeger, Elektrische Messtechnik, Изд. 3, стр. 396, Лейпциг (1928).

² W. Nernst, Z. physikal. Ch. 14, 636 (1894).

электродом со шкалой. Мостик уравнивается с помощью R_2 . Тогда:

$$R_x = R_1 \cdot \frac{R_4}{R_3} - R_2.$$

Для наполнения сосудов в ветвях мостика применяют раствор маннита, обладающий очень малым температурным коэффициентом (121 г маннита, 4 г борной кислоты, 0,06 г хлористого калия на 1 л воды). Удельное сопротивление раствора при 18° С равно 0,00097.

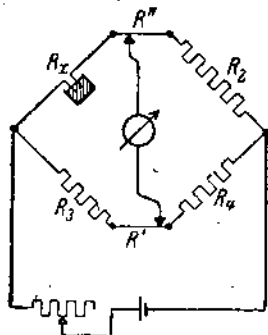


Рис. 40. Мостик для измерения проводимости фирмы Лидс и Норсруп. Схема для постоянного тока.

R_x — измеряемое сопротивление; R_2, R_3, R_4 — уравнивающие сопротивления; R' — сопротивление для точной настройки; R'' — сопротивление для измерения малых сопротивлений.

Остановимся также на схеме Шидловского,¹ в которой устраняется поляризация электродов. Она изображена на рис. 39 (см. стр. 213). Применяемый сосуд снабжен пятью электродами, именно, двумя коническими кольцевыми из платиновой жести и тремя петлевыми a, b, c . При измерении один из петлевых электродов соединяется с нулевым прибором, так что в третьей и четвертой ветви моста оказывается по одному электроду. Таким образом, влияния электродов взаимно уничтожаются. Сопротивления R_1 и R_2 — переменные и служат для измерения. Сопротивление R является уравнительным. Подобная же схема была предложена в 1925 году Шене.²

Фирмой Лидс и Норсруп изготавливается прибор, принцип которого является развитием способа Джонса и Шидловского.³ Переключение с помощью многополюсного ключа дает возможность использовать мост для измерения на постоянном и переменном токе. На рис. 40 изображена принципиальная схема для постоянного тока, на рис. 41 — для переменного. Емкости C_1 и C_2 при измерении на постоянном токе не отключаются, так как совершенно на него не влияют. Поэтому они опущены на принципиальной схеме,

рис. 40. Кроме того опущен коммутатор на входе тока. Назначение его — исключить возможные термотоки — в случае постоянного тока и несимметрию моста — при переменном токе. С помощью реохорда R' можно производить точное уравнивание. Реохорд R'' применяется при измерении сопротивлений меньше 0,1 Ω ; он снабжен шкалой. В ветвь R_2 включено, кроме того, уравнительное с сопротивлением для реохорда R'' в его нулевом положении (направо). Для ясности оно на схеме не изображено. При измерениях на переменном токе пользуются, кроме того, для уравнивания сдвига фаз конденсаторами C_1 и C_2 . При этом конденсатор C_1 служит для тонкой регулировки и обладает емкостью в $1/5$ — $1/10$ максимальной емкости от C_2 . Оба конденсатора экранированы. Для уравнивания емкости моста относительно земли применяют схему Вагнера⁴ (r_1, r_2, C, E_2). Уравнивание относительно земли производится по общеизвестным способам,

¹ Th. Shedlowsky, J. Am. chem. Soc. 52, 1793 (1930).

² O. Schöde, Герм. пат. 438 790.

³ P. H. Dike, Rev. sci. Instr. 2, 379 (1931).

⁴ Подробности см. K. W. Wagner, Zur Messung dielektrischer Verluste mit der Wechselstrombrücke, Elektrotechn. Z. 32 1001 (1912).

применяемым для мостиков переменного тока. Для той же цели служит заземление нулевого прибора (E_1). Источником тока является ламповый генератор.

Кроме описанных способов, основанных на применении мостика (число которых может быть значительно расширено на основании теории мостиков с переменным током) можно, конечно, применять и другие способы измерения сопротивлений. Так, например, можно измерять силу тока и падение напряжения и отсюда вычислить сопротивление жидкости. Недавно стали с успехом применять при работе по нулевому способу для увеличения

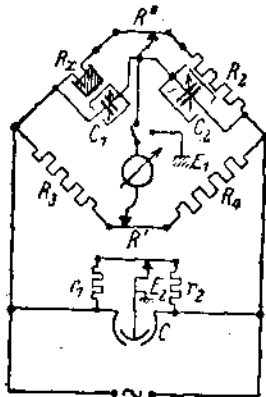


Рис. 41. Мостик для измерения проводимости фирмы Лидс и Нюрсруп. Схема для переменного тока.

C_1, C_2 — емкости для компенсации сдвига фаз; E_1 — заземления; r_1, r_2 — сопротивления в ветке Ватнера, служащие для устранения емкостного действия по отношению к земле отдельных частей мостика. Остальные обозначения те же, что и на рис. 40.

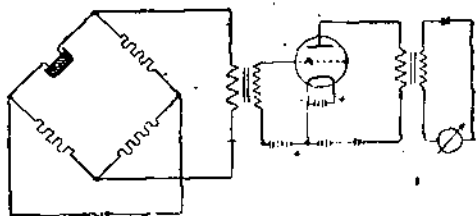


Рис. 42. Мостик Уитстона с усилителем нулевых токов (по Мухомискому).

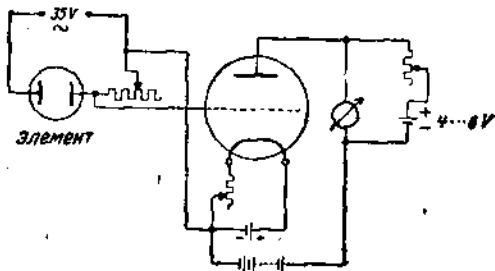


Рис. 43. Включение триодометра Эргардта в качестве измерителя проводимости.

чувствительности мостиков переменного тока ламповые усилители. Основной патент по применению лампового усилителя перед нулевым прибором принадлежит фирме Телефункен.¹ Можно на выходе включать либо прибор для измерения переменного тока (иногда ставя по пути трансформатор для освобождения от анодного постоянного тока), либо прибор для измерения постоянного тока, помещая перед ним ламповый или сухой

¹ Гер. пат. 359 902. Подробное описание применения ламповых усилителей при определении электропроводности можно найти у R. Lorenz и H. Klauer [Über eine verbesserte Methode der Leitfähigkeitsmessung durch Einführung des Röhrenverstärkers und ihre Begründung, Z. anorg. Chemie 136, 121–146 (1924)]. Здесь же приведены опыты с силой звука с усилителем и без такового, из которых усматривается, что минимум при усилении значительно острее. В той же работе указывается способ выравнивания емкости электродов.

выпрямитель. Предложенная Мухлинским¹ простая схема изображена на рис. 42; другую схему, основанную на передаче падения напряжения вдоль сопротивления, включенного перед сосудом, на ламповый усилитель, т. е. по существу, способ, основанный на измерении отклонения, применил в своем „триодометре“ Эргард² (рис. 43).

β) Способы, основанные на измерении отклонения.

Описанные в предыдущем абзаце нулевые способы пригодны, главным образом, для лабораторий, а также для периодического контроля производства, поскольку дело идет о простой и компактной переносной установке.

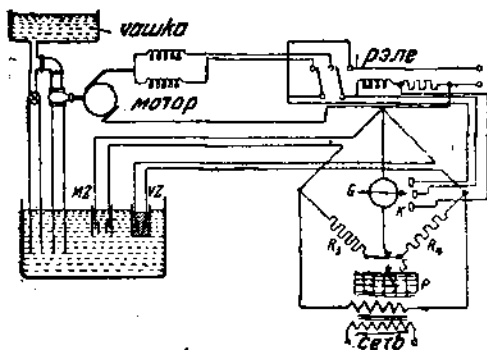


Рис. 44. Регулирование концентрации с помощью измерения проводимости (Лидс и Норсруп).

MZ — измерительный элемент; VZ — сравнимый элемент; R₃, R₄ — постоянные сопротивления; K — регулирующий контакт; P — бумага с пишущим пером S; G — гальванометр.

Но наибольшую ценность для практического применения имеют схемы, которые не требуют надзора, допускают осуществление непрерывного контроля, чаще всего — в форме непрерывной записи на диаграммной бумаге. К этому присоединяется еще, в особых случаях, тревожная сигнализация, например, тогда, когда состав определенного продукта существенно изменяется. Измерение электропроводности было применено с большим успехом для обнаружения течи питательной воды паровых котлов. При наличии течи прибор показывает значительное увеличение электропроводности конденсата вследствие проникновения охлаждающей воды сквозь поврежденную стенку трубы. В этом случае можно привести в действие какой-либо сигнал, например, с помощью гальванометра с падающей дугой (гл. III § 4). Автор применял такой способ для последующего контроля, управляемого ручным способом опреснителя питательной воды, — он оправдал себя вполне, в особенности для контроля ночных смен обслуживающего персонала.

Способы, описанные в качестве нулевых, можно превратить в способы, основанные на измерении отклонений, если в схеме мостика не производить изменений, а подавать ток в измерительной диагонали на измерительный прибор. Из теории мостика³ следует, что характеристика „измерения сопротивления-измеряемый ток“ представляет собой не прямую, а гиперболу. Для соответствующих пределов измерений можно, в большинстве случаев, так подобрать сопротивления ветвей, что характеристика на данном участке приблизится к прямолинейной. В качестве указателей тока можно использовать упомянутые ранее приборы переменного тока или приборы постоян-

¹ W. Muchlinsky, цит. выше, стр. 470.

² U. Ehrhardt, Chem. Fabr. 2, 444 (1929).

³ См. об этом, напр., J. Kröner, Wechselstrombrücken vom Wheatstone-Typ, Arch. techn. Messen, J 921, июнь (1932).

ного тока, присоединенные через выпрямитель. Через выпрямители можно пользоваться также приборами со скрещенными рамками.

Можно также автоматически свести измерение к нулевому способу. Для этого в качестве нулевого прибора используют гальванометр с падающей дугой, регулирующий сопротивление одной из ветвей моста в тот момент, когда указывающий прибор выходит из нулевого положения. Это изменение сопротивления приводит мост к новому положению равновесия. С реостатом связано перо для записи или указатель, положение которого прямо отмечает изменение электропроводности. Такой „самопишущий компенсатор“ выпущен фирмой Лидс и Норсруп. Указатель нулевого прибора можно с помощью контактных приспособлений заставить управлять регулятором, поддерживающим, например, постоянство состава жидкой смеси. Схема такого регулирования изображена на рис. 44. В данном случае, в качестве нулевого, применен электродинамический прибор. Две падающих дуги движутся через равные промежутки времени над указателем нулевого прибора. В случае отклонения стрелки прибора система рычагов до тех пор изменяет сопротивление одной из ветвей моста, пока не восстановится равновесие и стрелка прибора не вернется на нуль. С подвижным реостатом связан указатель или перо для записи. Работа схемы не зависит от колебаний напряжения.

Способ прямого отклонения с электродинамическим двухрамочным прибором применяет фирма Сименс и Гальске, рис. 45. Работа схемы не зависит от колебаний напряжения. Применяя добавочное напряжение,¹ можно устанавливать почти любые пределы измерений. Добавочное напряжение подают так же, как и при приборах с перекрестными рамками постоянного тока, пропуская через измерительную рамку добавочный ток. Таким образом, нижний предел измерений лежит не при нулевом токе, а при полном добавочном. Для устранения выскакивания стрелки за пределы шкалы, механические ограничители заменены параллельно к электродам включенным сопротивлением b^1 , подобранном так, что ни размыкание, ни короткое замыкание в цепи электролов не может повредить прибора. Величина параллельно включенного сопротивления и его соотношение с сопротивлениями b^1 и c определяют предел измерений и характер шкалы. Для четкого обнаружения возможных расстройств производственного процесса стрелка при отсутствии тока в схеме становится против особой метки на шкале.

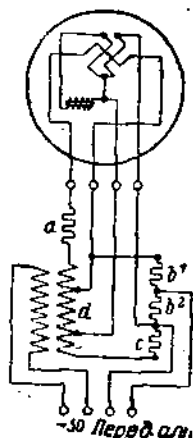


Рис. 45. Схема измерителя проводимости (Сименс-Гальске).

a — добавочное сопротивление; b^1 , b^2 — сопротивления ветвей моста; d — трансформатор.

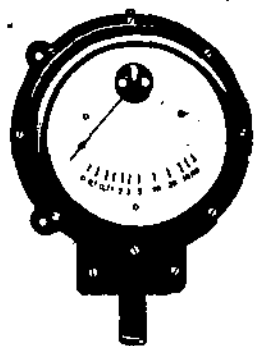


Рис. 46. Указатель измерителя проводимости Сименса со шкалой, градуированной на процентное содержание соли в воде.

¹ См. также: G. Keinath, Die Technik elektrischer Messgeräte, III изд. т. II стр. 263 Мюнхен (1928).

Недавно фирма Сименс и Гальске стала применять также электроизмерительные приборы с мягким железом. На рис. 46 изображен измеритель электропроводности Сименс и Гальске с электродинамическим измерителем.

Не зависящий от колебаний напряжения измеритель электропроводности с электродинамическим указателем строится также Обществом измерительной техники в Бохуме.

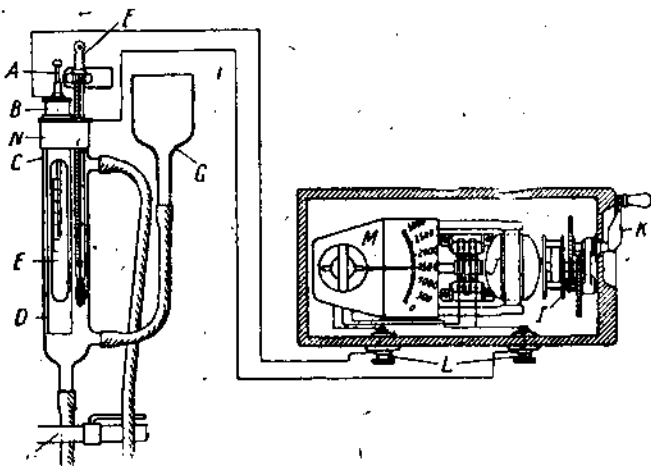


Рис. 47. Схема водоиспытателя „Дионик“ (Dionic-Wasserprüfer) фирмы Evershed и Vignoles.

A — подвижной внутренний электрод; B — соединительная головка; C — стеклянный футляр; D — внешний электрод; E — стеклянная трубка с температурной шкалой, открытая в нижнем конце; F — термометр; G — воронка; H — кран; I — регулятор силы напора, J — арматура; K — вращающаяся ручка; L — клеммы, присоединяемые к элементу; M — измерительный прибор; N — штыковая головка.

Фирма Эвершед и Виньоль также выпустила в продажу измеритель электропроводности под названием „водоиспытатель Дионик“. ¹ Принципиальная схема указывающего прибора дана на рис. 47, самопишущего — на рис. 48.

Измерение напряжения можно производить и по способу отклонения, если поддерживать напряжение источника тока постоянным. Таким образом измерение сведется к измерению силы тока. Схему, в которой в самом сосуде применяется переменный ток, который затем выпрямляется по схеме Греча, предложил Мухлинский. ² Схема, понятная без дальнейших разъяснений, изображена на рис. 49.

§ 24. Компенсация температуры

Необходимо более подробно остановиться на компенсации температуры. Как уже ранее указывалось (стр. 235), влиянием температуры на измерение электропроводности нельзя пренебрегать, чтобы не получить значительных ошибок. В некоторых случаях удается избежать поправки на температуру,

¹ A. Herczeg, Helios Lpzg. Export 34, 281 (1928).

² W. Muchlinsky, Chem. Fabr. 4, 470 (1931).

помещая испытуемую жидкость в термостат определенной температуры. Другой способ заключается в нанесении на шкалу указывающего прибора кривых температурных поправок. В этом случае приходится отдельно определять температуру. Подобная шкала с поправочными кривыми, в выполнении фирмы Сименс и Гальске, изображена на рис. 50. В измерителе электропроводности фирмы Лидс и Норсруп контрольный элемент VZ (рис. 44) помещен в измеряемую жидкость, чем и компенсируются колебания температуры. В приборе другого типа той же фирмы компенсация температуры производится не контрольным сосудом, а от руки, с по-

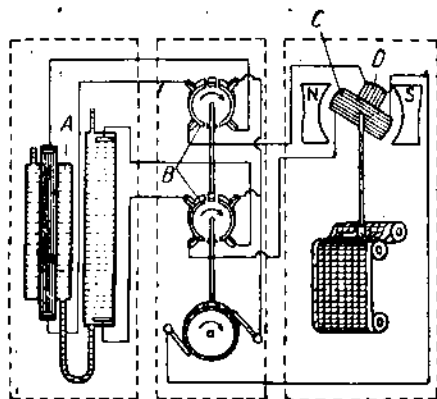


Рис. 48. Схема „Dionic“—водониспытателя (самописца фирмы Evershed и Vignoles.

A — температурная компенсация; B — щетки
C — токовая катушка; D — вольтовая катушка.

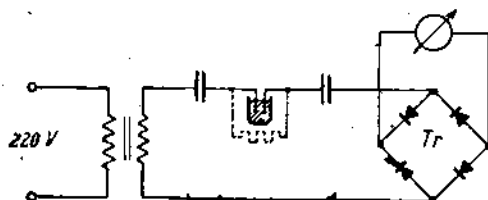


Рис. 49. Измерение проводимости по измерению тока при постоянном напряжении (по Мухлинскому).

Tr — сухой выпрямитель по схеме Греча.

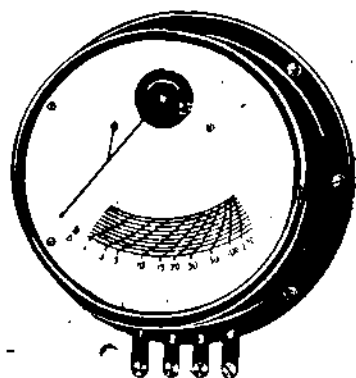


Рис. 50. Указатель для измерителя проводимости Сименса в качестве измерителя содержания соли в воде, с температурными поправочными кривыми.

мощью реостата. Подобным же образом устроены приборы и других фирм. Автоматическим компенсирующим реостатом снабжен также и описанный ранее измеритель электропроводности Общества измерительной техники в Бохуме. У „водониспытателя Дионик“ фирмы Эвершед и Виньоль (рис. 47) в измерительном сосуде находится термометр. В зависимости от отсчета по термометру, внутренний электрод A можно опускать или поднимать, вследствие чего изменяется и действующее сечение или действующая длина столба жидкости. Электрод для простоты снабжен меткой. Если эта метка установлена против мениска ртути в термометре, то компенсация достигнута. У самопишущего измерителя той же фирмы (рис. 48) последовательно с вольтовой катушкой прибора соединен жидкостный реостат, температурный коэффициент которого одинаков с температурным коэффициентом исследуемой жидкости. Последняя омывает также контрольный сосуд.

Компенсацию температуры с помощью параллельных и последовательных сопротивлений с определенным температурным коэффициентом применяют,

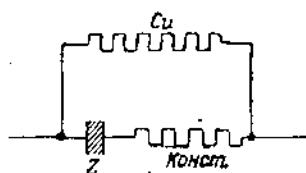


Рис. 51. Температурная компенсация фирмы Сименс и Гальске.

Z — элемент; Cu — медное сопротивление; конст. — константа — новое сопротивление.

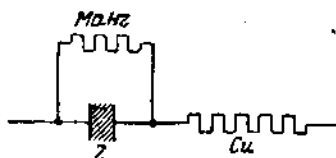


Рис. 52. Температурная компенсация фирмы Messstechnik, Bochum.

Z — элемент; Cu — медное сопротивление; Манг. — манганиновое сопротивление.

как уже указано, фирмы Сименс и Гальске и Измерительная Техника в Бохум. На рис. 51 изображена компенсация первой фирмы, на рис. 52 — второй.

§ 25. Электроды

Можно сказать, что каждая фирма, изготовляющая измерители электропроводности, дает электродам и сосудам свою конструкцию. Поэтому совершенно невозможно перечислить все имеющиеся в продаже типы электродов. Целый ряд их приводится в соответствующих главах книги Оствальд-Лютер-Друкер.¹ Поэтому мы особенно рекомендуем ознакомиться с этой книгой. Кольрауш и Хольборн² также приводят большое количество конструкций электродов и сосудов. Вообще можно сказать, что большинство сосудов для единичных измерений изготавливается из стекла, в которое впаяны плоские или полуцилиндрические электроды. Важна определенность формы сосуда и полная неподвижность электродов. Совершенно очевидно, что при малом расстоянии между электродами всякое геометрическое изменение сразу же сказывается на градуировочной постоянной сосуда („электролитической емкости“) в виде значительной погрешности.

Для непрерывных измерений применяют электроды, через которые протекает жидкость, чаще всего — в виде открытых снизу сосудов, имеющих в верхней части отверстия для облегчения притока жидкости. В этом случае особенное значение приобретает прочность крепления электродов, так как они находятся под напором струи жидкости. Кроме того существенно, чтобы измерительный сосуд не представлял сопротивления протеканию жидкости и чтобы электроды

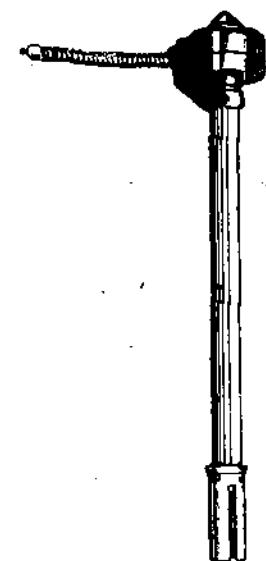


Рис. 53. Клеточный электрод Сименса по Шёне как проточный прибор.

¹ Ostwald-Luther-Drucker, цит. выше, стр. 609—612.

² Kohlrausch, Holborn, цит. выше, стр. 14—21.

были постоянно покрыты ею. При жидкостях, содержащих газ или воздух, необходимо также заботиться о том, чтобы пузырьки газа или воздуха не уменьшали действующей поверхности электродов. В некоторых случаях применяют, вместо стеклянных, сосуды из нержавеющей стали и изготавливают из этого же материала и электроды. Плейснер применяет в качестве т. наз. „погружного“ электрода открытый внизу и снабженный в верхней части отверстиями стеклянный сосуд, в середине которого находится неподвижный стеклянный шип. С внутренней стороны сосуда и на шип напаяна платиновая сетка, служащая электродом. Фирма Сименс и Гальске применяет клеточный электрод по Шёне, в котором внешняя металлическая клетка является одним электродом, а расположенный по середине клетки штифт — другим.

Такого рода устройство не зависит от находящихся вне клетки металлических частей (стенок, трубок и т. д.) и от размеров внешнего пространства, занимаемого жидкостью. На рис. 53 изображен погружной прибор с клеточным электродом, на рис. 54 — проточный прибор. Выбор материала электрода зависит от состава исследуемого электролита. Общество измерительной техники применяет электроды из тонко-размолотого прессованного угля, монтированные на винтовом штуцере.

Покрытие электродов платиновой чернью увеличивает их поверхность. Но при некоторых электролитах на почерненной поверхности может идти адсорбция, поэтому в таких случаях следует предпочесть гладкую поверхность.¹ При очень малой электропроводности электролита можно вообще пользоваться гладкой поверхностью. В приборах для непрерывного измерения также избегают чернения электродов.

§ 26. Практическое применение

Различные возможности практического применения измерения электропроводности уже рассмотрены попутно в предыдущих параграфах. Измерение электропроводности оказывает большие услуги как при технических измерениях (утечка охлаждающей воды), так, в особенности, при химических реакциях обменного разложения. В заключение опишем, в виде особого примера, проведение непрерывного газового анализа с помощью предшествующей химической реакции.

Доказательством применимости способа электропроводности к газовому анализу служит способ непрерывного анализа CO_2 Гордона и Лемана,²

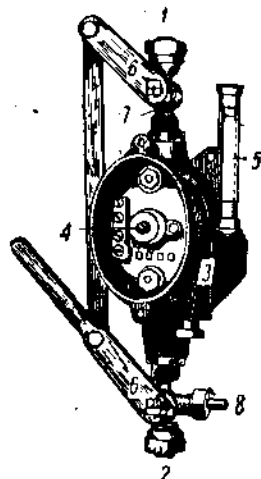


Рис. 54. Клеточный электрод Сименса по Шёне как проточный прибор.

1 — вход воды; 2 — выход воды; 3 — измерительная камера; 4 — электрод (погруженный в измерительную камеру); 5 — термометр, измеряющий температуру воды; 6 — механически связанные двухходные краны для впуска и одновременного выпуска воды из измерительной камеры; 7 — выпуск воды в измерительную камеру; 8 — выпуск воды из измерительной камеры при прекращении впуска

¹ И. И. Жуков, Электрохим. свойства гладких слоев платин. метал., Журн. Общ. Хим. т. III, 958 (1933).

² K. Gordon и J. F. Lehmann, J. sci. Instr. 5, 123 (1928).

который мы здесь вкратце опишем в виду его оригинальности. В основу способа положен следующий принцип: исследуемая смесь газов реагирует с определенной жидкостью; устанавливающееся при этом равновесие между первоначальным раствором и образовавшимся в результате реакции с газом новым соединением определяется с помощью измерения электропроводности, результаты которого и служат целям анализа. По этому способу

малые количества CO_2 в газовых смесях любого состава определяются непрерывно

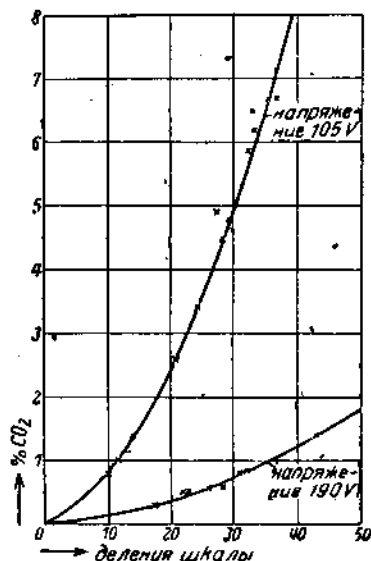


Рис 55. Зависимость проводимости от содержания CO_2 в растворе BaCO_3 , через который пропущена смесь газов.

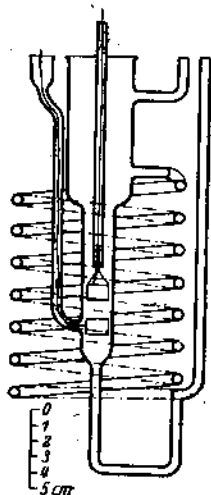


Рис 56. Электролитический сосуд для определения CO_2 с помощью раствора BaCO_3 .

с помощью пропускания смеси сквозь насыщенный раствор углекислого бария при постоянной температуре и регистрации электропроводности самопишущим миллиамперметром переменного тока. Вкратце приводим физико-химические основы способа.

Концентрация образующегося в данный момент двууглекислого бария пропорциональна парциальному давлению углекислоты в находящейся в тесном соприкосновении с жидкостью газовой смеси, тогда как концентрация углекислого бария в присутствии избытка твердой соли соответствует насыщению. По закону действующих масс, из уравнений реакции



следует, что постоянная равновесия

$$k = \frac{[\text{Ba}][(\text{HCO}_3)_2]}{[\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2]} \quad (3)$$

Электропроводность, а, следовательно, и сила тока J , проходящего по находящемуся в равновесии раствору (при постоянстве приложенного напря-

жения) пропорциональна концентрации каждого из ионов, Ва и HCO_3 . Отсюда, согласно (3), концентрация бикарбоната:

$$B = A \cdot J^3,$$

где $A = \text{const.}$

Так как содержание бикарбоната B пропорционально x , — процентному содержанию CO_2 в газовой смеси, то

$$x = C \cdot J^3,$$

где C — постоянная, зависящая от геометрической формы и расстояния между электродами, а k — постоянная равновесия, зависящая от температуры.

Если в качестве самописца взят прибор переменного тока с углом отклонения, пропорциональным J^2 , то

$$x = C \cdot a^{3/2}$$

Правильность этого соотношения была проверена экспериментально Гордоном и Леманом при 105 V для 0—10% CO_2 и при 190 V — для 0—2% CO_2 многомесячными опытами при 50° C на приборах со шкалой, пропорциональной корню квадратному из силы тока (время установки — 1 минута) (см. рис. 55).

Способ этот восполняет пробел в определении малых содержаний CO_2 , но имеет тот недостаток, что требует термостата для достижения постоянства результатов. Предел измерений может быть значительно изменен с помощью изменения приложенного напряжения или расстояния между электродами. Устройство электролитического сосуда показано на рис. 56. Испаряющуюся жидкость необходимо периодически пополнять добавлением дистиллированной воды.

3. Диэлектрическая постоянная

§ 27. Обзор

Применение диэлектрической постоянной для целей анализа встречается лишь в отдельных случаях. Это происходит, с одной стороны, от того, что диэлектрические постоянные различных веществ в большинстве случаев мало отличаются друг от друга, с другой стороны — потому, что измерение диэлектрической постоянной при помощи указывающего или самописющего прибора требует большого количества сложных приспособлений. Из дальнейшего изложения станет ясно, однако, что в одном специальном случае все же оправдалось применение сложной аппаратуры, именно, в „Сиккометре“, приборе Гейлана и т. д. Случай этот — определение содержания воды в твердых и жидких телах.

Для полноты изложения укажем также, что диэлектрической постоянной пользуются не только для химического анализа, но и для иных целей. Так, имеются приборы для определения толщины твердых тел, например, резиновых лент („Идометр“ фирмы Сименс и Гальске), приборы для определения давления жидкостей и газов. Тренделенбург¹ при конструировании

¹ F. Trendelenburg, Z. techn. Physik 11, 465 (1930).

конденсаторного измерителя использовал зависимость диэлектрической постоянной бензола от давления.

§ 28. Физические основы

Здесь мы можем лишь вкратце коснуться тех физических закономерностей, которые связаны с диэлектрической постоянной; за подробностями следует обратиться к большим руководствам по физике и другим специальным сочинениям.¹ Таблицы диэлектрических постоянных приведены у Ландольта-Бернштейна.²

Связь между диэлектрической постоянной, плотностью и температурой определяется законом Клаузиуса-Мозотти:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = L \quad (1)$$

где

ϵ — диэлектрическая постоянная,

ρ — плотность,

L — характеристика для данного вещества постоянная.

Далее мы имеем выражение $L = \frac{P}{M}$, где M — молекулярный вес, P — так называемая молекулярная поляризация.

P , а, следовательно, и L оказались постоянными лишь для воздуха, вообще же они являются функцией давления и температуры. Уравнение (1) развернуто Тренделенбургом³ в приближенное выражение

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{3L}{1 + \epsilon^2 L^2 - 2\epsilon L} \cdot \Delta\epsilon + \frac{3\epsilon}{1 + \epsilon^2 L^2 - 2\epsilon L} \cdot \Delta L + \dots \quad (2)$$

где

$$\epsilon = \frac{2\epsilon L + 1}{1 - \epsilon L} \quad (3)$$

Можно положить $\Delta\epsilon = \rho K \cdot p$, где K — сжимаемость, p — давление. Для быстрых изменений давления необходимо подставить, вместо $K_{\text{изотерм.}}$, адиабатическую сжимаемость, которая связана с первой соотношением:

$$K_{\text{адиаб.}} = \frac{c_p}{c_v} \cdot K_{\text{изотерм.}} \quad (4)$$

Далее, оказалось, что жидкости с очень малым дипольным моментом характеризуются очень слабой зависимостью диэлектрической постоянной от температуры.⁴

Для смеси двух веществ, при их идеальной негомогенности,⁵ имеет силу правило Пьеркара⁶

$$\epsilon = \epsilon_2 \left[1 + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{a\epsilon_1 + b\epsilon_2} \cdot d \right] \quad (5)$$

¹ Напр., Ostwald-Luther-Drucker, цит. выше, стр. 663—670. P. Debye Polare Molekeln, Leipzig (1929) (есть русск. пер.).

² Landolt-Börnstein, цит. выше.

³ Trendelenburg, цит. выше, стр. 466.

⁴ P. Debye цит. выше.

⁵ Идеально-негомогенные смеси характеризуются отсутствием всяких соединений в растворителе.

⁶ A. Pierkara, Physikal. Z. 31, 579 (1930).

где

- ϵ_1, ϵ_2 — диэлектрические постоянные компонентов 1 и 2 смеси,
 d — объемная концентрация компонента 1,
 a, b — постоянные.

Правило приложимо лишь при $d < 1$.

Из приведенного соотношения видно, что при анализе необходимо знать две постоянные a и b , что уже при двухкомпонентных смесях не дает простой закономерности, а при трехкомпонентных получается совершенно неясная картина.

Томсон и Нернст¹ установили зависимость между диэлектрической постоянной и способностью жидкости вызывать диссоциацию растворенного вещества, которая может быть сформулирована следующим образом:

„Чем больше диэлектрическая постоянная данной среды, тем больше, при прочих равных условиях, электролитическая диссоциация растворенного в нем вещества“.

Для полноты изложения укажем еще на связь между скоростью распространения длинных электрических волн и диэлектрической постоянной. Мы имеем:

$$c = \frac{\text{const.}}{\sqrt{\epsilon}} \quad (6)$$

Если λ_0 — длина волны в воздухе, λ — в среде с данной диэлектрической постоянной, то

$$\epsilon = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 = n^2 \quad (7)$$

где n — показатель преломления длинной волны при переходе из воздуха в данную среду.

Далее, по Вайману² для проводящих диэлектриков:

$$\tau \cdot \gamma = \sqrt{\epsilon} \quad (8)$$

где τ — период колебания погруженного в проводящую среду осциллятора, γ — электропроводность среды. Формула пригодна лишь для очень малых периодов (исследованы $\tau = 1,4 \cdot 10^{-8} \dots 81 \cdot 10^{-8}$).

§ 29. Способы измерения

В качестве способов измерения применяются:

- 1) Нулевой способ с мостиком [равновесный мост].
- 2) Способ измерения по отклонению с мостиком [неравновесный мост] с выпрямителем по Вальтеру и Карстену
- 3) Схема Лехера (Друде).
- 4) Способ половины резонансной кривой (Риггер, Тренделенбург).

¹ W. Nernst, Z. physikal. Ch. 43, 385 (1903).

² См. M. Le Blanc, Lehrbuch d. Elektrochemie, 9 и 10 изд., стр. 140, Лейпциг (1922).

³ I. Wymann, Physic. Rev. 35, 623 (1930).

а) Нулевой способ с мостиком (равновесный мост).

Нулевой способ с мостиком применяется, в первую очередь, для лабораторных измерений, а также для спорадических измерений на производстве. Из принципиальных соображений он приводится первым.

Измерение диэлектрической постоянной по схеме нулевого мостика производится различными способами. Простейший из них¹ — обычный мостик Уитстона (рис. 57). Прежде всего устанавливают мостик так, чтобы $R_3 = R_4$. Измерительный конденсатор C_1 имеет диэлектриком воздух; эталонный конденсатор C_2 переменной емкости (вращающийся) устанавливается так, чтобы в измерительной диагонали, в которую включен телефон, не было тока. Тогда:

1. Измерение: I. $C_1 = C_2$.

Затем измерительный конденсатор заполняется исследуемым диэлектриком и снова производится установка конденсатора C_2 , имеем

2. Измерение: II. $C'_1 = \varepsilon C_1 = C'_2$.

Отсюда следует:

$$\varepsilon = \frac{C'_2}{C_2}.$$

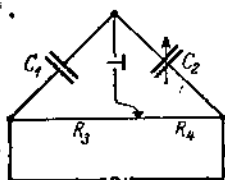


Рис. 57. Измерение диэлектрической постоянной мостиком Уитстона.

C_1 — измерительный конденсатор; C_2 — эталонный конденсатор; R_3, R_4 — струна или магазин сопротивлений.

Вместо омических сопротивлений R_3 и R_4 можно применить также два одинаковых конденсатора. Можно произвести также три измерения, причем один раз измеряется жидкость с известной диэлектрической постоянной. Допустим, в самом общем случае, что C_3 и C_4 не совершенно одинаковы (рис. 58). Тогда получим:

1. Измерение: диэлектрик в C_1 — воздух

I. $C_1 \cdot C_4 = C_2 \cdot C_3$.

2. Измерение: в C_1 — диэлектрик с диэлектрической постоянной ε_0

II. $\varepsilon_0 \cdot C_1 \cdot C_4 = C'_2 \cdot C_3$

3. Измерение: в C_1 — исследуемый диэлектрик

III. $\varepsilon \cdot C_1 \cdot C_4 = C''_2 \cdot C_3$.

Отсюда

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \frac{C''_2}{C'_2}.$$

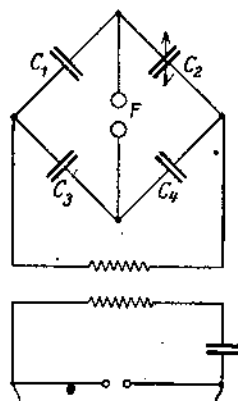


Рис. 58. Измерение диэлектрической постоянной мостиком Уитстона с четырьмя конденсаторами. Источником тока служит индукционная катушка, нульприбором — искровой промежуток.

C_1 — измерительный конденсатор; C_2 — эталонный конденсатор; C_3, C_4 — постоянные конденсаторы в 3 и 4 ветвях моста, F — искровой промежуток.

¹ W. Nernst, Z. physikal. Ch. 114, 626 (1894).

Эти способы не дают удовлетворительных результатов в тех случаях, когда испытуемая среда обладает хорошей электропроводностью. В этом случае, вследствие возникновения сдвига фаз, невозможно добиться отсутствия отклонения в указателе тока (например, полного молчания телефона). Приходится выравнивать и сдвиг фаз, включая параллельно эталонному конденсатору омическое сопротивление, сообщающее первому электрическую проводимость, после чего общеизвестными способами¹ предпринимать выравнивание тока и разности фаз. Этот способ, разработанный Нернстом, схематически изображен на рис. 59. Ход измерения следующий:

1. Прежде всего уравнивают сопротивления R_1 и R_3 обеих жидкостей. Равенство их контролируется неизменностью нулевого положения при перемене R_1 и R_3 местами.

2. Затем включают измерительный конденсатор C_x с воздушным диэлектриком параллельно C_2 и устанавливают C_2 так, чтобы исчез звук в телефоне. При этом получится емкость C''_2 . После этого включают C_x параллельно C_4 и снова уравнивают мост с помощью C_2 . Пусть полученная емкость будет C'_2 . Отсюда при воздухе в качестве диэлектрика $C_x = \frac{1}{2}(C'_2 - C''_2)$.

3. После этого заполняют измерительный конденсатор диэлектриком с известной постоянной ϵ_0 и поступают по предыдущему. Электропроводность диэлектрика уравнивается с помощью жидкостных сопротивлений R_2 или R_4 . Тогда:

$$C'_x = \epsilon_0 \cdot C_x = \frac{1}{2}[C''_2 - C''_1].$$

4. Наконец, производят то же измерение, что и при 3, но с испытуемым диэлектриком, и получают:

$$C''_x = \epsilon \cdot C_x = \frac{1}{2}[C''_1 - C''_2].$$

В результате получается:

$$\epsilon - 1 = \frac{(\epsilon_0 - 1) \cdot (C''_x - C_x)}{(C'_x - C_x)}. \quad (10)$$

В этом выражении, вследствие дифференциального действия емкостей, исключается емкость соединительных проводов.

Нулевые способы с мостиком, как уже указано, являются типичными лабораторными. Поэтому мы их подробнее рассматривать не будем.² Практическое применение схемы с мостиком на производстве возможно лишь в измерениях по отклонению. Последний способ и описывается в следующем абзаце.

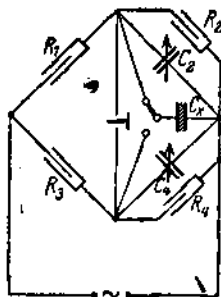


Рис. 59. Мостик Нернста, исключаящий проводимость диэлектрика.

C_x — измерительный конденсатор; C_2 — переменный конденсатор; C_4 — постоянный конденсатор; R_1, R_2 — постоянные жидкие сопротивления; R_3, R_4 — переменные жидкие сопротивления.

¹ См., напр., соответствующие статьи автора в Arch. f. techn. Messen (1931 и сл.)

² Об этих и других чисто лабораторных способах см., напр., Оствальд-Лююр-Друкер, цит. выше.

б) Способ определения ϵ по измерению отклонения (неравновесный мост).

Способ этот заключается в том, что мостик, в одном из конденсаторов которого заключен испытуемый диэлектрик, уравнивается не до отсутствия тока в измерительной диагонали, а наблюдается отклонение указателя тока в зависимости от изменения диэлектрической постоянной. Так как указывающих и самопишущих приборов переменного тока подходящей чувствительности (и с возможно линейной характеристикой) не имеется, то целесообразнее превращать переменный ток в измерительной диагонали

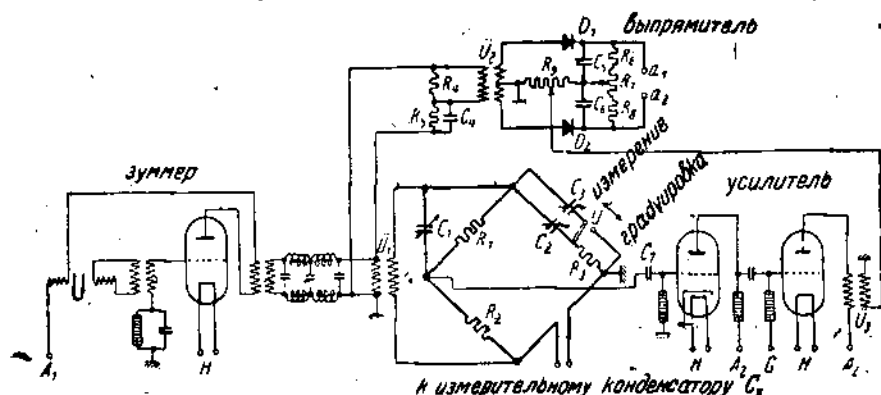


Рис. 60. Принципиальная схема измерения влажности бумаги („Сиккометр“) и резиновых весов („Идометр“) фирмы Сименс и Гальске.

A_1, A_2 — анодное напряжение (полож. полюс); $C_1 \dots C_7$ — конденсаторы; D_1, D_2 — сухие выпрямители; G — сеточное напряжение; H — напряжение накала; $R_1 \dots R_7$ — омические сопротивления; U — выключатель; U_1, U_2, U_3 — индуктивные связи.

мостика в постоянный. При измерении электропроводности такое выпрямление производят, например, с помощью термокреста или сухого выпрямителя. Оба эти способа обладают малой чувствительностью в начальной области измерений. Но в то время, как эта малая чувствительность у термокреста относится за счет чисто квадратичной характеристики „ток-термоток“, у сухого выпрямителя квадратичная характеристика обнаруживается лишь ниже определенного напряжения. Поэтому, применяя соответствующее добавочное напряжение и последующее исключение последнего с помощью симметричного включения, можно получить характеристику, показывающую линейный ход до нуля. Эта схема осуществлена в „Идометре“¹ [резиновых весах] Вальтера и Карстена и в „Сиккометре“² [измерителе влажности бумаги] фирмы Сименс и Гальске. Схема их приведена на рис. 60.

К сказанному необходимо добавить, что для измерения диэлектрической постоянной можно применять и другие схемы, предназначенные для измерения емкостей.

¹ H. Carsten u. C. H. Walter, Siemens-Zs. 11, 158 (1931).

² H. Carsten u. C. H. Walter, Siemens-Zs. 11, 267 (1931).

γ) Схема Лехера (Lscher)

Схема Лехера является типичным лабораторным способом. Она применяется преимущественно в модификации Друде. Способ основан на том, что в контуре, состоящем из двух параллельных линейных проводников, возбуждают стоячие электрические волны и определяют их длину один раз — в воздухе, другой — в исследуемом диэлектрике. Относительно подробностей и литературы отсылаем к руководствам Оствальда-Лютер-Друкера¹ и Кольрауша.² На производстве этот способ не применяется.

δ) Способ половины резонансной кривой

При этом способе, предложенном Риггером³ и разработанным Тренделенбургом⁴ применяется два колебательных контура, при чем

один из контуров имеет постоянную настройку, а второй меняет ее под влиянием изменения емкости конденсатора, содержащего в качестве диэлектрика испытуемое вещество. Первый контур настраивается так, чтобы изменения во втором контуре происходили вдоль кривой резонанса, и, притом, по одной из ее ветвей. В зависимости от изменения емкости измерительного конденсатора по сравнению с емкостью в момент резонанса изменяется анодный ток в одном из контуров, так как оба колебательных контура связаны индуктивно. Этот способ еще не применялся на практике для аналитических целей, хотя его нужно признать очень подходящим. Он нашел применение лишь для отсчета и записи емкостей. Приведенная схема (рис. 61) заимствована из статьи Кейната об измерении давления на резцы при резании.⁵

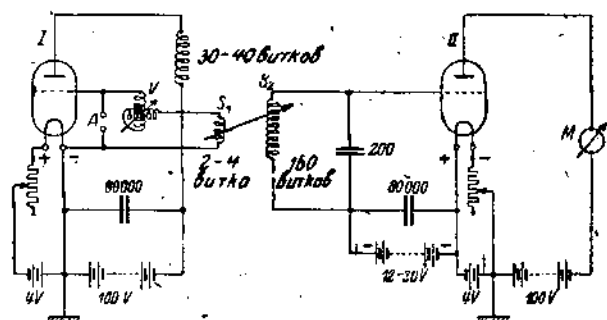


Рис. 61. Метод снятия половины резонансной кривой.

I — колебательный контур с измерительным конденсатором *A*; *II* — индуктивно связанный контур с измерительным прибором *M*; *V* — переменная самоиндукция.

Способ „половины резонансной кривой“ можно превратить в нулевой, пользуясь вместо указателя анодного тока телефоном;⁶ определяя на слух

¹ Ostwald-Luther-Drucker, цит. выше.

² F. Kohlrausch, цит. выше, стр. 730.

³ H. Riegger, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 3, 67 (1924). Первые сведения об измерении изменений состояния по изменению емкости относятся к более раннему времени; так согл. герм. пат. 221 590 (1909) таким образом измеряется изменение высот столба жидкости; брит. пат. 179 264 (1921) использует для этого ламповую схему.

⁴ F. Trendelenburg, цит. выше, 3, 43 (1924).

⁵ G. Keinath, Arch. techn. Messen V, 132—133 (1931); также K. Schnauffer, Arch. techn. Messen, V, 1344—2 (1931).

⁶ При относительно малых изменениях емкости измерительного конденсатора возникают биения низкой частоты.

Возникающие биения, при этом изменяют частоту колебаний контура 1 с помощью переменного конденсатора или переменной самоиндукции до тех пор, пока не исчезнет звук в телефоне, т. е. до момента резонанса. Положение изменяемого элемента контура 1 (конденсатора, самоиндукции) служит мерой емкости содержащего исследуемое вещество конденсатора в контуре 2.

Такого рода измерения производились, например, автором совместно с Гмелином, при производственном контроле на заводе I. G.

Аналогичным способом работает прибор „ДК“ фирмы Гейлан. Он особенно пригоден для определения содержания влаги в бурых углях, зерне и т. п.

Область применения определения содержания влаги в твердых телах по величине диэлектрической постоянной недавно расширена благодаря предложению Эберта и Вальдшмидта.¹ Их мысль заключается в том, что исследуемое вещество не исследуется в качестве диэлектрика, а из него, с помощью какого-либо растворителя, извлекается вся влага. Если встряхивать определенное количество вещества с определенным количеством растворителя и определять затем диэлектрическую постоянную этого растворителя, то величина этой постоянной непосредственно покажет содержание влаги в исследуемом веществе. Указанные авторы нашли, что особенно подходящим растворителем является диоксан, диэлектрическая постоянная которого, в сухом состоянии, приближается к диэлектрической постоянной бензола, т. е. она, примерно, в 35 раз меньше, чем у воды.

Граффундер и Вебер,² применяют для определения диэлектрической постоянной проводящих жидкостей способ замещения. Этот способ состоит в том, что измерительный конденсатор заменяют эталонным, который регулируют (с помощью параллельно включенного сопротивления) так, чтобы в обоих случаях получилась одинаковая емкость и одинаковая разность фаз.

Ещё не применялся, но, повидимому, найдет себе приложение для измерения диэлектрической постоянной способ мостика с неоновой лампой Рихтера и Геффкена.³ Он основан на генерировании колебаний с помощью неоновой лампы. Толчком к такому использованию схемы послужила работа Вюршмидта.⁴

Совсем недавно над определением диэлектрической постоянной солей работал Шупп.⁵ Для этой цели он пользуется как сплавляемыми солями и прессованными порошками, так и смесями. Недостаток прессованных порошков заключается в том, что свойства их зависят от величины зерен и от примененного давления. Шупп установил также влияние электропроводности исследуемого вещества. Для измерений он пользуется способом замещения.

¹ L. Ebert u. E. Waldschmidt, Über die Verfolgung von Adsorptionsvorgängen in verdünnten nichtwässrigen Lösungen mit Hilfe dielektrischer Messungen. Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband cр., 101—112 (1931).

² W. Graffunder u. R. Weber, Z. Physik 65, 723 (1930).

³ H. Geffcken und H. Richter, Z. techn. Phys. 5, 511 (1924).

⁴ Würschmidt, Verh. Dtsch. physikal. Ges. 11, 360 (1913).

⁵ P. Schupp, Messung der Dielektrizitätskonstanten von Salzen. Diss. Techn. Hochschule, Dresden. I. Springer, Berlin (1932).

§ 30. Приложения

Как уже указано, диэлектрическая постоянная еще мало используется при анализах. Несмотря на это мы описали различные способы измерений, так как иногда представляется возможным использовать тот или иной из них. Применение нашли пока лишь приборы „Д. К.“ и „Сиккометр“ для определения влажности. Объясняется это тем, что диэлектрическая постоянная воды = 81, т. е. превосходит постоянные всех других веществ (лишь у некоторых органических соединений диэлектрическая постоянная приближается к 70% значения последней для воды). С другой стороны, не нужно упускать из виду, что всякое случайное содержание влаги совершенно искажает результаты анализа.

Магнитные методы

П. Гмелин.

§ 1. Предмет изложения

В настоящее время уже удалось сконструировать самопишущие магнитные измерительные приборы, нечувствительные к неизбежным в каждом производстве магнитным и механическим помехам, поэтому представляется возможным использовать магнитные свойства материалов для разработки способов заводского контроля. По самой природе своей, эти способы могут применяться лишь в немногих специальных случаях для производимых в лаборатории анализов отдельных проб, подобно тому, как это делается при описанном нами выше спектральном анализе в инфракрасных лучах. В нашем изложении мы не будем касаться общезвестных методов, являющихся обычным достоянием лабораторий по испытанию материалов и относящихся к измерению проницаемости, коэрцитивной силы и остаточного намагничивания металлов. Одним словом мы не будем касаться таких способов магнитных измерений, которые не могут дать однозначных результатов при использовании их для замены химического анализа.¹

Мы ограничимся лишь химическими процессами, при которых возникают или исчезают ферромагнитные вещества, наличие которых можно объективно регистрировать качественно или количественно в виде кривых зависимости намагничивания от температуры.

В этой области применение магнитного способа к химическому анализу, прекрасно оправдало себя при разрешении всех до сих пор поставленных задач.² Поэтому безусловно желательно, чтобы этот способ нашел себе применение и в тех областях, где приходится довольствоваться небольшими количествами вещества и где необходимо быстро выяснить ход химических превращений, в результате которых появляются или исчезают ферромагнитные вещества, определение которых аналитическим путем невозможно. Это имеет место в особенности в тех случаях, когда химический анализ дает лишь состав, а не строение вещества.

¹ Например, быстрый магнитный анализ технического железа на углерод, предложенный I. G. Malmberg, Arch. Eisenhüttenwes. 3, 347 (1929) и герм. пат. 380 445. Эти методы измерений изложены ниже в книге В. С. Мескина «Промышленные магнитные сплавы» Ленинград 1932 г.

² См. упомянутые далее у Lehrer'a работы Mittasch'a, Kuss'a, Emerit'a.

§ 2. Основы магнитного анализа (точки магнитного превращения, магнитный момент)

Согласно Кюри¹ магнитные свойства парамагнитных тел с температурой уменьшаются. Кроме того в сильномагнитных телах, как их принято называть, ферромагнитных телах, замечается при некоторых характеристических для каждого вещества температурах резкие изменения намагничивания, вызванные либо изменениями в строении кристаллов [перекристаллизацией, образование смешанных кристаллов, образование химического соединения или распад его], либо изменением числа имеющихся в кристалле одинаково ориентированных элементарных магнитов.

В последнем случае точка превращения называется точкой Кюри; таким образом, если эмпирически исследовать в постоянном магнитном поле зависимость намагничивания вещества, содержащего ферромагнитные составные части, от температуры, то на полученной кривой $J-t$ [где J — магнитный момент единицы объема, а t — температура в градусах Цельсия] можно определить точки превращения, по положению которых легко обнаружить присутствие того или иного ферромагнитного вещества. В таблице I даны точки Кюри некоторых веществ.

Таблица 1

Материал	Точка Кюри	$J_{\max}$ при 18° Ц.
Железо	769°С	1706 ед. с. г. з.
Кобальт	1075°С	1412 "
Никкель	368°С	479 "
Сплавы Гейслера . . .	80 — 380°С	до 200 "
Пирротит	320°С	62 "
Магнетит	580°С	490 "
Гематит	675°С	
Карбид железа — цементит (Fe_3C)	215°С	
Нитриды железа (в зависимости от содержания азота):		
γ'-фаза	478 — 500°С	
ε-фаза	наблюдено: от 70 до 285°С	

На рис. 1 (см. стр. 264) изображены две кривые $J-t$, полученные описываемым далее способом² для железа и карбида железа. На рисунке ясно, видно, что обе кривые резко снижаются при температуре 775°С и, соответственно, 323°С. Расположенные в этих местах ясно заметные точки перегиба лежат в непосредственной близости к точкам Кюри (769°С — для железа и 215° для карбида его) и будут считаться при наших магнитных анализах точками превращения. Для качественного анализа можно снимать кривые интенсивности намагничивания магнитометром.³ Для технических целей наиболее подходящим представляется хорошо защищенный от механических и

¹ P. Curie, J. Phys. (3) 4, 197, 263 (1895).

² Кривые регистрировались в поле напряжением 8400 эрстедт. При более слабых полях вид кривой сильно зависит от силы поля.

³ Ср. напр. В. К. Леукопжа, Z. anorg. Ch. 59, 293 (1908).

магнитных возмущений регистрирующий магнитометр по Лереру.¹ Применение этого прибора можно рекомендовать также во всех случаях определения других магнитных величин, как гистерезис, коэрцитивная сила, остаточное намагничение, и, где не требуется высокой точности, в определении точки Кюри.

Для точных определений точек магнитных превращений и для количественного магнитного анализа, измерение J с помощью магнитометра пригодно лишь при наличии достаточно сильных полей в соленоиде (5000—8000 гаусс).

В меньших полях обычно не достигается,² „насыщение“ и тогда не удается точно определить точку магнитного превращения и вывести отсюда однозначное заключение о количестве содержащейся в образце ферромагнитной примеси. Для точных определений точки Кюри, а также для точного количественного анализа ферромагнитных составных частей необходимо производить намагничивание до „насыщения“, определяя таким образом, максимальный магнитный момент (в последнем столбце таблицы I даны значения „насыщения“ $J_{\text{наб.}}$ при 18° C). Это условие, обычно невыполнимое при пользовании длительно дей-

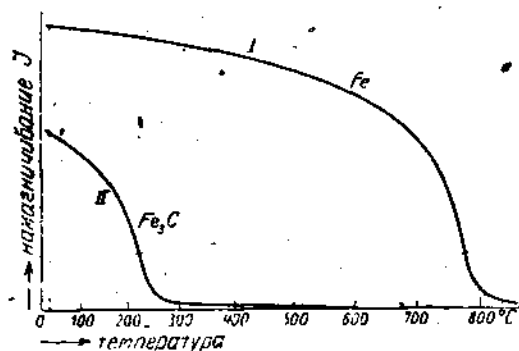


Рис. 1. Кривые намагничивания в зависимости от температуры для железа и карбида железа.

весовой установки³ для определения зависимости магнитного момента $J \cdot V$ небольшого ферромагнитного образца (объемом V) от температуры. Применяемый в приборе способ⁴ основан на измерении пондеромоторной силы, действующей на намагниченное до насыщения испытуемое вещество, находящееся в неравномерном сильном магнитном поле, с помощью маятниковых регистрирующих весов, построенных по принципу обычных весов, применяемых при взвешивании писем (рис. 2). Рассмотрим сначала принцип этих магнитных весов, не касаясь самописца. Образец b , величина которого колеблется, в зависимости от величины максимального намагничения, в пределах от $1/4$ до нескольких mm^3 (например, для железа — $1/4 mm^3$), запаивается в кварцевую трубку и укрепляется на маятнике c , могущем колебаться на призмах s и снабженном коромыслом d с рейтером для определения чувствительности

¹ E. Lehter, Z. Techn. Physik 9, 136 (1928)

² При увеличении силы намагничивающего поля намагничение любого ферромагнитного образца сначала растет, а затем, достигнув максимального значения „насыщения“ далее остается постоянным.

³ E. Lehter, Z. techn. Physik, 10, 177 (1929).

⁴ Применялся впервые Кюри для измерения проницаемости диа-, пара- и ферромагнитных тел: см. P. Curie, J. Physique (3) 4, 197, 263 (1895). О применении весового способа к открытию слабо-ферромагнитных и парамагнитных тел в лабораторной обстановке, см.: W. Klemm, Z. angew. Ch. 44, 250 (1931); W. Klemm, W. Schütz, Z. anorg. Ch. 210, 33 (1933), где приведена литература.

ри-
ре-
ла,
де-
че-
ри-
0—
не
ода
ит-
ре-
ске
ого
гав-
из-
сы-
ра-
ый
бце
на-
Это
мое
ей-
ыч-
к
ной
I.V
ме-
ей-
еся
ри-
при
гов,
си-
не-
ую
и
сти

ро-
ния

и
не-
тел
т.

Стр.

Строка

Опечатки

Напечатано

Должно быть

265

14 сверху

$$P = J \cdot v \cdot \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta s}$$

$$P = J \cdot v \cdot \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta s}$$

З и х с х, — Физ.-хим. анализ.

и масляным демпфером e . Небольшая электрическая печь q внутренним диаметром около 7 мм окружает образец, не препятствуя в то же время последнему двигаться влево, в сторону более сильного поля, максимально на $1\frac{1}{2}$ мм. Расположение печи между полюсными башмаками aa в усиленном влево магнитном поле H сильного электромагнита видно на рис. 3 (масштаб 1:2,5). Пондеромоторная сила P , действующая на образец, пропорциональна магнитному моменту JV и степени неравномерности поля, т. е. изменению его напряжения вдоль перпендикуляра к направлению силовых линий s . Таким образом, $P = J \cdot v \cdot \frac{\partial H}{\partial s}$.

При этом $\frac{\partial H}{\partial s}$ должно быть постоянно в пределах занимаемого образцом пространства, тогда P , т. е. отклонение весов, пропорционально магнитному моменту $J \cdot V$, т. е. пропорционально напряжению намагничивания J и объему V имеющегося ферромагнитного вещества. Для суждения о величине действующей на образец силы укажем, что при напряжении поля в 8000—10000 эрстедт

при достигнутой здесь, благодаря приданию полюсным башмакам соответствующей формы постоянного градиента в 1860 эрстедтов/см образец чистого железа весом в 2 мг находится под действием силы в 0,8 г.

Таким образом, с помощью этой установки можно производить магнитные микроанализы. Вместо электрической печи в прибор можно также вставлять холодильник (двухстенную медную рубашку, могущую охлаждаться до -150°C струей сжатого воздуха, охлаждаемого, в свою очередь, жидким воздухом). В этом случае можно также определять точки Кюри, лежащие в некоторых веществах при низких температурах и измерять намагничение (например, у нитридов железа).¹

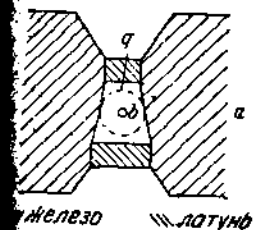


Рис. 3. Полюсные наконечники магнитных весов.

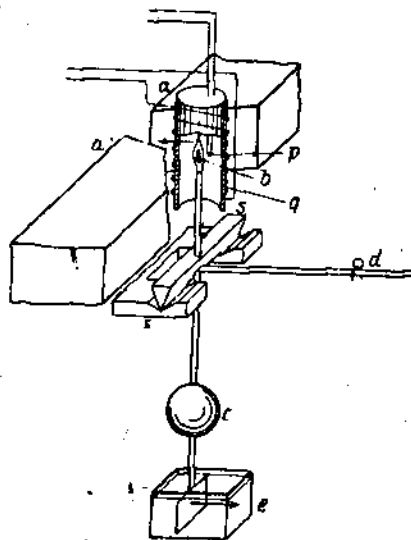


Рис. 2. Схема магнитных весов.

3. Ход количественного магнитного анализа и вычисление результатов

Для количественного анализа, т. е. для определения процентного содержания ферромагнитной примеси к веществу, используют записанную по отклонениям магнитных весов кривую значений $J \cdot V$ следующим образом. Если на образце в 2 мг получена лишь одна точка превращения, например,

¹ Leher, цит. выше (прим. 1 на стр. 264).

как на рис. 4, кривая I, — при 718°C , то ясно, что в данном случае имеется смесь железа не с ферромагнитным веществом. Для определения процентного содержания железа делают второй опыт с чистым железом, результатом которого является

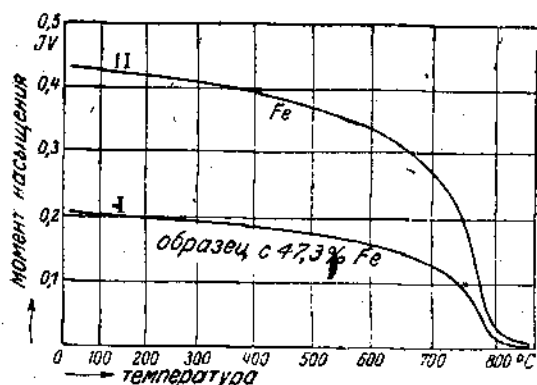


Рис. 4. Кривые насыщения в зависимости от температуры.

кривая II (рис. 4). Если ордината последней кривой при 20°C имеет высоту H , а ордината используемого образца при 20°C — высоту h , то $\frac{h}{H} 100\%$ — есть содержание железа в образце (в данном случае $h = 44 \text{ м.г.}$; $H = 93 \text{ м.г.}$; т. е. в пробе содержится $47,3\%$ железа). Если имеется образец, кривая $J \cdot V - t$ которого содержит две точки превращения, как, например, кривая II на рис. 5, то сначала определяют качественно, как железо, так и карбид железа. Для количественного определения содержания железа и карбида его (x и y) необходимо знать значения намагничивания m_1 и m_2 смеси при температурах t_1 и t_2 , до и после точки превращения и магнитные моменты a_1 и b_1 и a_2 и b_2 на единицу веса обоих чистых компонентов — карбида и железа. Так как здесь дело идет, как будет указано ниже, лишь об относительных значениях, достаточно лишь отсчитать отклонения магнитных весов при одинаковых количествах (в данном случае — 2 м.г.). На рис. 5 нанесены все три кривые, причем в качестве t_1 избрана температура 20°C , t_2 — 300°C . Намагничивание смеси получается по правилу смешения, как сумма намагничений обеих составных частей:

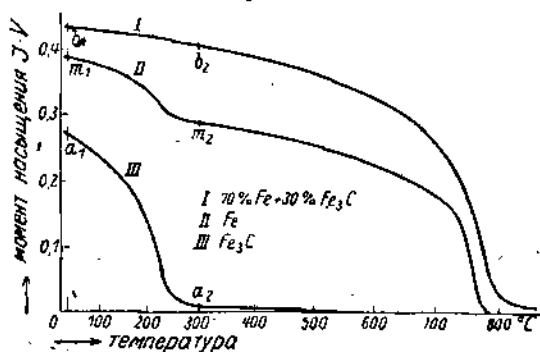


Рис. 5. Кривые насыщения в зависимости от температуры.

$$\text{при } t_1^{\circ}\text{C: } m_1 = \frac{x}{100} a_1 + \frac{y}{100} b_1,$$

$$\text{при } t_2^{\circ}\text{C: } m_2 = \frac{x}{100} a_2 + \frac{y}{100} b_2,$$

откуда:

$$x = \frac{m_1 b_2 - m_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1} 100\%; \quad y = \frac{m_1 a_2 - m_2 a_1}{a_2 b_1 - a_1 b_2} 100\%.$$

Из кривых рис. 5 получаются следующие значения входящих в формулу величин, отнесенные к 2 мг вещества:

$m_1 = 0,388$; $m_2 = 0,290$; $a_1 = 0,274$; $a_2 = 0,01$; $b_1 = 0,436$; $b_2 = 0,410$, откуда $x = 30\%$; $y = 70\%$.

Этого примера достаточно, чтобы разъяснить количественные основы метода и его практическое использование. Дальнейшие примеры и данные, также сведения о достижимой точности можно найти в оригинальной работе¹ где подробно описываются также применения к контролю хода химических реакций разложения и образования нитридов железа, исследования катализаторов и изучение равновесия системы железо-водород-аммиак. Там же указана возможность регистрировать зависимость между намагничиванием и временем реакции при условии постоянства температуры реакции, для чего необходимо лишь некоторое изменение конструкции самописца магнитных весов, о котором мы скажем при рассмотрении конструктивного выполнения прибора.

4. Описание самописца магнитных весов

После того, как разъяснен принцип магнитных весов (стр. 264) нам остается лишь описать, в основных чертах, регистрирующее приспособление, а также сказать несколько слов о поправке к показаниям маятниковых весов и регулировании температуры.

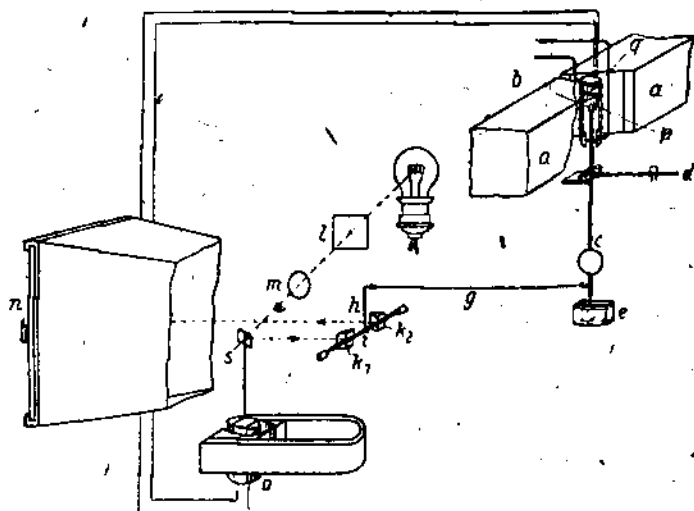


Рис. 6. Схема магнитных весов с регистрирующим устройством.

Как видно на рис. 6, нижний конец изображенного на рис. 2 маятника с помощью тонкой кварцевой нити соединен с приспособлением для фотографической регистрации; с помощью этой нити он поворачивает рычаг h ,

¹ E. Lehner, цит. выше (прим. на стр. 264); также Z. Elektrochem. 36, 383 (1930); 37, 460 (1930).

соединенный с горизонтальным валом i , на котором укреплены под углом в 45° друг к другу два зеркала κ_1 и κ_2 . При повороте конца маятника вправо, зеркала передвигают изображение диафрагмы 1, отбрасываемое линзой m на фотографическую пластинку n (13×18 см), вертикально снизу вверх с увеличением размаха в 80 раз ($1,5$ мм движения образца = 120 мм отброса по ординате). Луч света, по пути между линзой m и зеркалом κ_1 , отражается от зеркала s , укрепленного на вертикальной оси магнитоэлектрического прибора (милливольтметра) o . Этот прибор служит для измерения температуры образца b с помощью расположенной около него термопары, поэтому угол поворота его пропорционален измеряемой термоэлектродвижущей силе; при повышении температуры это зеркало поворачивается влево направо и передвигает в ту же сторону изображение светящейся

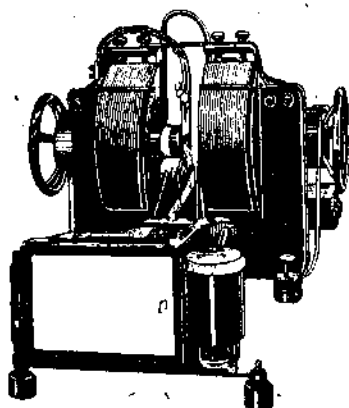


Рис. 7. Общий вид магнитных весов с регистрирующим устройством.

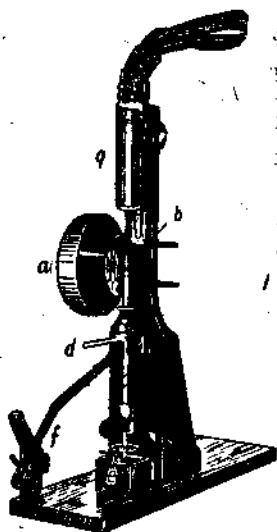


Рис. 8. Деталь магнитных весов с арретиром.

точки. Чувствительность прибора подбирается так, чтобы фотографическая пластинка использовалась целиком; достигается это выбором подходящей термопары. Нагревательный ток печи регулируется при помощи автоматического жидкостного реостата, (которого мы описывать не будем) так, чтобы можно было вплоть до температуры 800°C произвольно устанавливать с достаточной точностью скорость нагревания и охлаждения от 20°C/мин. до 150°C/мин.

При оценке полученных кривых необходимо учитывать, что абсцисса не является абсолютно прямолинейной шкалой температур, так как зависимость между температурой и термоэлектродвижущей силой не строго-линейна. Абсциссы градуируются приложением к клеммам милливольтметра измеренных напряжений ($1, 2, 3, \dots$ мВ), ординаты — наложением на зарубки, которыми снабжено коромысло весов, рейтера и кратковременным освещением диафрагмы 1. Для проведения описанных ранее исследований изменения намагничивания во времени в течение хода реакций при постоянной температуре, вместо термоэлемента, к милливольтметру присоединяется увеличиваю-

еся пропорционально времени напряжение, подаваемое автоматически регулируемым делителем напряжения. Таким образом, получаются пропорциональные времени значения абсцисс. Постоянство температуры печи в этом случае контролируется другим милливольтметром. Относительно абсолютной градуировки ординат в пондеромоторных силах или в значениях намагничивания с помощью отвешенных образцов железа следует обратиться к оригинальной работе. На рис. 7 изображен общий вид магнитных весов регистрирующим прибором спереди, на рис. 8 — магнитные весы с арретиром (λ) и печью (q) около одного из полюсных башмаков (a) электромагнита.

5. Иные методы магнитных измерений

Установка, сконструированная Lehter'ом, является весьма удобной, однако отнюдь не следует думать, что это единственный возможный способ, тем более что изготовление этой установки требует значительных затрат и не всегда технически возможно. Однако, вовсе не обязательно иметь автоматически записывающую установку, нередко можно обойтись последовательным рядом отдельных измерений намагничивания образца, произведенных при различных температурах. В этих случаях важно принять все необходимые меры к обеспечению постоянства температуры во время измерения на протяжении всего образца. Вопросы о методе сохранения постоянства температуры мы здесь рассматривать не будем.

Из основных простых методов измерений намагничивания насыщения следует упомянуть в первую очередь „баллистический“ метод, теорию которого можно найти в обычных курсах физики. Суть метода заключается в следующем: образец, помещенный между полюсами электромагнита внутри печки, окружается особой катушкой с большим числом витков. Если теперь быстро внести образец (вместе с печкой и катушкой) в междуполусное пространство (или удалить из него), то на концах проводов, выведенных из катушки, появится электродвижущая сила $E = A \frac{d\Phi}{dt} \cdot 10^{-8}$ вольт, где A константа, зависящая от формы и размеров катушки и числа витков в ней, Φ магнитный поток в образце. Эта электродвижущая сила измеряется баллистическим гальванометром, отброс которого равен $\beta = CA (\Phi_1 - \Phi_0)$, где C константа гальванометра, а Φ_1 и Φ_0 магнитные потоки в образце в начальный и конечный момент. Измеряя β при разных температурах образца, нанося β как функцию температуры, мы получаем кривую, аналогичную рис. 4 и 5. При таком методе измерения совершенно необходимо в самом начале исключить один важный источник ошибки — следует предварительно компенсировать отброс гальванометра, который получается при тех же манипуляциях с катушкой при переключении тока, но в отсутствии образца. Более подробное описание прецизионной экспериментальной баллистической установки приведено в статье Вейса и Форрера.¹ Этот метод применим для любых температур, но также, разумеется, требует сильных магнитных полей порядка нескольких тысяч эрстедт. Если в качестве источника магнитного поля служит соленоид, то перемещение образца (β катушкой)

¹ Weiss et R. Forrer, Annales de physique, ноябрь 1929, стр. 279.

можно заменить переключением тока в соленоиде. В этом случае образец, пачка и катушки остаются неподвижными.

§ 6. Заключительное замечание

Магнитный анализ с успехом дополняется качественными рентгеновскими исследованиями, которые могут дать указания на превращения в строении молекул или кристаллической структуре даже в тех случаях, когда не обнаруживается никакого магнитного эффекта. См. об этом цитированные Лерером (Lehrer) работы Эйзенхута (Eisenhut) и Кауппа (Kaupp).

Б. Физические способы анализа с помощью химических реакций

Введение

Так как в введении ко всему труду (§ 2) уже дан общий обзор, то сейчас остается сделать лишь несколько замечаний по поводу химической части.

Почти все применяемые в дальнейшем вспомогательные химические реакции просты и знакомы каждому инженеру и физiku; поэтому мы ограничимся лишь самыми краткими указаниями. Большая часть рассмотренных способов имеет настолько разностороннее применение, что подбор наиболее подходящей к данному случаю химической реакции может быть предоставлен усмотрению лиц, пользующихся услугами физических анализаторов. Так, например, для поглощения газов (например, CO_2) имеется целый ряд реактивов, для измерения температурного эффекта термохимической реакции — целый ряд катализаторов. При современном состоянии наших знаний о природе катализа, использованию его для физического анализа с помощью измерения температурного эффекта термохимической реакции должно предшествовать эмпирическое изучение применительно к данному случаю, если используется еще технически-неразработанная реакция. При рассмотрении способов анализа с помощью химических реакций в ряде случаев приводятся также данные об автоматизации объемного анализа.

Глава VII

Методы, основывающиеся на изменениях объема посредством химических реакций

П. Гмелин

§ 1. Обзор; объем темы

Аналогично физическому разделению отдельных составных частей и последующему измерению объема или давления, можно автоматически анализировать газовые смеси, используя химическую реакцию искомого вещества с твердым, жидким или газообразным реактивами для измерения происходящего при этом изменения объема.

Это измерение возможно лишь при непосредственной объемной периодической обработке взятой для данного анализа пробы определенного объема. Как известно, этот периодический способ впервые был применен для регистрации содержания углекислоты в дымовых газах¹ котельных установок. Он представляет собой автоматизацию общезвестного

¹ Старейшим прибором этого типа, применяемым и в настоящее время в виде усовершенствованного анализатора дымовых газов „Адос“ („Ados“) является прибор Арндта (M. Arndt) 1899 года.

объемного способа анализа газов с помощью бюретки и пипетки Гемпеля;¹ на этом принципе построен целый ряд конструктивно-различных приборов, при чем почти все они оказались технически-совершенными. Нелегко выявить преимущества и недостатки отдельных типов этих приборов, так как они зависят, главным образом, от цели применения и способа ведения наблюдений. Поэтому сначала рассмотрим принципиально-сходные детали всех приборов, а затем покажем на трех различных приборах, предназначенных для трех различных анализов, каким должно быть наиболее целесообразное и совершенное их выполнение. В качестве примера анализатора для CO_2 взят старейший из приборов — „Адос“, в его новейшем техническом выполнении, так как он, благодаря надежности показаний, является до сих пор самым излюбленным прибором; на этом примере разъясняется принцип измерений и указываются источники ошибок, так как устройство его является наиболее подходящим и наглядным. Подробности конструктивного выполнения при этом не рассматриваются. В качестве примера особенно мощного конструктивного оформления приводится прибор Экарта, при чем в описании даются лишь данные о новых, по сравнению с „Адосом“, деталях. Так как анализаторы дымовых газов, как таковые, неоднократно и с достаточной полнотой описывались в литературе² то мы избрали в качестве последнего примера кислородный анализатор „Омеко“ (Омеко) Гартунга-Вальтера (Hartung-Walter), где весьма интересно разрешена проблема приведения прибора в действие; от рассмотрения других типов мы отказались, так как при рассмотрении комбинационных типов приборов нам придется столкнуться и с другими конструкциями. Кроме того все три упомянутые выше примера подобраны так, что на них можно показать все важнейшие способы приведения приборов в действие и приспособления для проведения реакций. После рассмотрения указанных выше приборов, а также краткого обзора нескольких примеров комбинационного анализа, нам кажется, что разносторонняя применимость и приспособляемость принципа периодического объемного анализа для регистрирующих газоанализаторов будет в достаточной мере доказана. Кроме упомянутого уже принципа периодических непосредственных измерений уменьшения объема после реакции, применяемого для анализа дымовых газов (CO_2), был разработан также способ непрерывного контроля, основанный на регистрации содержания CO_2 с помощью двух газовых часов, включенных до и после поглотительной камеры, и соединенных с помощью дифференциальной передачи.

Об этом газоанализаторе конструкции Пинча (J. Pintsch) мы упоминаем потому, что он основан на новом принципе дифференциального измерения объемов, который может найти применение и при разрешении других аналитических проблем. Так как он уже довольно давно исчез с рынка, то мы не считаем нужным входить в дальнейшие подробности, отсылая интересующихся к оригинальной статье [Z. Dampfkesselbetrieb 53, 537 (1909)].

¹ W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 4 Aufl. Braunschweig (1913), Vjeweg, рис. 34, стр. 39.

² Уже устаревшим в смысле описания конструкций, но весьма пригодным для краткого ориентировочного ознакомления с данной областью является обзор Брауна (J. Braun) J. Gasbel, Wasservers. 63, 310—315; 325—330; 344—350; 388—393 (1920).

В отдельных случаях гораздо целесообразнее уменьшение объема при аналитической реакции определять косвенно, измеряя связанное с ним уменьшение давления. Этот способ, разработанный Шмидтом (A. Schmidt), и широко применяемый в настоящее время для точного периодического анализа газовых смесей в Германском Государственном Химико-Техническом Институте, уже давно применяется для отдельных анализов, а в технике используется для определения содержания благородных газов в технических смесях с помощью специально сконструированного Зивертсом и Брандтом (Sieverts u. Brandt) прибора.

Косвенный способ измерения падения давления после реакции с помощью дросселей до и после реакционной камеры также пригоден для непрерывного автоматического замера уменьшения объема, который предпочтителен перед периодическим как вследствие быстроты отсчета, так и вследствие большей простоты получаемой диаграммы. Так как принцип этого способа (для физического отделения) уже описан в § 2 гл. III, то здесь мы органичимся указанием на применимость описанных ранее конструкций также и для химического отделения испытуемой составной части.

Так как в этой книге рассматривается, главным образом, физическая сторона предмета, то сущность применяемых для наших целей химических реакций совершенно не затрагивается. О способах химического градуирования приборов уже говорилось; для этих целей рекомендуются описываемые далее приборы Гемпеля (W. Hempel) и Орса (H. Orsat), для более точных измерений — прибор Дрешмидта-Альнера-Габера (Drehschmidt-Allner-Haber) и прибор Шмидта (Schmidt), принцип которого также описывается далее. Во всех приборах, в которых после реакции уменьшается объем газа, необходимо учитывать влияние давления, температуры и влажности, так как иначе невозможно достичь желаемой точности результата. Поэтому при описании принципов измерений рассмотрению этих влияний будет уделено особое внимание.

Рассматриваемые в этой главе автоматические газоанализаторы получили столь быстрое техническое развитие благодаря тому, что непрерывная запись содержания CO_2 в дымовых газах котельных установок, совместно с регистрацией температуры, дает возможность осуществить непрерывный контроль режима топки и парообразования.¹ В основном, они являются, таким образом, лишь дальнейшим развитием старых анализаторов дымовых газов (по Ариду).

2. Два физических принципа ручного химического анализа газов

При ручном химическом анализе газов применяются те же принципы, что и при рассматриваемых ниже автоматических газоанализаторах, в которых для измерения используется изменение объема вследствие химической реакции.

а) Объемный способ

Измерение можно производить объемным путем, набирая в стеклянный цилиндр с делениями, снабженный водяным затвором (бекетку) см. рис. 1) определенный объем (обыкновенно — 100 мл) анализируемой газовой смеси при атмосферном давлении и переводя затем этот объем в

¹ См. об этом, например, A. Gramberg, Maschinentechn. Vers. Wesen, стр. 522-529.

реакционную пипетку, в которой анализируемая составная часть (например, CO_2) реагирует с реактивом (едким калием); остаток газа снова переводится в бюретку, замыкается при атмосферном давлении, после чего объем искомой составной части отсчитывается по шкале, как уменьшение общего объема.

Недостаток объемного способа заключается в том, что точность измерений сильно зависит от количества анализируемого газа в смеси, так как общий объем задан. Поэтому при более точных измерениях применяют бюретки, у которых та часть, в которой производится отсчет уменьшения объема, делается более узкой, чтобы получилась шкала большей высоты и с более мелкими подразделениями. Само собой разумеется, что на одной бюретке это можно сделать лишь для определенных пределов измерений, например, на рис. 2 — для 0 — 25%, на рис. 3 — для 0 — 5% и 90–100%.

Объемный анализ оказывается, все же, самым точным, если его производить с помощью переконструированных Дрешмидтом-Альнером-Габбером¹ приборов Гемпеля, в которых особенно хорошо обеспечено постоянство температуры и давления во время анализа, или возможно введение соответствующих поправок.

β) Манометрический способ

Манометрический способ простейшим образом устраняет указанные выше затруднения с помощью установки на произвольно избираемый постоянный объем до и после поглощения и измерения полученного при этом давления в миллиметрах столба ртути, служащей гидравлическим затвором.

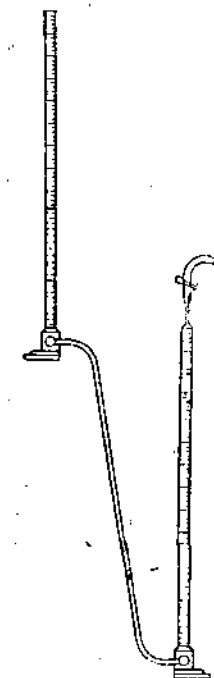


Рис. 1. Простая измерительная бюретка.



Рис. 2. Бюретки с чувствительной измерительной частью.

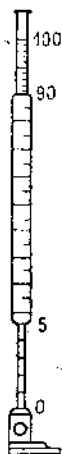


Рис. 3.

На рис. 4 схематически изображен прибор Шмидта,² работающий по манометрическому способу и пригодный для всех случаев анализа. Как видно на рисунке, в зависимости от содержания анализируемого газа в смеси, можно воспользоваться любой из четырех меток m_1 — m_4 между расширениями a — e для получения каждый раз наивысшей достижимой чувствительности при измерении давления в манометрической трубке M , причем возможно даже, с сохранением почти той же точности измерения, производить микроопределения с объемами меньше 10 мл, если пользоваться, вместо больших расширений c , d , e емкостью в 25 мл, малыми a и b емкостью от 3 до 4 мл. При этом в окончательный результат входит лишь отноше-

¹ См. E. Ott, J. Gasbel. Wasservers. 63, 202 (1920).

² A. Schmidt, Gas-u. Wasserfach 73, 1137 (1930).

ние¹ объемов расширений, почему не требуется точного градуирования, — для точности измерения гораздо существеннее точная установка мениска ртути на соответствующие метки, взаимные расстояния которых точно установлены (см. сопряженные метки на M) и точный отсчет понижения или повышения давления по M . При допущении постоянства насыщения водяными парами, процентное содержание газа вычисляется по пересчитанному на сухое состояние начальному давлению смеси газов P_c и давлению P_n — до и P_n — после поглощения искомого газа при существовавших во время отсчетов абсолютных температурах, соответственно T_c , T_n и T_n , как:

$$X = 100 \left(\frac{P_n}{T_n} - \frac{P'_n}{T'_n} \right) : \frac{P_c}{T_c}$$

Прибор приспособлен для анализа газов CO_2 , CO , O_2 , H_2 , CH_4 и тяжелых углеводородов. К бюретке присоединена пипетка для сжигания P_1 и обычные поглотительные пипетки (P_2) (с KOH для поглощения CO_2 , олеумом — для тяжелых углеводородов) наполненные отрезками стеклянных тру-

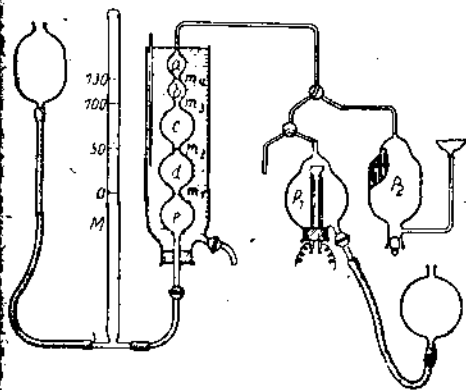


Рис. 4. Газоанализатор (по Шмидту).

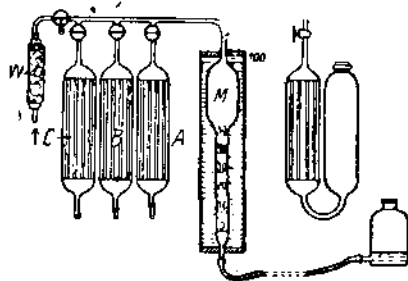


Рис. 5. Прибор Орска.

бок для увеличения поверхности поглощения: дальнейших подробностей мы не приводим. По мнению автора, указываемая конструктором точность в 0,02 до 0,05% практически недостижима, так как требующаяся для этого точность установки мениска в 0,1 мм не выполнима, а полное насыщение одной каплей воды пространства, занятого газовой пробой, физически невозможно. Необходимо подчеркнуть это обстоятельство, так как, вообще, точность химических газовых анализов переоценивается, и поэтому к автоматическим газоанализаторам предъявляются требования преувеличенной точности. В действительности, для удовлетворения требований, предъявляемых к градуированию автоматических газоанализаторов, вполне достаточно точности, достигаемой с прибором Шмидта. В большинстве случаев можно даже удовлетвориться точностью, даваемой приборами Гемпеля и Дрешмидта-Альнера-Габера.

¹ Это отношение, например, $\frac{a+b+c}{a+b+c+d} = F_1$ обратно пропорционально отношению $P:P'$ повышения давления при сжатии объема $a+b+c+d$ до объема $a+b+c$; поэтому F_1 может быть точно определено измерением давления.

Приведенная краткая характеристика принципов обоих, действительно наиболее точных газбанализаторов лабораторного типа, вместе с тем является и характеристикой основных принципов описываемых далее технических газоанализаторов. Пользуемся случаем, чтобы рекомендовать оба лабораторных прибора для точной градуировки автоматических анализаторов. Для быстрого контроля, при котором не требуется высокой точности, достаточно общеизвестного переносного прибора Орса¹ в защитном ящике (см. рис. 5).

§ 3. Автоматическое измерение изменения объема после реакции

Проследим ход периодического автоматического анализа газов по изменению объема после реакции на принципиальной схеме технического прибора „Адос“, сконструированного Арндтом (Arndt) (рис. 6).²

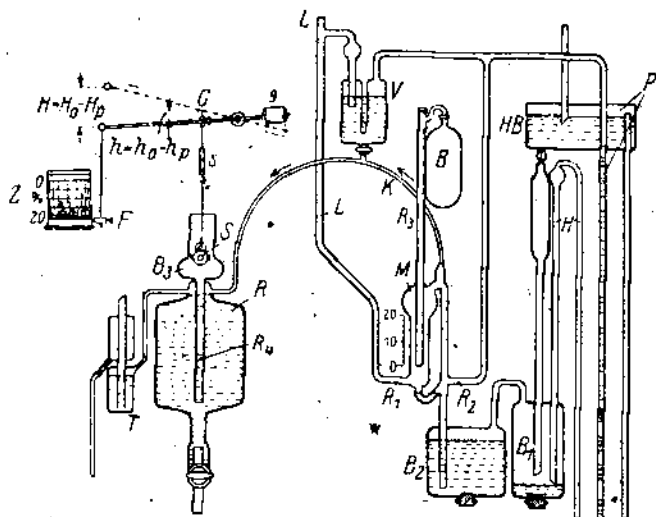


Рис. 6. Схема анализатора дымовых газов фирмы „Адос“.

а) Осуществление принципа объемного измерения в анализаторе дымовых газов „Адос“

Приведение в действие производится, в настоящее время, главным образом, гидравлическим путем, для чего прибор приключается к водопроводной сети.³

Свежая газовая смесь просасывается сквозь измерительный сосуд M емкостью около 100 мл через присоединенную к борову (дымоходу) трубку L с помощью сифонного водяного насоса P , подробно описанного в гл. II, рис. 32, причем одновременно наполняющийся водой из напорного резервуара $HВ$ сосуд B_1 перегоняет воздух из B_1 в резервуар с водой B_2 , благодаря чему вода из него поднимается в измерительный сосуд M до тех пор, пока трубки R_1 и R_2 не будут перекрыты, вскоре после чего вода под-

¹ См., например, Gramberg, 1, стр. 514.

² Пространственное расположение установки можно видеть на рис. 7, где изображен прибор для анализа кислорода.

³ В более старых приборах применяется электромоторный привод.

нимается до нижнего конца трубки R_3 . При дальнейшем подъеме воды в измерительном сосуде, содержимое его переводится через капилляр K в R_1 , содержащий реагирующую с анализируемым газом (CO_2) жидкость (25% КОН), которая выталкивается через трубку R_4 в сосуд B_3 , причем это вытеснение тем меньше, чем больше поглощено газа (CO_2) жидкостью (КОН),¹ с образованием KHCO_3 . Сифон H погружен в сосуд B_1 на такую глубину, что после полного вытеснения газовой пробы из измерительного сосуда, он до тех пор энергично отсасывает из последнего,² пока B_1 не опорожнится и не прекратится его сифонное действие. Реакционная жидкость, приподнявшая ранее поплавки S на определенную высоту, после приведения в действие сифона, опускается и вызывает опускание записывающего указателя F . Если переставляемый у s по высоте поплавков или пистчик, в отсутствии в смеси поглощаемого газа поднимается на высоту h_0 или H_0 , а при $p\%$ содержания анализируемого газа — на меньшую высоту h_p или H_p , то передвижение $h = h_0 - h_p$ или $H = H_0 - H_p$ пропорционально процентному содержанию p . Поэтому диаграмма на самописце Z может быть градуирована сверху вниз в процентах содержания газа (CO_2). Перо может быть установлено на рычаге G с помощью грузика g с легким перевесом и арретированием в нижнем положении. У анализатора для CO_2 арретирование подбирается так, чтобы оно соответствовало 20% CO_2 ; для других целей пределы измерений могут быть установлены меньше или больше, до 100%. Итак, мы проследили работу прибора до того момента, пока сифон H не опорожнил сосуда B_1 и одновременно не опустил мениск воды в измерительном сосуде до того положения, при котором снова может просасываться анализируемая смесь.

При второй фазе работы, обратном токе остатка газа, необходимо рассмотреть еще два приспособления. Во первых, газовая смесь непрерывно отсасывается насосом, причем, в виду наличия водяного затвора у измерительного сосуда, это отсасывание происходит через заполненный жидкостью вентиль V . Далее, в новейшей конструкции прибора предусмотрено приспособление для уничтожения прогрессирующего увеличения объема реакционной жидкости при каждом измерении; это приспособление заключается в стоке жидкости в предохранитель T , действие которого достаточно понятно из чертежа. Наконец, на измерительном сосуде нанесены деления, по которым можно непосредственно отсчитать результат анализа в процентах. Это возможно в тот момент, когда происходит выравнивание давления у нижнего конца погруженной в сосуд трубки. Это — довольно ценное преимущество прибора „Адос“, так как всегда возможен безукоризненный контроль нулевого положения.³

б) Источники ошибок; точность измерений; изменение пределов измерений

Вследствие изменения температуры во время опыта могут получиться заметные ошибки. Они в значительной мере исключаются при заключении

¹ Одного заряда КОН (около 1,2 л.) хватает на неделю.

² Медленно притекающая в это время из НВ вода отсасывается вместе с отработавшей.

³ Для точного отсчета можно зажать отводную трубку сифона, приостановить действие последнего и зафиксировать, таким образом, контролируемое положение (см. рис. 7, внизу).

прибора в металлический кожух и защите его от неравномерного нагревания лучеиспусканием. Еще один источник ошибок заключается в возможном изменении содержания водяных паров во взятой в прибор пробе во время анализа.

При длительном соприкосновении в приборе введенной пробы газа с замыкающей ее водой, в общем случае, должно наступить насыщение ее водяными парами. Для дымовых газов это допущение фактически выполняется еще до вступления газов в прибор. Вследствие уменьшения объема после поглощения исследуемого газа, часть водяных паров, в количестве, зависящем от парциального давления последних над реакционной жидкостью, конденсируется. Давление при той же температуре, в общем случае, будет меньше, чем давление чистой воды. Остаточная газовая смесь окажется, таким образом, не вполне насыщенной, т. е. результат анализа получится слишком высоким. Необходимую поправку можно вычислить для каждой реакционной жидкости по закону Генри.¹

Практически однако этой поправкой можно пренебречь. С источником ошибок, который необходимо принимать во внимание при единичных анализах, и заключающимся в искажении результата анализа вследствие растворения части анализируемого газа в замыкающей жидкости, при длительно работающих регистрирующих приборах не приходится считаться, так как замыкающая жидкость, в соответствии со средним содержанием анализируемого газа в смеси, насыщена этим последним, почему она отдает или поглощает при обычных технических колебаниях лишь совершенно незначительные количества газа. Но все же важно знать и этот источник ошибок.

Не всегда учитываемый источник ошибок заключается в повышении плотности реакционной жидкости параллельно с увеличением числа произведенных анализов. Вследствие этого увеличивается плавучесть поплавка, благодаря чему получается смещение нуля и, как следствие, преувеличенные значения данных анализа. Эта ошибка может быть значительно снижена ежедневной проверкой нуля и перестановкой подвеса при s . Эта ошибка частично компенсируется расходом чернил из записывающего указателя.

Точность измерений самопишущими анализаторами типа „Адос“ ограничена остротой установки нуля и практически не превышает $\pm 0,2\%$ от объема отбираемой пробы. При анализаторах дымовых газов это соответствует, примерно, $\pm 0,2\% \text{CO}_2$. Применение больших объемов проб связано с повышенным расходом реактива. Если учесть поставленные последние обстоятельством границы совместно с пределами колебаний в положении нуля, то практически окажется бессмысленным повышать точность измерений увеличением высоты диаграммы или уменьшением пределов измерений. Крайним пределом целесообразного соотношения размеров нужно считать 40—50 мм высоты диаграммы при поглощении 0—10% объема пробы. Предлагаемый некоторыми фирмами предел в 0—5% на 50 мм высоты диаграммы, по данным наших опытов, лишь вводит в заблуждение относительно получаемой точности, которая сводится на нет вследствие неизбежных на практике колебаний нулевого положения.

Если необходимо анализировать смеси более концентрированные, чем это допускается пределами измерений прибора (например, 0—100% вместо

¹ D. Henry, Phil. Trans. 1, 29 (1803); см. также Handb. d. Phys. 10, 412 (1926).

0 — 20%), то достаточно лишь развести смесь соответствующим газом (например, воздухом или N_2). В описываемом далее приборе „Омеко“ такое разбавление производится совершенно автоматически. См. об этом стр. 382, где рассматривается также случай уменьшения пределов измерений с целью увеличения точности.

у) Варианты принципа измерений „Адос“: „Адос“ для O_2 ; анализатор дымовых газов Эккардта; прибор „Меко“ („Омеско“)

На рис. 7 дано в масштабе пространственное изображение конструкции прибора „Адос“ для определения кислорода; она отличается от аналогичной конструкции для CO_2 лишь другим устройством реакционного сосуда, в котором, в последнем случае, под водой¹ находятся палочки фосфора, ² которые освобождаются для реакции с O_2 при понижении мениска воды под давлением поступающей пробы анализируемой смеси.

Приборы „Адос“ применяются и для тех анализов, при которых реакция должна протекать при повышенной температуре, например, для анализа N_2 в технических газовых смесях. В этом случае вместо реакционного сосуда устанавливается реакционная печь с электрическим нагреванием, в которую автоматически подается смесь 200 мл газа и 100 мл воздуха. Сжигание, например, H_2 и CO происходит с помощью набитой в печь CuO и дает пары H_2O и CO_2 . После конденсации паров H_2O и поглощения CO_2 в растворе едкого калия, остаточный N_2 , за вычетом поступившего с добавочным воздухом, регистрируется описанным ранее способом. Наоборот, при прибавлении H_2 к смеси N_2 , содержащей O_2 , можно определять и кислород.

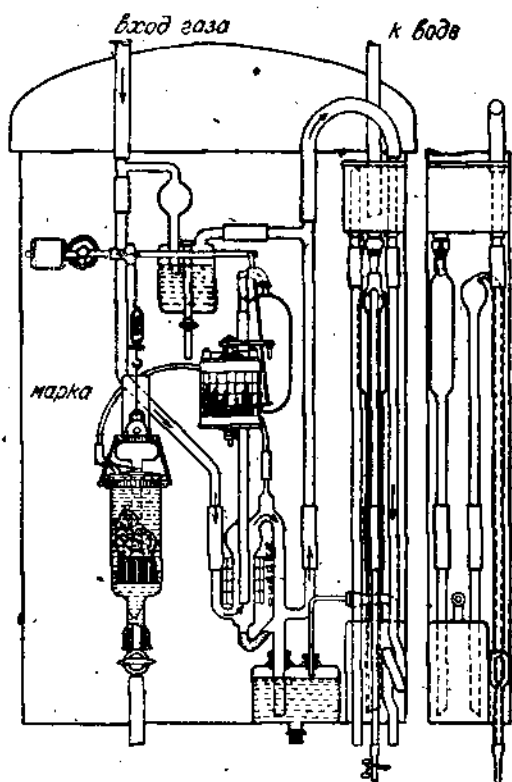


Рис. 7. Регистрирующий кислородный прибор фирмы „Ados“.

¹ Могущую возникнуть вследствие испарения воды или образовавшейся фосфорной кислоты погрешность в показаниях необходимо устранять своевременным пополнением водой.

² Окисление фосфора происходит с достаточной быстротой лишь при температуре выше $15^\circ C$. Поэтому прибором можно пользоваться, не опасаясь погрешностей, лишь в соответствующим образом отепленных помещениях.

Периодичность анализов в описанных приборах „Адос“, ограничиваемая, главным образом, продолжительностью реакции, может быть доведена до 15 — 20 анализов в час.¹ Для получения более быстрых показаний можно уменьшить время реакции, увеличивая поверхность взаимодействия, пропуская пробу

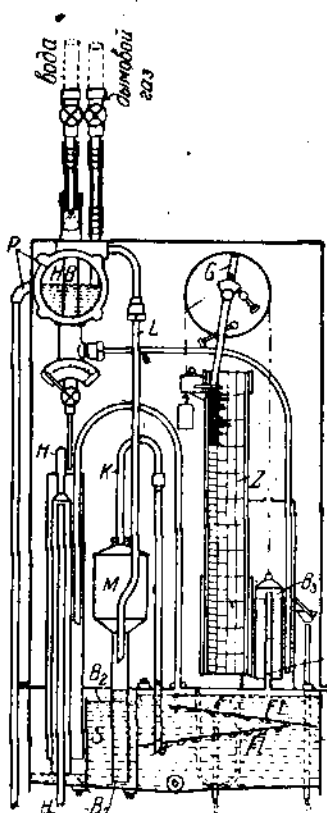


Рис. 8. Испытатель дымовых газов по Эккардту.

газа сквозь реакциюную жидкость мелкими пузырьками. Классическим примером такой конструкции является анализатор дымовых газов Эккардта, который изображен на рис. 8, как образец мощной конструкции, состоящей из металлических деталей и легко заменяемых простых стеклянных трубок без стеклодувной обработки. Реакция происходит вдоль двух, расположенных под поверхностью реакционной жидкости наклонных металлических щитков, по которым движутся вверх мелкие пузырьки газа, вызывающие одновременно и турбулентное движение реакционной жидкости.

Обозначения на рис. 8 соответствуют обозначениям на рис. 7, поэтому в функционировании прибора Эккардта легко разобраться по описанию, приведенному на стр. 276 и сл. На описании механической части прибора мы не останавливаемся, так как она не представляет ничего принципиально нового. В соответствии с повышенной частотой анализов (до 40 в час), прибор снабжен ускоренным передвижением бумаги. Другое простое решение задачи создания большой реакционной поверхности и турбулентного движения реакционной жидкости заключается в применении общеизвестной трубки Петтенкофера, с которым мы ознакомимся при описании на стр. 284 и сл. комбинационных способов анализа дымовых газов с помощью анализатора „Цеоцео“.

Очень интересное и отличное от прежних техническое разрешение описываемого нами принципа измерений осуществлено в приборе Мекко (Месо) Гартунга и Вальтера² (С. А. Hartung u. Walter), разработанной фирмой Junkers Thermotechnik, G. m. b. H., Berlin. Если не считать нескольких несущественных усовершенствований стеклодувного характера, встречающихся частично у более старых приборов других фирм, то, при сохранении уже описанного объемного принципа, главным отличием его является замена

¹ В последней модели прибора „Адос“ частота анализов может быть доведена до 60 в час.

² Самописец „Омеко“ для кислорода описан, например, у К. Брюггема (K. Brüggemann Glückauf, 349 (1930)). Он представляет собой усовершенствование известного под названием „Эконограф“ прибора, изготовляемого в настоящее время той же фирмой.

обычного гидравлического привода, газового механизма и линейчатой диаграммы электромоторным приводом для всасывания проб газа, измерителя, передвижения диаграммной бумаги и свободного от трения приспособления для регистрации непрерывной кривой и, при желании, указателем или самописцем на расстоянии.

Из построенных по той же системе приборов для анализов различных газов (называемых вообще „Меко“, для анализа кислорода — „Омеко“) мы приводим здесь краткое принципиальное описание прибора „Омеко“ (рис 9), так как в нем применяется еще не рассмотренный нами способ анализа кислорода. Он основан на сжигании кислорода в определенном объеме вспомогательной горючей, не содержащей кислорода, газовой смеси, например, водороде или светильном газе, и измерении происшедшего уменьшения объема. Этот вспомогательный газ (способом, описываемым дальше более подробно) всасывается из стальной бомбы¹ или из небольшого запасного газометра в измерительный сосуд 2, во время насыщения пробы исследуемого газа в измерительный сосуд 7, причем случайная небольшая примесь кислорода предварительно сжигается в воду в печи 3 с помощью нагретого до 150° — 250° катализатора (например, палладированного асбеста). Подъемом запорного сосуда с водой 4 соединение 5 сначала разобщается от наружного воздуха, а затем газовое содержимое обоих измерительных сосудов продавливается через предохранитель 6 в печь 3, где кислород сгорает. При этом уменьшение объема втрое больше измеряемого объема кислорода (тройной объемный эффект по сравнению с анализом посредством фосфора.² Оно измеряется так же, как и в приборе „Адос“, по высоте подъема колокола 7, связанного с записывающим указателем 8. Посредством особого, не описываемого здесь, приспособления 9 записывающий указатель задерживается от конца периода одного анализа до конца сле-

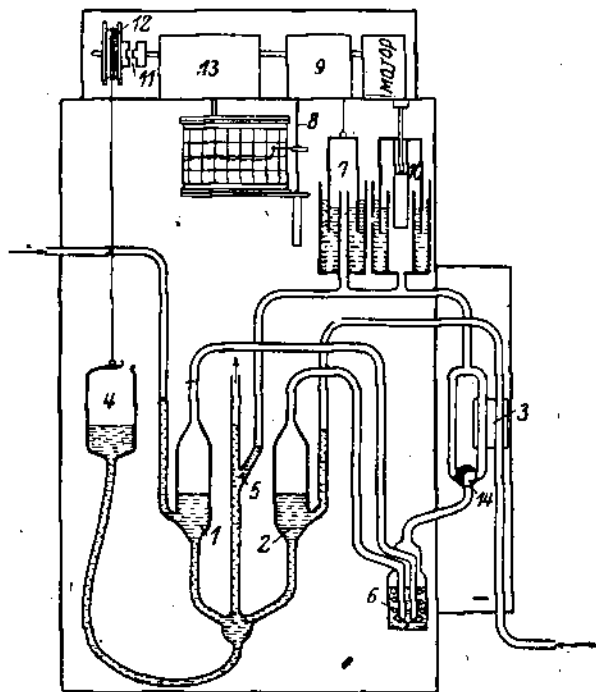


Рис. 9. Испытатель дымовых газов „Омеко“.

¹ Нормальной стальной бомбы с водородом хватает на 1/4 — 1/2 года.
² При допущении, что образующиеся водяные пары конденсируются до парциального давления, соответствующего температуре более холодной части прибора.

дующего, когда он занимает новое положение, давая таким образом, вместо линейчатой диаграммы, непрерывную ступенчатую. Независимо от регистрирующего колокола 7 уменьшение объема может быть отсчитано по шкале на втором колоколе 10. Как уже указано ранее, мотор приводит в действие включающее приспособление, подъем запорного сосуда посредством муфты 11 и со шнуром 12, который он включает в начале анализа и выключает в конце (наивысшее положение 4) посредством привода 13, и, наконец, осуществляет так же вращение барабана самопишущего приспособления.

Мотор снабжен регулятором числа оборотов, делающим его независимым от напряжения питающей сети, рассматривать который мы здесь не будем.

После выключения, запорный сосуд 4 быстро опускается под действием собственного веса, причем шнур сматывается со шкива 12, до тех пор, пока вода не опустится в обоих измерительных сосудах и измерительные колокола не погрузятся, вытесняя наружу через водяной затвор 5 остатки газа, пока новая порция газа не выйдет в измерительные сосуды вследствие освобождения соединительных трубопроводов от запирающей их воды при дальнейшем опускании 4, и, наконец, пока, после включения шнурового шкива, напорный сосуд 4 не поднимается и не начнет нового приема анализа. Сожигательная печь 3 снабжена обходным трубопроводом с трехходовым краном 14 для того, чтобы иметь возможность запускать и поверять прибор независимо от реакции, не опасаясь взрыва.

Разрешение вопроса — обеспечивает ли зависимость от электрической сети большую надежность по сравнению с зависимостью от водонапорной сети, обуславливается качеством надзора за обоими источниками энергии. Если оставить в стороне этот вопрос, то необходимо отметить такие преимущества прибора, как центральный привод, частота анализов (1 — 1,5 мин. на анализ), отсутствие капилляров, утрение чувствительности и непрерывность записи.

Необходимо еще добавить, что прибор снабжен приспособлением для передачи показаний на расстояние с увеличенной до определенных пределов (например, 0 — 3% O_2) шкалой. Ознакомиться с данным прибором на производстве нам не удалось.

Необходимое иногда и по условиям надежности разбавление анализируемых газовых смесей, на которое уже указывалось на стр. 278 в связи с установкой больших пределов измерений, может быть осуществлено в конструкции приборов „Омеко“ совершенно автоматически. Соответствующим подбором соотношения объемов измерительных сосудов V_1 и V_2 можно получить любое желаемое разбавление. При описанном устройстве на рис. 9, где $V_2 = V_1$, при пользовании реакцией в растворах (например, при определении CO_2), получают в погружном сосуде 6, который играет роль реакционного сосуда достаточно большого объема, разбавление 1:2, т. е. увеличение пределов измерений с 0 — 20% до 0 — 40%, если во второй измерительный сосуд всасывают воздух. Наоборот, при наполнении обоих измерительных сосудовследуемой смесью, пределы измерений снижаются с 0 — 20% до 0 — 10%, а точность измерений повышается вдвое.

С другими приспособлениями для другого рода анализов можно ознакомиться по проспектам изготовляющей прибор фирмы.

Опечатки

стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
32	6 сверху	II и со шнуром	II со шкивом
33	1 снизу	небольших содержаний аргона	газов с небольшим содер- жанием аргона

Эйкен. — Физ.-хим. анализ.

§ 4. Манометрическое измерение изменения объема при реакции

а) Ручной периодический способ (анализ благородных газов по Зиверсу и Брандту)¹

Сейчас мы вкратце рассмотрим прибор, предназначенный лишь для ручного периодического использования, в котором нагретый до $450^{\circ} - 550^{\circ}$ металлический кальций или нитрид кальция² поглощает все составные части газовой смеси за исключением благородных газов, и произошедшее уменьшение объема измеряется по изменению давления; этот способ имеет особо важное значение в контроле газовых производств, перерабатывающих смеси,

содержащие благородные газы, к которым относятся, например, смеси с атмосферным азотом (содержание аргона) или природным газом (содержание гелия). На рис. 10 схематически изображен этот очень простой прибор, которым пользуются следующим образом. Поглотительная трубка А наполняется блестящими опилками кальция, надевается на шлиф и весь прибор откачивается водоструйным насосом. После нагревания трубки А на газовой горелке до температуры не выше 550° и повторного откачивания в приборе остаются лишь следы аргона. После охлаждения до комнатной температуры (отсчитываемой в водяной бане вокруг А) с помощью манометра М при открытом кране а, проверяется полнота вакуума, затем через кран b всасывается исследуемая газовая смесь до выравнивания давления с атмосферным. Если не имеется в распоряжении соответствующего давления, то можно работать и при достигнутом меньшем давлении Р. После возобновления нагревания А поглощение заканчивается в 30 — 60 минут; окончание процесса устанавливается по манометру. Диффузия еще не поглощенных газов по направлению к кальцию ускоряется передвижением мениска ртути вверх и вниз с помощью периодического присоединения водоструйного насоса. После повторного охлаждения и отсчета температуры водяной бани определяется конечное давление р; приближенное³ содержание благородного газа будет:

$$x = \frac{p}{P} 100\%.$$

Для экономии времени и для достижения большей точности можно производить следующие анализы без удаления благородных газов от предыдущего анализа. Это оказывается крайне необходимым при анализе небольших содержаний аргона, так как малые погрешности отсчета дают

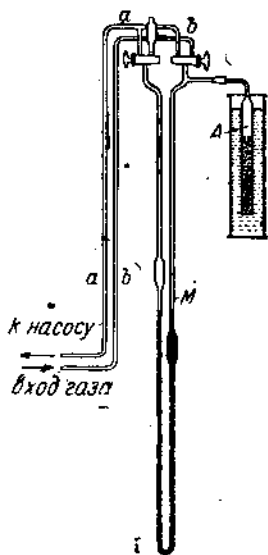


Рис. 10. Газоанализатор для инертных газов по Зиверсу и Брандту.

¹ Sieverts u. Brandt, Z. angew. Ch. 29, 402 (1916).

² Последний химически поглощает CO , CO_2 , CH_4 и другие углеводороды при температуре ниже 800° с выделением С.

³ При одинаковой начальной и конечной температурах и пренебрегая малым изменением объема в манометре. О поправках — см. Sieverts u. Brandt, цит. выше.

большие относительные погрешности результата при малых разностях давлений. Кроме того, горючие газы можно заранее удалять другим путем (например, с помощью CuO), благодаря чему повысится содержание благородных газов, что, в свою очередь, повлечет за собой увеличение точности измерения и сэкономит кальций.

4) Автоматические непрерывные способы

Как уже указано во введении, техническая установка, пригодная для особых целей, в особенности, для анализа быстро изменяющихся смесей, рассмотрена в главе об анализе с помощью физического отделения искомого газа, где также приведены расчетные данные и примеры. Считаем достаточным сослаться на это описание (гл. III, § 2) и заметить лишь, что манометрический способ применим, сам по себе, для любых реакций, но оказывается менее удобным в тех случаях, когда требуются более высокие температуры или когда реакции протекают с повышенным тепловым эффектом, так как, в этом случае, становится затруднительным выравнивание температуры до входа газа во второй дроссель.

§ 5. Комбинации способов, основанных на изменении объемов после химических реакций

а) Схематическое сопоставление простых и комбинированных технических способов

Лучший способ ознакомления с объемными измерителями, основанными на комбинациях только-что описанных в принципе способов, заключается в схематическом изображении хода автоматического анализа сначала для простейших приборов и, в последующей разработке, на основании этих схем, более сложных схем комбинированных приборов. Это приведет нас к упрощенному изображению, приведенному на рис. 11, содержащему лишь необходимые для общего обзора типов приборов данные. Используемые для анализа объемы газа обозначены кружками, трубопроводы — линиями, реакционные сосуды — прямоугольниками (A — поглотители с реакционной жидкостью; O — электрическая печь), а измерительные сосуды — в виде колоколообразных газометров. Простейшие схемы приборов „Адос“, „Эккардт“, „Омеко“ понятны и без объяснений.

I изображает, например, общий для простейших приборов „Адос“ и „Эккардт“ ход газовой пробы (дымowego газа) от измерительного сосуда в поглотитель A (едкий калий) и в измерительный газгольдер, где измеряется уменьшение объема.

IIа изображает определение O_2 с помощью прибора „Омеко“, причем существенным отличием от предыдущей схемы является подача к пробе горючего газа (H_2). Вместо жидкостного поглотителя здесь имеется электрическая печь O с погружным охладителем K , в котором скапливаются конденсирующиеся водяные пары. Как уже указывалось на стр. 281, измеренное в M уменьшение объема втрое больше определяемого объема O_2 .

IIб изображает то же устройство для определения H_2 . Вместо добавления H_2 , как в IIа, здесь практикуется прибавление объема воздуха L . Измеренное в M уменьшение объема соответствует полуторному объему анализируемого H_2 .

Из I и II, путем комбинирования, получается установка IIIa, прибор "Сосоо" для определения CO_2 и $\text{CO} + \text{H}_2$, который будет нами рассмотрен более подробно дальше, и установка IIIb — для определения CO и H_2 отдельно, которая могла бы состоять из тех же элементов, что и IIIa; но это на практике осуществлено не было, так как установка IIIa предназначена, прежде всего, для анализа дымовых газов (CO_2 и $\text{CO} + \text{H}_2$).

Ход IIIa, до измерительного колокола M_1 , тот же, что и у I, и дает, в результате, содержание CO_2 . После этого освобожденный от CO_2 остаток газа G' всасывается из M_1 в газовую камеру 2, подсосыванием дополнительного воздуха дополняется до прежнего объема G , переводится в электрическую печь O , где CO и H_2 сгорают с воздухом в CO_2 и H_2O ; оба поглощаются или конденсируются в поглотителе A . Происшедшее вследствие этого уменьшение объема отмечается колоколом M_2 . Оно составляет полторное количество определяемого содержания ($\text{CO} + \text{H}_2$). Пределы измерений CO и H_2 , конечно, зависят от определенного ранее содержания CO_2 , так как воздух может быть добавлен лишь в том объеме, в каком ранее исчезло CO_2 , и которым определяется количество вводимого O_2 .

В установке IIIb сначала CO и H_2 сжигаются в электрической печи O в $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (пары),¹ последние конденсируются в погружном охладителе K и полученное при этом уменьшение объема определяется в газгольdere M_1 составляя увеличенное в полтора раза количество измеряемого водорода. Потеря CO_2 устраняется подкислением воды в погружном охладителе. Содержащий CO_2 остаток газа G' , как и в IIIa, всасывается в резервуар 2 из M_1 , подсосыванием добавочного воздуха дополняется до первоначального объема G , последний перегоняется в A , где он отдает количество CO_2 , соответствующее первоначальному содержанию CO . Происшедшее при этом уменьшение объема измеряется газгольдером M_2 . Оно в полтора раза больше определяемого количества CO .

В противоположность установке IIIa, где одна и та же проба автоматически и последовательно анализируется на содержание CO_2 и $\text{CO} + \text{H}_2$, в

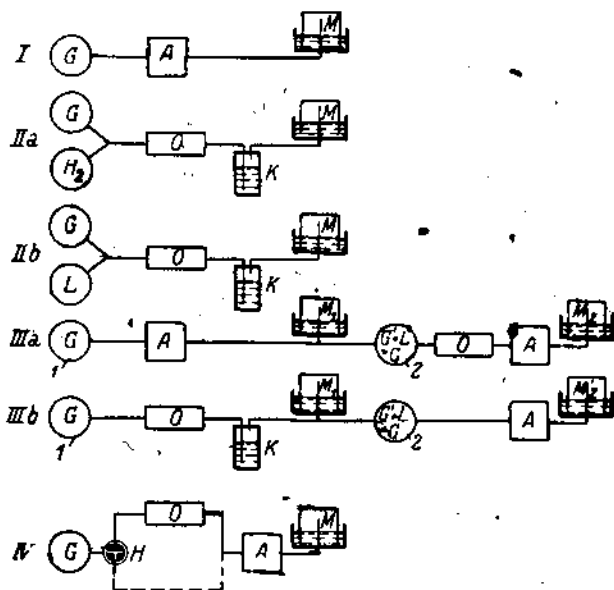


Рис. 11. Упрощенные принципиальные схемы различных газоанализаторов.

¹ Основное условие для этого — наличие в газовой смеси достаточного количества O_2 .

установке IV, соответствующей схеме описываемого дальше прибора „Дуплекс-Моно“, оба анализа совершаются последовательно во времени, посредством переключения, на отобранных пробах газовой смеси, что сильно отражается на точности в тех случаях, когда состав газа сильно меняется от одного анализа к другому. Проба газовой смеси попадает по трубопроводу, обозначенному пунктиром, в поглотитель А, теряет там свою CO_2 , после чего происшедшее уменьшение объема измеряется в газгольдере М. После автоматического переключения крана Н вторая порция газа из G направляется по трубопроводу, обозначенному сплошной линией, в электрическую печь О, где происходит сжигание $\text{CO} + \text{H}_2$ в $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (пары). Оба продукта сгорания, вместе с содержавшейся ранее в смеси CO_2 , поглощаются в поглотителе А. В М измеряется общее уменьшение давления. Оно складается из уменьшения вследствие содержания в смеси CO_2 и полуторного уменьшения вследствие содержания в ней $(\text{CO} + \text{H}_2)$. Поэтому на диаграмме изображаются более короткие штрихи, соответствующие содержанию CO_2 , и более длинные, соответствующие содержанию $\text{CO}_2 + 1,5 (\text{CO} + \text{H}_2)$. Поэтому разность их дает содержание $(\text{CO} + \text{H}_2)$, увеличенное в полтора раз. Как и в установке IIIb здесь также необходим избыток O_2 . Не следует допускать даже частичного восстановления CuO в электрической печи, так как эта реакция может служить источником переменных ошибок. Для того чтобы иметь возможность определять содержание горючих составных частей в бедных O_2 или свободных от него смесях, например, в отходящих газах кауперов [с содержанием не более 0,6 % O_2], прибор „Дуплекс-Моно“ снабжен добавочным приспособлением, пропускающим дополнительный O_2 в электрическую печь¹ для окисления восстановленной с помощью CO или H_2 до металла меди обратно в CuO после окончания анализа $(\text{CO} + \text{H}_2)$ или во время анализа CO_2 . Снабженный этим приспособлением прибор обозначается, как „Дуплекс-Моно-К“. Необходимо подчеркнуть, что в этом приборе O_2 не прибавляется к газовой пробе, а отдельно от нее подводится к печи, так что уменьшение объема происходит не вследствие израсходования O_2 из смеси, что практиковалось в прежних приборах.

Кислород отнимается, главным образом, от CuO ; поэтому уменьшение объема соответствует непосредственно содержанию $\text{CO} + \text{H}_2$, а не его полуторному значению. Если смесь, наряду с CO и H_2 , содержит и O_2 , то показания оказываются неверными, доходящими, по предыдущему, до полуторной величины против истинного значения.

β) Примеры анализа двух составных частей в тройных смесях

Из разобранных только что комбинаций мы подробно рассмотрим две, основанные на отделении обеих определяемых составных частей и измерении происшедшего при этом уменьшения объема, принцип которых нами уже изучен, но в конструкции которых имеются некоторые новые и полезные детали.

¹ Это приспособление не приводится в схеме, чтобы не загромождать ее. Подробности см. у Н. Pinski, Feuerungstechnik 13, 1, 14 (1924).

² См. об этом Н. Pinski, цит. выше.

Анализатор дымовых газов „Сосоо“

При помощи этого прибора возможен автоматический анализ CO_2 и суммы горючих газов CO и H_2 или углеводородов, в особенности — CH_4 , основанный на двух следующих друг за другом отдельных определениях, связанных с химическим отделением и измерением полученного уменьшения объема.

В рамках настоящего труда работа прибора „Сосоо“ может быть разъяснена лишь на упрощенной схеме (рис. 12), которая не дает правильного пространственного изображения прибора.¹

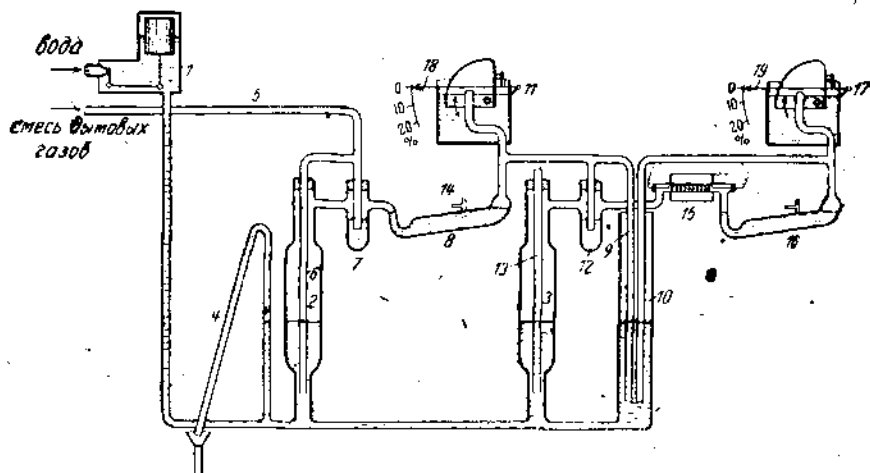


Рис. 12. Упрощенная принципиальная схема испытателя дымовых газов „Сосоо“.

Прибор приводится в действие от водопровода посредством шарового крана 1 и сифона. Порядок работы его такой: пусть запорная вода наполнила измерительные сосуды 2 и 3 и достигла колена сифона 4. Под действием сифона уровень воды в А понижается и всасывает через гидравлический затвор газовую смесь из трубопровода 5 до наполнения 2, после чего сифонное действие прекращается и вода снова поднимается в 2. При достижении мениском воды нижнего края центральной трубки 6, в 2 отсекается объем газа в 100 мл, который продавливается через гидравлический затвор 7 в поглотитель Петтенкофера 8, наполненный раствором едкого калия, где он теряет содержащуюся в нем CO_2 . Остаток газа попадает в измерительный газгольдер, так как трубка 9 заперта поднимающейся в 10 водой; газгольдер может поворачиваться около горизонтальной оси и поднимать записывающий указатель пропорционально углу поворота. Угол поворота пропорционален остатку газа и при свободном от углекислоты газе составляет 90° ; этот угол соответствует наивысшему показанию (нулевому) указателя на диаграмме, на которой для 20% углекислоты предусмотрена общая высота 40 мм.

¹ Для изучения всех технических подробностей отсылаем читателя к проспекту № 118 фирмы, выпускающей прибор („Kohlen-Scheidungs-Gesellschaft m. d. H.“, Berlin).

После окончания поглощения и записи снова вступает в действие сифон 4 и нагнетает в освободившийся тем временем измерительный сосуд 2 вторую пробу дымовых газов. Одновременно остаток газа от первой пробы высасывается из газгольдера 17 через предохранитель 12 в измерительный сосуд В с помощью понижающейся

также и в измерительном сосуде 3 воды. В тот же сосуд В через трубку а и впаянную в трубку Петтенкофера 8 воздушную трубку х, подсасывается добавочный воздух в количестве, которое возмещает убыль углекислоты.¹ При новом подъеме воды прежде всего изгоняется небольшой избыток объема смеси из 13, до тех пор пока мениск воды, дойдя до нижнего конца 13, не отсечет точно тот же объем смеси, что и ранее в 2; этот объем продавливается, при новом подъеме воды, в сожигательную печь 15 с платиновой контактной трубкой и, в заключение, через вторую поглощительную трубку 16 под колокол 17. В последнем измеряется уменьшение объема, в полтора раза превышающее исчезнувшую $\text{CO} + \text{H}_2$.

Показания обоих газгольдеров записываются на диаграммном барабане записывающими указателями 18 и 19 вертикально одно под другим. Соответствующей регулировкой подачи воды можно установить прибор на 20 анализов в час. Сточное отверстие сифона находится в сосуде, которому придана конструкция водоструйного насоса (эжектора), чтобы у входа в прибор постоянно просасывалась свежая смесь газов. Этим устраняются

искажения и спрямления показаний. Газгольдеры снабжены двойной рубашкой, по которой пропускается водопроводная вода, чем поддерживается возможно постоянная температура в приборе. Как видно из рис. 13, монтаж прибора очень нагляден; прибор легко доступен для обслуживающего персонала и может быть использован и для других анализов, кроме CO_2 , CO и H_2 .

Необходимо лишь подобрать соответствующую реакцию. Если достаточно повысить температуру печи, то можно определять вместе с CO и H_2 и такие углеводороды, как метан. Так как сгорание метана происходит по

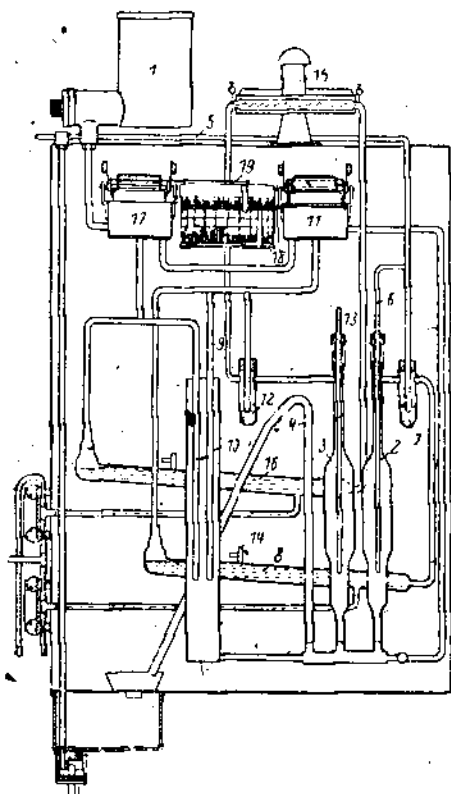


Рис. 13. Схема конструкции испытателя дымовых газов „Сосоо“.

¹ См. об этом сказанное на стр. 285 о зависимости предела измерений.

формуле $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, то при сгорании 1% CH_4 объем смеси уменьшается на 3%, т. е. 1% CH_4 соответствует на диаграмме 2% CO .

Поэтому общий анализ в присутствии CH_4 перестает быть точным; при малом содержании метана (наряду с CO и H_2) получаемой погрешностью можно практически пренебречь.

Анализатор дымовых газов „Дуплекс-Моно“

С действием прибора „Дуплекс-Моно“ мы вкратце познакомимся также по упрощенной схеме (рис. 14); рекомендуемая для подробного ознакомления брошюра фирмы¹ содержит 65 параграфов, поэтому подробное описание прибора заняло бы слишком много места.

Сифонное устройство (на рис. 14 — в пунктирном прямоугольнике), на описании которого мы не останавливаемся, действующее при рабочем давлении не менее 1 ат, при сливании воды с помощью сифона 7 всасывает пробу дымовых газов в измерительный сосуд, ранее наполненный ртутью, через гидравлический ртутно-водяной затвор 2, служащий одновременно и увлажнителем. К концу этого рабочего хода при понижении ртути в трубке 3 происходит выравнивание давления в месте соединения трубок 3 и 4 и одновременно — отсечка определенного объема всосанного газа в узкой трубке между сосудами 5 и 6. Затем, после прекращения действия сифона 7, ртуть снова поднимается в сосуде 6 и одновременно происходит разобщение трубки 4 от наружного воздуха, причем отсеченный объем газа переводится через ртутный затвор 7, водосборник 8, трехходовый ртутный затвор 9, 10, 11 и, наконец, по трубке 12 пузырьками, через раствор едкого калия в сосуд 13. Определенная часть оставшегося после поглощения CO_2 газа выбрасывается трубками 4 и 3 на воздух до тех пор, пока поднимающаяся ртуть не достигнет Т-образной части трубок 3—4. С этого момента, при дальнейшем подъеме ртути, остаток газа переводится в газгольдер 14,² подъем которого регистрируется на самописце 17 с помощью передачи

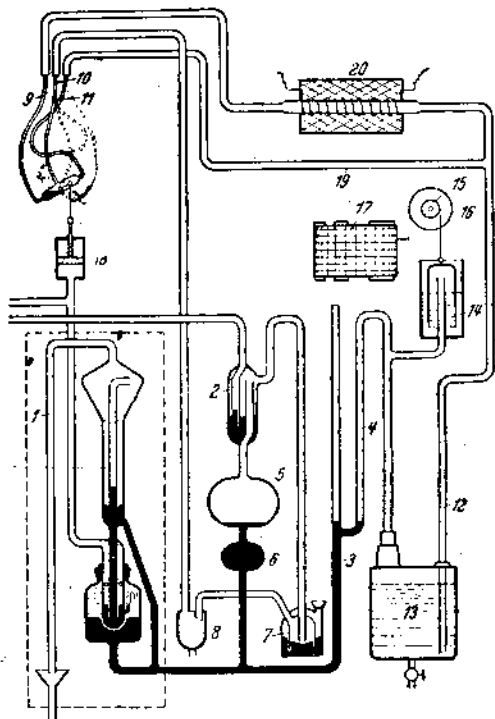


Рис. 14. Схема испытателя дымовых газов „Duplex-Mono“.

¹ Под названием „Spart Kohlen“.

² Этот последний изолирован от наружного воздуха водно-глицериновой смесью и снабжен водяной рубашкой, омываемой водопроводной водой для получения постоянной температуры под колоколом газгольдера.

двойным роликом 15, 16. На этом заканчивается первый цикл работы прибора — анализ CO_2 . При этом вода пробила ртутный затвор в сифонном устройстве, попала в сифон 7, и, наконец, газгрузила поршень 18, поворачивающий трехходовый затвор 9, 10, 11. Этим начинается второй цикл работы прибора. Следующая проба газа, вместо трубки 19, поступает для сжигания CO и H_2 в CO_2 и H_2O в электрическую печь 20, наполненную CuO , отсюда — в 13 для поглощения; после этого в газгольдере 14 происходит измерение суммы $\text{CO}_2 + 1,5 (\text{CO} + \text{H}_2)$ в виде уменьшения общего объема.¹ Таким образом заканчивается второй цикл двойного анализа.

Об упомянутом на стр. 286 дополнительном приспособлении для определения CO_2 , $\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ — см. в указанной ранее литературе² и в проспекте „Дуплекс-Моно“;³ пределы измерения: 0—25% и 0—40%. Способ Майгака уже осуществлен в виде одинарного („Моно“) и двойного („Дуплекс“) прибора для различнейших пределов измерений и анализов, например, для 0—10, 0—20, 0—25, 0—40, 0—60 и 0—100% и для анализов $\text{SO}_2 + \text{CO}_2$, O_2 , $\text{CO} + \text{H}_2$, NH_3 в различнейших технических газовых смесях. При добросовестном обслуживании ртутные затворы дают очень хорошие результаты. Эксплуатация этих приборов предъявляет гораздо более строгие требования к тщательности и интеллигентности обслуживающего персонала, чем все остальные объемно-химические анализаторы.

¹ См. объяснения к схеме IV рис. 11 и стр. 286.

² H. Pilsel, цит. выше.

³ 521 IV, 273000. Фирмы Mono, G.m.b.H., Hamburg, 39.

Измерение температурного эффекта химических реакций¹

П. Гмелин

§ 1. Введение и общий обзор

Описываемые ниже, особенно ценные для химии газов, а в единичных случаях применимые и для жидкостей, физические способы анализа обязаны своим происхождением той отрасли основной химической промышленности, которая имела дело с шахтами, где уже в течение столетий пытались защититься от угрозы взрыва рудничных газов (смеси метана с воздухом) с помощью различно действующих автоматических сигналов. Наряду с остальными физическими способами, использующими оптические, акустические и другие чисто-физические постоянные,² для сигнализации применяется преимущественно измерение температурного эффекта при химической реакции $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 212\,000 \text{ кал.}$ При этом чаще всего применяются вещества, обладающие каталитическим действием, в особенности металлы платиновой группы и их сплавы. Частое использование химической реакции для данной цели вполне оправдывается, так как чисто физический анализ исследуемой составной части (в данном случае — CH_4) недостаточно характерен, не всегда однозначен и недостаточно точен при незначительном содержании вещества. Появление углекислоты (одной или совместно с метаном) делает результаты всех приводимых в этой книге чисто физических способов определения метана многозначными. Наоборот, способ определения температурного эффекта, независимо от содержания углекислоты, дает однозначные результаты.

Этот способ дает возможность выделять и определять во всех, за немногими исключениями, случаях реагирующую составную часть смеси с помощью специфической вспомогательной реакции и с достаточной уверенностью и точностью определять и регистрировать даже минимальные следы этого вещества.

То обстоятельство, что разработанный под давлением необходимости способ измерения теплового эффекта в рудничных условиях не нашел там применения, зависело не столько от недостаточно совершенной конструкции, сколько от почти невыполнимых требований, которые предъявляли к нему особенности эксплуатации. Так как предложенные для обнаружения рудничных газов конструкции являются важными звеньями описываемых далее

¹ [Здесь, как и в дальнейшем, термин „температурный эффект химической реакции“ употребляется взамен немецкого „Temperatur-effekt der Wärmetönung bei einer Reaktion.“] *Прим. пер.*

² См. Schultze-Rhonhoff, Glaskauf 60, 415, 444, 468 (1924).

и получивших значительное распространение в химической промышленности приборов для измерения температурного эффекта, то в дальнейшем систематическом обзоре целесообразно будет перечислить важнейшие типовые конструкции, не входя в более подробное рассмотрение их выполнения и степени пригодности. В тех случаях, когда не сделано каких-либо особых примечаний, речь будет идти об указателях рудничного газа или других горючих газов в воздухе.

Не придерживаясь исторического развития этой области, можно разделить укоренившиеся в настоящее время в промышленности способы измерения теплового эффекта в смесях газов и паров на три характерные группы, описываемые далее (§ 3) более подробно.

а) Применение относительно большого количества распределенного по всему объему (кускового или зерненого) почти всегда слабо нагреваемого, катализатора (например, гокалита). Повышение температуры измеряется при этом с помощью ртутного термометра (указывающие приборы) или термоэлементов (регистрирующие приборы). Технически этот способ осуществлен Горным Бюро США по конструкции Каца, Рейнольдса, Фриверта и Блумфильда¹ и фирмой Дрегер для анализа СО по конструкции Штампе.²

б) Применение электрически-подогреваемых проволок (например, платины) в качестве катализатора для вспомогательной реакции при сравнительно высоких температурах. При этом проволоки, включенные по схеме мостика Уитстона, одновременно служат и термометрами сопротивления для измерения повышения температуры. Измеритель тока включен в диагональ моста. Для этой установки необходим возможно постоянный источник напряжения как для измерителя, так и для нагревания проволок. Конструкция прибора для определения H_2 и СО в дымовых газах разработана Меллером³ и выпущена в продажу фирмой Сименс и Гальске. Так как в этом случае необходимый для анализа O_2 отсутствует, то к анализируемой газовой смеси искусственно примешивается атмосферный воздух.

в) Применение минимальных количеств катализатора, нагреваемого, в зависимости от рода реакции, слабее или сильнее; катализатор электрически изолирован от применяемых для измерения температуры термоэлементов, но располагается возможно ближе к горячим спаям и защищается от химических воздействий реакции электрически изолирующими и газонепроницаемыми трубками. Конструкция разработана Гмелином и Зейфергельдом.⁴

В большинстве встречающихся на практике случаев участники реакции, например, O_2 и H_2 , одновременно входят в состав анализируемой смеси. Однако этот же способ с успехом применяется и в тех случаях, когда к смеси приходится прибавлять реагирующее с анализируемым газом вещество: например, воздух для определения водорода в смесях, не содержа-

¹ S. H. Katz, D. A. Reynolds, H. W. Frevert, J. J. Bloomfield, Bur. Min. Techn. Pap. 355 (Washington) (1926).

² G. Stampe, Z. Messtechn. 6, 267 (1930).

³ M. Moeller, Z. techn. Physik. 5, 591 (1924).

⁴ P. Gmelin, Ann. Physik 76, 198 (1925) см. также герм. патент № 303 986 (P. Gmelin) и № 333 498 (P. Gmelin u. H. Seiferheld).

щих O_2 (см. выше — β), или водород для определения кислорода в азоте (см. дальше — § 3, γ), чтобы искусственно повысить температурный эффект.

Предшественниками этих трех способов или приборов, успешно применяемых для различных смесей газов и паров, были следующие системы, в которых применялись почти исключительно проволоки, нагреваемые электрическим током (в единичных случаях и сетки) с более или менее резко выраженной каталитической способностью. Мы кратко, не входя в обсуждение подробностей, рассмотрим наиболее примечательные из них, разбив их на три группы по степени точности и надежности показаний.

1-ая группа. Оценка содержания CH_4 на основании яркости (без измерения). В наиболее примитивных установках, предложенных до 1887 года, содержание метана качественно¹ определяется по яркости одной² или нескольких³ каталитически действующих платиновых проволок, нагреваемых электрическим током и омываемых рудничным газом; при этом было предложено⁴ сравнивать их яркость со второй последовательно включенной и нагреваемой до красного каления проволокой, не действующей каталитически. Для регенерации каталитической проволоки после случайного отравления сернистыми соединениями предусматривается особый нагреватель.

2-ая группа. Указание с помощью сигнального устройства без измерительного приспособления осуществляется, например, по изменению сопротивления каталитически активной нагреваемой электрическим током платиновой или палладиевой проволоки, соединенной по схеме мостика с пассивной проволокой и включенной в цепь реле.⁵ Прибор сигнализирует возникновение концентрации CH_4 , лежащей несколько ниже предела воспламеняемости. С этой схемой соединены приспособления, устраняющие при переходе предела воспламеняемости вспышку на каталитической проволоке⁶ с помощью прекращения воздушно-газового потока, выключения тока нагрева или подмешивания индифферентного газа (воздуха).

3-я группа. Переход к количественному измерению. Группа представлена следующими способами, пригодными только для выборочных более или менее точных определений при помощи указателей или отсчетных приспособлений. Старейшим количественным способом измерений можно считать способ Филиппа и Стиля,⁷ которые впервые пропускали поток газовой смеси сквозь две камеры с одной каталитически активной и одной пассивной проволоками, нагреваемыми электрическим током. При этом либо (как в германском патенте 224 372) зажигаются с помощью реле световые сигналы при определенной предельной концентрации, либо при помощи нульинструмента, помещенного в диагональ мостика, по изменению сопротивления количественно определяется соответствующая концентрация. Для повышения чувствительности, в качестве пассивной, применяется проволока с отрицательным температурным коэффициентом, например, угольная, помещаемая вблизи каталитической и активной проволоки. Принципиально сходный способ (измерение сопротивлений) применяется в прекрасно разработанном в конструктивном отношении приборе с ручной лампой Ральфа,⁸ в котором пассивная проволока герметически изолирована от газовой смеси.

¹ К ним относится также указатель рудничных газов по Мартинсену [Martienssen, Z. techn. Physik 5, 519 (1924)], в котором применяется платиновая проволока, покрытая слоем палладия из хлоропалладата аммония.

² J. W. Swan, Брит. пат. 3362 (1887).

³ Acc. Fabr. A. G., Berlin, герм. пат. 268 844 (1913).

⁴ Ch. M. Means, амер. пат. 1 231 045 (1916).

⁵ A. Philip a. B. J. Steele, герм. пат. 224 372 (1809).

⁶ Следует вскользь упомянуть о предложениях F. Schröter'a (герм. пат. 241 796 (1910) и A. R. Ringrose (амер. пат. 1 645 404 (1927), которые используют для этих автоматических мер предосторожности каталитическое образование воды. Шрөтер (Schröter) использует для сигнализации гигроскопичность хлористого кальция, Рингроз (Ringrose) — уменьшение давления в камере сгорания.

⁷ A. Philip a. B. J. Steele, Брит. пат. 22 129 (1906).

⁸ G. J. Ralph, Брит. пат. 5368 (1913).

Дальнейшим усовершенствованием в деле определения горючих газов в смесях является способ, предложенный Науманом.¹ В однокамерном приборе помещается каталитическая платиновая проволока, предварительно нагретая электрическим током до определенной температуры. При каждом измерении постепенно изменяют скорость протекания газовой смеси до тех пор, пока изменение сопротивления проволоки не станет наибольшим. Затем на концах платиновой проволоки измеряется разность потенциалов, которая возрастает приблизительно пропорционально процентному содержанию горючего газа в смеси. Преимущество этого способа, применимого, конечно лишь для единичных измерений, заключается в высокой чувствительности при всех концентрациях.

Заслуживает внимания рассматриваемое в этом же патентном заявлении снижающее точность влияние теплопотерь на протекающую газовую смесь вследствие лучеиспускания, теплопроводности и увлечения газовым потоком и зависимости их от скорости пропускания смеси. Интересно отметить, что автор не дает никаких указаний по поводу подбора температуры проволоки (в отсутствие горючих газов). На отсчете давления основан способ Мартинсена (Martienssen) (см. прим. 1 на стр. 293), применяемый в указателях рудничных газов. В них газ пропускается сквозь мало-проницаемый для газа камень в камеру, в которой он и сгорает. Продукты сгорания поглощаются натронной известью или едким калием. Благодаря этому, в камере устанавливается соответствующее пониженное давление ($2\% \text{CH}_4 = 10 \text{ мм вод. ст.}$), которое может быть отсчитано по манометру. За недостатком места мы не останавливаемся на целом ряде других интересных патентов (три патента на способы качественного² и шесть — количественного регистрирующего анализа³ приводятся в примечании), которые частью являются развитием описанных выше методов, частью связаны с заменой измерения сопротивления⁴ при нулевом положении гальванометра, измерением или автоматической записью силы тока. Мы рассмотрим только основы уже упомянутых нами трех способов, хорошо разработанных в конструктивном отношении и пригодных для использования в промышленности вместо химического анализа для целей сигнализации, измерения, автоматического управления и в особенности для определения незначительных следов веществ.

§ 2. Общие термодинамические соображения по поводу температурного эффекта химических реакций при рассматриваемых здесь способах измерений

а) Схемы измерительных камер

Для того чтобы перейти к рассмотрению получивших промышленное применение способов определения температурного эффекта необходимо рассмотреть схемы измерительных камер.

На рис. 1 схематически изображена камера для работ по ранее указанному (на стр. 392 в абзаце а) способу с внешним подогревом; сечение этой камеры целиком заполнено катализатором, а повышение температуры этого вещества вследствие реакции измеряется при помощи термоэлементов.

На рис. 2 изображена схема (не нагреваемой снаружи) камеры для работы по способу, описанному ранее в абзаце б; в камере помещается нагреваемая электрическим током проволока, поверхность которой действует каталитически. Анализируемая смесь протекает (как и в далее рассматриваемых конструкциях) с постоянной скоростью вдоль проволоки,

¹ R. Naumann, герм. пат. 313 853 (1918).

² Брит. пат. 27 281 (1900); герм. пат. 26 931 (1913); амер. пат. 1 321 064 (1919).

³ Брит. пат. 21 714 (1899); амер. пат. 1 224 321 (1912); герм. пат. 321 319 (1912); брит. пат. 5467 (1913); брит. пат. 108 427 (1916); герм. пат. 383 171 (1921).

⁴ См. также подробное описание дальнейшего развития упомянутого ранее амер. пат. 1 224 321 у E. R. Weaver and E. E. Weibel, Bur. Stand. Sci. Pap. № 334; (1919).

изменение сопротивления которой во время реакции измеряется мостиком Уитстона (не показан на чертеже).

На рис. 3 изображена схема камеры для работы по способу, описанному ранее под литерой γ ; камера, как и при α , нагревается снаружи. Реакция в ней протекает только на ограниченной узкой поверхности; повышение температуры этой поверхности вследствие реакции измеряется снабженным тонким защитным слоем термоэлементом, один из спаев которого окружен нанесенным на защитный слой катализатором. Измеряемый температурный эффект складывается из нескольких компонен-

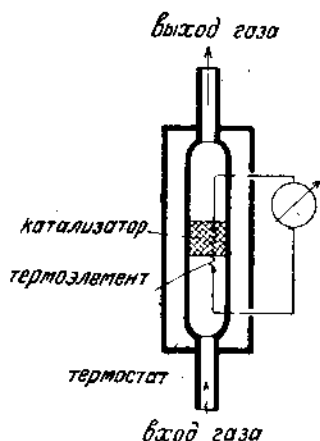


Рис. 1. Принципиальная схема измерительной камеры конструкции Горного Бюро (Bureau of Mines).

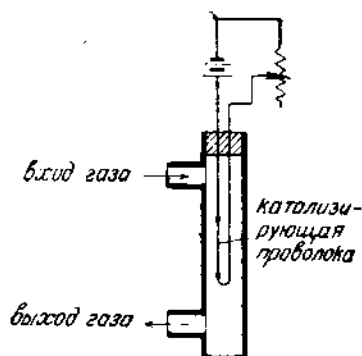


Рис. 2. Принципиальная схема измерительной камеры конструкции Сименса и Гальске.

тов, при чем тепловой эффект реакции, происходящей на каталитически активной поверхности, действует в сторону повышения температуры; теплопотери вследствие теплопроводности газовой смеси и вдоль катализатора или термоэлемента и вследствие отвода теплоты струей газа и, наконец, через лучеиспускание, напротив, действуют понижающе.

Наиболее просто протекает процесс в измерительной камере, изображенной на рис. 1 (способ α), так как в ней происходит почти полное превращение ¹ искомого компонента, чего, в общем случае, нельзя достигнуть при способах β и γ . Вследствие того, что некоторая постоянная доля теплоты реакции расходуется на нагревание потока газа, движущегося с постоянной скоростью, получаются показания, пропорциональные концентрации искомой (реагирующей) составной части.

β) Построение теплового баланса

Для вычисления температурного эффекта реакции, в общем случае неполного превращения при теплопередаче стенкам камеры, пригодны следующие соотношения.

Если имеется a_1 молей вещества с молекулярным весом μ_1 и a_2 молей вещества с молекулярным весом μ_2 , из которых в результате полной реакции с тепловым эффектом Q кал/моль может получиться a' молей вещества

¹ См. G. Stampе, Z. Messtechn. 6, 267 (1930).

с молекулярным весом μ' , и если в смеси находится кроме того a не реагирующих молей вещества с молекулярным весом μ_0 , то при полноте превращения в $\alpha\%$ уравнение реакции имеет следующий вид:

$$\frac{\alpha}{100} (a_1\mu_1 + a_2\mu_2) + a_0\mu_0 = \frac{\alpha}{100} a'\mu' + a_0\mu_0 + \frac{\alpha}{100} a_1Q.$$

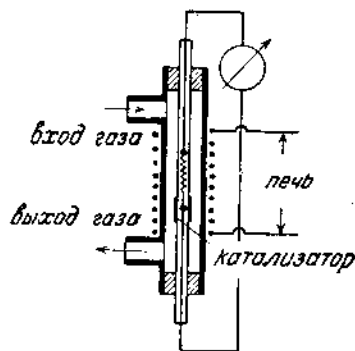


Рис. 3. Принципиальная схема измерительной камеры конструкции фирмы I. G. Farbenindustrie.

Если положить, что газовая смесь без реакции подогревается предварительно до температуры t реакционной камеры, что в действительности и имеет место в описываемых конструкциях, то теплота реакции $\frac{\alpha}{100} a_1Q$ частью уносится нагретыми на температуру Δt членами $\frac{\alpha}{100} a'\mu' + a_0\mu_0$, частью ($\beta\%$) теряется в окружающем пространстве вследствие теплопроводности и излучения. Поэтому на нагревание газовой смеси расходуется только $\frac{\alpha}{100} a_1Q \left(1 - \frac{\beta}{100}\right)$ тепловых

единиц. Таким образом для измеримого

температурного эффекта Δt химической реакции, пользуясь значениями теплоемкостей c с соответствующими значками, получим уравнение:

$$\frac{\alpha}{100} \cdot a_1Q \left(1 - \frac{\beta}{100}\right) = \left[\frac{\alpha}{100} a'\mu'c' + \left(1 - \frac{\alpha}{100}\right) (a_1\mu_1c_1 + a_2\mu_2c_2) + a_0\mu_0c_0 \right] \Delta t,$$

или:

$$\Delta t = \frac{\frac{\alpha}{100} a_1Q \left(1 - \frac{\beta}{100}\right)}{\frac{\alpha}{100} a'\mu'c' + \left(1 - \frac{\alpha}{100}\right) (a_1\mu_1c_1 + a_2\mu_2c_2) + a_0\mu_0c_0}.$$

[При более точном расчете следовало бы вместо c подставить $c_{t+\Delta t} = c_t(1 + \gamma\Delta t)$. Здесь для упрощения этого не сделано].

Отсюда, для случая полного превращения $\alpha = 100$

$$\Delta t_{100\%} = \frac{a_1Q \left(1 - \frac{\beta}{100}\right)}{a'\mu'c' + a_0\mu_0c_0},$$

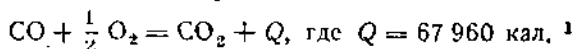
и при совершенной тепловой изоляции ($\beta = 0$) получаем:

$$\Delta t_{\max} = \frac{a_1Q}{a'\mu'c' + a_0\mu_0c_0}.$$

Пример: Анализ следов СО в воздухе по температурному эффекту химической реакции.¹

¹ Например, по Штампке (G. Stampke) (цит. выше) или по Кацу (S. H. Katz) (цит. выше).

В этом случае имеет место реакция



Если принять содержание CO в воздухе равным a объемных процентов, то при полном превращении CO, по первому уравнению абзаца β , при $a = 100$ получим

$$\begin{aligned} \frac{a}{100} \left(\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \right) + \left(1 - \frac{a}{100} \right) \text{воздух} - \frac{a}{200} \text{O}_2 = \\ = \frac{a}{100} (\text{CO}_2 + Q) + \left(1 - \frac{a}{100} \right) \text{воздух} - \frac{a}{200} \text{O}_2. \end{aligned}$$

При небольших значениях a (несколько процентов) получают следующие

значения постоянных в равенстве $\Delta t_{100\%} = \frac{a_1 Q \left(1 - \frac{\beta}{100} \right)}{a' \mu' c' + a_0 \mu_0 c_0}$
для CO_2 :

$$a_1 = a' = \frac{a}{100}; \quad \mu' = 44; \quad c' = 0,210$$

и, пренебрегая реагирующими $\frac{a}{200}$ молями O_2 ,

для воздуха:

$$a_0 = 1 - \frac{a}{100}; \quad \mu_0 = 29; \quad c_0 = 0,241,$$

откуда:

$$\Delta t_{100\%} = \frac{aQ \left(1 - \frac{\beta}{100} \right)}{a \cdot 44 \cdot 0,210 + (100 - a) 29 \cdot 0,241} = \frac{aQ \left(1 - \frac{\beta}{100} \right)}{699 + 2,25 a}$$

при 100% превращении и $\beta\%$ тепловых потерь. При $\beta = 0$ и $a = 1$

$$\Delta t_{\max} = \frac{Q}{699 + 2,25} \cong 97^\circ \text{C}/1\% \text{ CO}.$$

Для прибора Дрегера Штампе определил, что $\Delta t_{100\%} = 50^\circ \text{C}$. Из предпоследнего уравнения следует, что

$$\beta \cong 48,5\% \text{ тепловых потерь.}^2$$

Аналогичным путем, при помощи выведенных здесь уравнений, вычисляется максимальный эффект и (на основании измеренного эффекта и измеренной степени превращения α) тепловые потери для других систем приборов: Каца,³ Сименса и Гальске и Г. Г.⁴

¹ Landolt-Börnstein, II, стр. 1497.

² Утверждения Штампе (стр. 267 его статьи), что теплота сгорания, за исключением лишь небольшой части, расходуемой на излучение, идет на нагревание газовой смеси, 2) что измерительная камера является, до известной степени, калориметром и (стр. 268) 3) что водяным числом можно здесь пренебречь и измерять только величину разности температур, — противоречат этому расчету.

³ Кац (Katz) определяет потери в 33% (из них 15% на неполное окисление).

⁴ Согласно измерениям Эрнста и Шемеля (A. Ernst, J. Schemel) потери здесь снижены до 25%.

у) Общая характеристика истинных термодинамических условий.

По описанному в пункте а способу, как уже было указано, возможно полное превращение, т. е. множитель α в уравнениях реакции на стр. 296 становится равным 100. Это условие осуществляется соответствующим подбором температуры реакции, чем определяется равновесие между исходными и конечными компонентами реакции, а также подбором соответствующего долго и равномерно действующего катализатора, чем достигается достаточная скорость реакции и быстрое установление равновесия в течение соответствующим образом подобранного времени выдержки реакционной смеси в измерительной камере. За недостатком места мы не остановимся на этих, по преимуществу химических, вопросах, отсылая читателей к соответствующим главам курсов общей и физической химии.¹ При двух остальных способах обычно не происходит полного превращения, причем в том случае, если для каждой определяемой концентрации сохраняются воспроизводимые физические и химические условия — это не влечет за собой неопределенных результатов анализа. Воспроизводимости физических условий разумеется, легко достигнуть. Как показал опыт, это возможно и для химических условий, если только удастся сохранить постоянство свойств катализатора. Последнее удается при применяемых на практике температурах до тех пор, пока катализатор не будет „отравлен“ контактными ядами (например, соединениями серы). Этого вопроса мы еще раз коснемся в практической части, где будет указано также на пути восстановления отравленных катализаторов.

К поддержанию постоянства физических условий относится до известной степени поддержание постоянной скорости; во многих случаях можно удовлетвориться постоянным перепадом давления в измерительной камере, который легче осуществим на практике; имеет также значение постоянство температуры измерительной камеры (с точки зрения равномерности потока смеси) и, наконец, постоянство служащих для измерения (частично и для нагревания) электрических приборов, как то: источников тока, реостатов, термоэлементов, отсчетных и самопишущих приборов. Если все эти условия выполнены, то величина измеряемого температурного эффекта для определенной смеси становится однозначной, но не могущей быть вычисленной заранее для любых смесей на основании физических и химических постоянных, как при способе а. В этом случае наоборот, каждый прибор приходится особо градуировать для каждой смеси и каждого катализатора.² Это может показаться большим недостатком по сравнению с первым способом. Однако отказ от поддающегося расчету, достижимого при полном превращении, максимального эффекта

¹ См., например, книги Эггерта (J. Eggert), Эйкена (A. Eucken), Габера (F. Haber), Нернста (W. Nernst). Последние три книги имеются в русском переводе. См. также статью Митташа о многокомпонентных катализаторах—Mittasch, Z. Elektrochem. 36, 569 (1930) и обзор „Katalyse“ H. Frankenburger и F. Dürr в „Enzyklopädie der technischen Chemie“ F. Ullmann, т. VI (см. „Успехи Химии“ т. I, вып. 1).

² Градуировка, где это возможно, производится физическими способами, лучше всего — смешиванием компонентов в небольших, градуированных объемных путем измерителей потоков (стеклянные или из благородных металлов диафрагмы); см., например, соответствующее приспособление у прибора I. G.

связан с важным преимуществом: значительным увеличением скорости показаний по сравнению с той, какая достижима при большой теплоемкости катализатора, при работе по способу α .

При исследовании важнейших особенностей способов β и γ необходимо прежде всего рассмотреть уже упомянутые изменяющиеся с температурой тепловые потери, уменьшающие измеримый температурный эффект. Потери на лучеиспускание и на теплопроводность при способе β (см. рис. 2) при прочих равных условиях больше, чем при способе γ . В последнем случае катализатор, вследствие реакции, имеет температуру, только немного превышающую температуру подогретого в камере газа. Напротив, в способе β катализатор нагрет на несколько сот градусов выше, чем входящий газ и стенки камеры. Поэтому он излучает значительно сильнее и, кроме того, способствует увеличению теплопередачи и потери теплоты с отходящими газами, что оказывает гораздо большее влияние на результаты. Таким образом, изменяющаяся в этом случае с температурой теплопроводность газовой смеси сильно влияет на измеряемый эффект.¹ Термические условия оказываются здесь еще более сложными, чем у приборов, работающих на принципе теплопроводности, и здесь еще труднее, чем для этих последних, создать теорию, верно отражающую все поименованные температурные явления.² Поэтому мы вынуждены отказаться от этого, ссылаясь только на высказанные выше основные соображения, подчеркивая, что как здесь, так и там, несмотря на отсутствие количественных теоретических данных, удалось построить дающие точные показания анализаторы. При способе γ для скорости показаний имеет особое значение выбор возможно малой каталитически действующей поверхности в непосредственной близости к спаям защищенных от газа термоэлементов.

Этими соображениями определяются принципиальные основы указанных трех способов. Другие признаки, в особенности приемы регулирования нулевого положения при неизбежных на практике колебаниях температуры и скорости газовой струи, а также характеристика способов β и γ в зависимости от температуры, соотношения объемов реагирующих компонентов и от скорости протекания, рассматриваются в нижеследующей практической части, где прежде всего кратко описываются применяемые в промышленности приборы. Приводимые характеристики отчетливо подчеркивают уже упомянутые принципиальные различия этих трех способов.

§ 3. Конструктивное оформление построенных для непрерывного контроля измерительных установок

а) Самописец для СО с тревожным сигналом конструкции Горного Бюро [по Кацу, Рейнольдсу, Фриверту и Блумфилду (S. H. Katz, D. A. Reynolds, H. W. Frevert, J. J. Bloomfield)] и Дрепера (Drägerwerke, Lübeck) [по Штампке (G. Stampke)].

На рис. 4 схематически изображена конструкция Горного Бюро в том виде, как она давно применяется в городском туннеле в Филадельфии

¹ Это влияние особенно рельефно выступает в смесях, содержащих избыток водорода, но в тех производствах, где применяется прибор Сименс и Гальске, оно сказывается очень мало.

² См. об этом H. Grüss, гл. III, § 5—9.

с гопкалитом¹ в качестве катализатора. В схеме опущены все поглощающие приспособления с H_2SO_4 , едким натрием, активированным углем, фильтрующими веществами и $CaCl_2$ для защиты катализатора от всех вредных газов и паров (кроме N_2 , O_2 , CO , H_2 , CH_4 и следов CO_2), малый насос для просасывания через прибор туннельного воздуха и приспособление для поддержания постоянства количества поступающего воздуха. Назначение отдельных частей установки указано в перечне на полях чертежа. На рис. 5 изображена в разрезе важная деталь — реакционная и измерительная

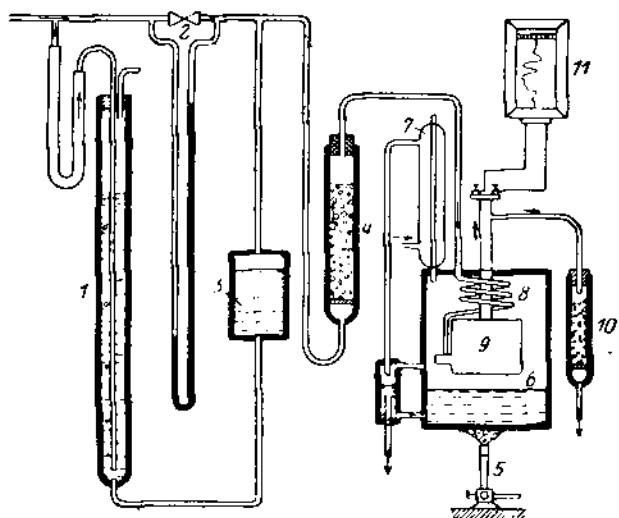


Рис. 4. Схема регистратора СО Горного Бюро (Bureau of Mines).

1 — регулятор давления; 2 — измеритель тока; 3 — водяной буфер; 4 — сушилка; 5 — горелка; 6 — паровая баня; 7 — обратный холодильник; 8 — обогревательная трубка; 9 — реакционная камера; 10 — сушилка; 11 — регистратор.

камера (9 на рис. 4); на рис. 6 — устройство 48 намотанных на две слюдяные пластинки последовательно соединенных термоэлементов серебро-константан. Разность температур холодного и горячего спаев приблизительно пропорциональна возникающей электродвижущей силе, которая регистрируется самопишущим потенциометром (например, фирмы Лидс и Норсруп). Для непрерывного измерения и сигнализации содержания СО, реакционная камера при помощи нагреваемой газом водяной бани поддерживается при температуре $100^\circ C$. Содержащийся наряду с СО водород (например, в выхлопных газах автомобилей — около 0,4 частей H_2 на 1 часть СО) при этом частично (до 5% общего количества) сгорает вместе с окисью углерода. Вследствие этого найденное содержание СО оказывается в соответствующей степени преувеличенным. Если желательно ана-

¹ Смесь из 60% перекиси марганца и 40% окиси меди, ускоряющая окисление. Она была известна уже в 1878 году [см. C. R. Wright and A. P. Luff, J. Chem. Soc. 33, 1—27, 504—545 (1878)], но получила техническое применение в противогасах лишь в 1917 году [см. Bull. Bur. Mines, 178A, 37 (1919)].

лизировать СО и H_2 отдельно, то необходимо производить сжигание СО в два приема, при 25° и при 100° , причем в первом случае измерение производится по эмпирической градуировке; затем несгоревший H_2 сжигается и измеряется в третьей реакционной камере при 100° С. Экспериментальные основы этого способа описаны дальше („Влияние температуры на катализ“). На рис. 7 изображен внешний вид прибора, установленного в Liberty-туннеле.

Измеритель СО фирмы Дрегер (Drägerwerke, Lübeck), как видно из схематического чертежа 8, в принципе похож на прибор Горного Бюро, но снабжен только стеклянным ртутным термометром. Поэтому в таком оформлении он не пригоден для автоматического контроля производства; однако для этой цели его достаточно снабдить термоэлементами. При измерении СО вместе с большим количеством H_2 Штамп (G. Stamp) рекомендует вместо обычно приме-

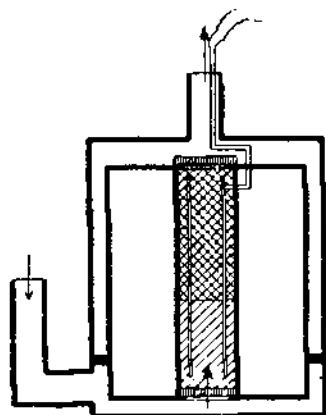


Рис. 5. Регистратор СО Горного Бюро (Bureau of Mines), реакционная камера.

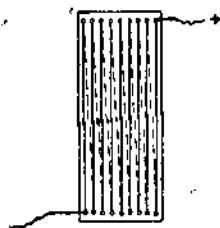


Рис. 6. Регистратор СО Горного Бюро (Bureau of Mines), термостолбик.

нявшейся им водяной бани с температурой 100° С пользоваться баней с четыреххлористым углеродом, кипящим при 77° С.

Возможности измерений при помощи обоих приборов лежат в пределах от 0 до 1% СО в воздухе. Так как при применении прибора для более высоких концентраций катализатор вследствие перегрева повреждается и начинает давать показания, не пропорциональные содержанию СО, то в этом случае необходимо разбавлять газовую смесь воздухом (например, в отношении 100:1).

β) Измеритель СО + H_2 фирмы Сименс и Гальске [по Меллеру (A. Moeller)]

Этот прибор первоначально служил вспомогательной частью установки, основанной на измерении теплопроводности, подробно описанной на стр. 79 и след. настоящей книги и служащей для определения CO_2 в дымовых газах.

Впоследствии он был применен, как самостоятельный прибор для анализа выхлопных газов моторов внутреннего сгорания и как газоискатель на химических и газовых заводах. На рис. 9 изображена в разрезе важная деталь прибора — передатчик. В качестве источника тока применяется аккумуляторная батарея в 6 вольт или специальный выпрямитель с желез-

ным сопротивлением (барретером) по Нернсту; в качестве указателя или самописца (приемника) один из применяемых при определении CO_2 приборов¹ с пределами измерения от 0 до 40% или от 0 до 80% ($\text{CO} + \text{H}_2$). Как видно из рис. 9, общая схема этого передатчика очень похожа на схему передатчика для CO_2 той же фирмы, что дает возможность ограни-

читься очень кратким описанием и совсем не касаться электрической части, как совершенно одинаковой. Через измерительную камеру с каталитически действующей и чувствительной к изменениям температуры проволокой из сплава Pt-Ir (диаметром 0,1 мм) просасывается исследуемый дымовой или отходящий газ, который предварительно смешивается с подсосываемым в количестве около 30% профильтрованным сквозь вату добавочным воздухом. В газонепроницаемой контрольной камере заключена контроль-

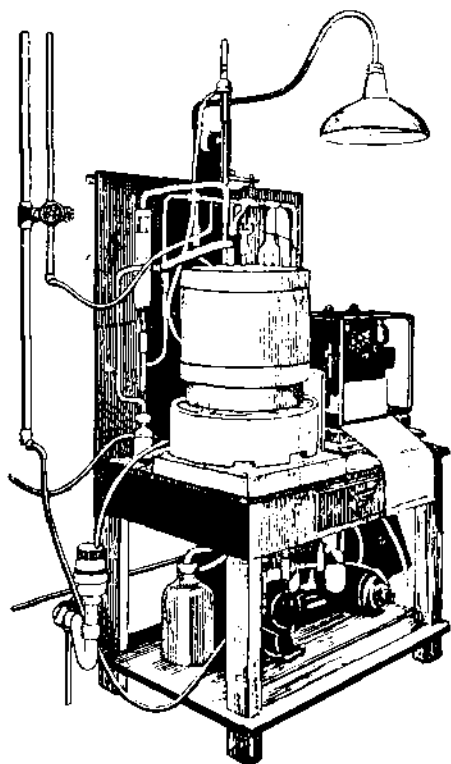


Рис. 7. Регистратор CO Горного Бюро (Bureau of Mines), установленный в туннеле Свободы, Филадельфия.

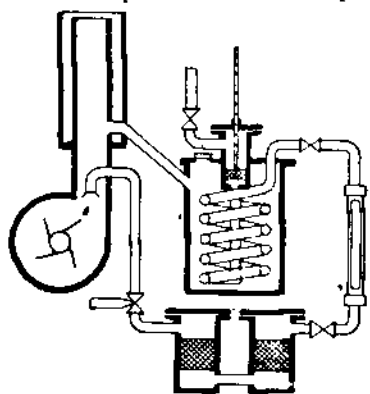


Рис. 8. Регистратор CO фирмы Dräger, Lübeck (по Штампе).

ная проволока из того же материала, но в атмосфере воздуха, а плечи мостика изготовлены из проволоки, сопротивление которой не зависит от температуры (например, манганина), но с гораздо большим электрическим сопротивлением (в целях экономии тока).² Общий расход тока — около 0,8 А.

γ) Прибор I. G. [по Гмелину и Зейфергельду (Gmelin и Seiferheld)]

Этот прибор, построенный сначала в виде регистрирующего и сигнального для обнаружения минимальных следов O_2 в H_2 , а также (при прибавлении небольшого количества H_2) в N_2 , в отличие от описанных в п. п.

¹ См. гл. III, § 11.

² Согласно герм. пат. 382 155 (M. Moetter), при чем здесь сознательно отказались от условий максимальной чувствительности моста.

α и β приборов, предназначенных для специальных целей и определенных пределов концентраций, является универсальным: он пригоден для анализа самых различных смесей газов и паров в любых, даже минимальных, концентрациях, так как его конструкция позволяет работать при любой температуре реакции и с любым катализатором. Его применяют для определения O_2 , H_2 , CO , NH_3 , H_2S , паров бензина, бензола, эфира и других органических соединений и, в комбинации с предварительной реакцией, также для косвенного определения водяных паров в смеси.

Мы опишем здесь техническое оформление прибора в том виде, в каком он применяется в общем случае, т. е. при добавлении к исследуемой смеси вспомогательного газа для осуществления реакции. Примером нам послужит анализ O_2 в N_2 при прибавлении H_2 в качестве вспомогательного газа. На рис. 10 изображена схема технической конструкции прибора для исследования азота в установках Линде, со всеми необходимыми приспособлениями; на рис. 11 — общий вид его. Устройство для каталитической

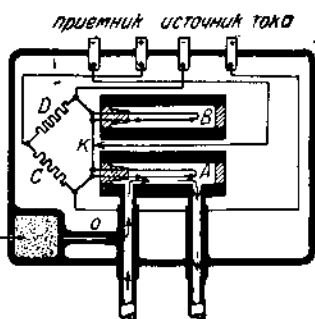


Рис. 9. Схема регистра $CO + H_2$ Сименса и Гальске.

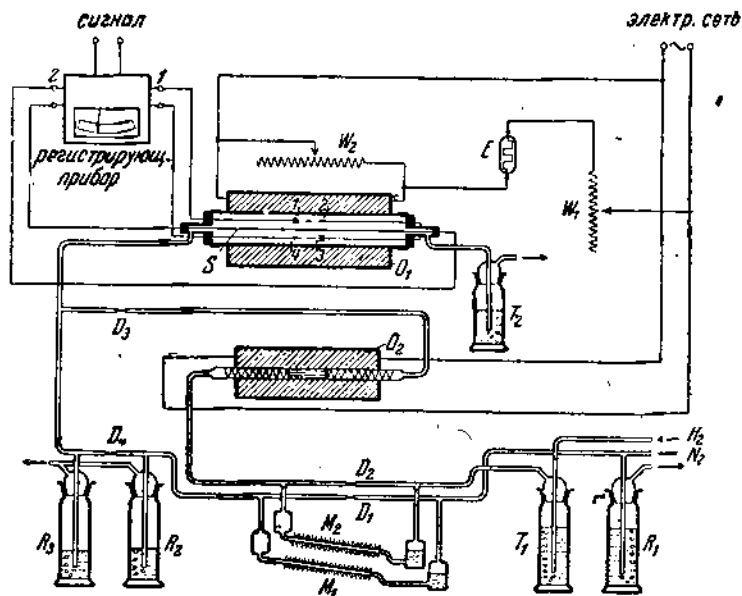


Рис. 10. Схема прибора I. G. для регистрации теплового эффекта химических реакций.

реакции и дифференциальный термоэлектрический пирометр для измерения температурного эффекта химической реакции размещены здесь в единственной камере, находящейся в электрической печи O_1 , нагреваемой в данном случае до $300-350^\circ C$. Сквозь эту камеру с постоянной скоростью (например, от 1 до 1,5 л в минуту) непрерывно пропускается содержащий:

несколько десятых процента кислорода азот, к которому прибавлено около 5% H_2 . Если пренебречь дополнительной теплотой сгорания O_2 , то можно считать, что температура печи автоматически поддерживается достаточно постоянной благодаря наличию соответствующим образом подобранных сопротивлений w_1 и w_2 и железного сопротивления E („баррелера“) по Нернсту. Расход энергии на нагревание около 80 W.

Описанные уже на стр. 296 каталитически действующие слои (в данном случае платина — осажженная или фольга) окружают в виде тонких цилиндрических оболочек длиной около 10 мм четные спаи термоэлементов, защищенных тонкими трубочками из фарфора, марквартовской массы или тугоплавкого стекла.

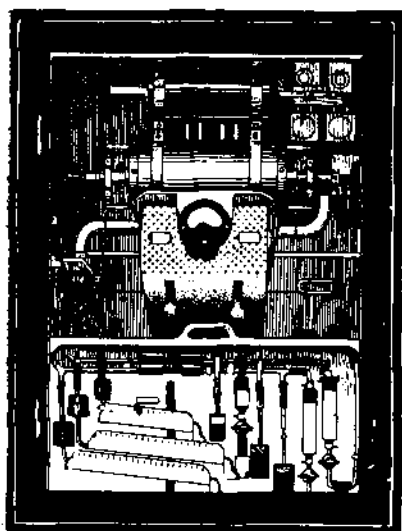


Рис. 11. Внешний вид прибора
I. G. (см. схему на рис. 10).

Соединенные последовательно спаи термопар, чаще всего — 8 или 12 (на рисунке изображены только два), располагаются в двух плоскостях, перпендикулярных к оси печи. Это делается для того, чтобы обеспечить независимость нуля общей термоэлектродвижущей силы от колебания температуры печи и от разности температур вдоль ее оси. Такие небольшие разности температур практически неизбежны, так как газовая смесь уже при входе в печь охлаждает ее. Вызываемая этим разность температур спаев 1 и 2 полностью компенсируется электрическим путем во включенных навстречу спаев 3 и 4, так что совершенно не обнаруживается термоэлектрической силы, направленной в одну сторону. Основным условием для этого является равенство температур в каждой из упомянутых плоскостей и одинаковость термоэлектродвижущих сил всех спаев, что может быть достигнуто без труда. Поэтому для определения нулевого положения по данной схеме требуется четное число спаев.¹

Приспособления R_1 , D_1 , R_2 , D_4 , R_3 , D_3 и T_2 , служащие для поддержания постоянства струи газа, понятны без объяснений (см. также стр. 295 и сл.). Водород из газометра, емкостью в 200 л, наполнения которого, хватает на полтора дня, через нагретую до 800° С печь O_2 с катализатором (например, Pt или Pd), где он освобождается от O_2 , через гидравлический затвор T_1 , измерительную диафрагму D_1 , регулировочный дифференциальный манометр (реометр) M_2 и дозировочную диафрагму D_3 поступает в анализируемый азот.

Для записи содержания кислорода применяется обычный самопишущий милливольтметр для двух измерительных цепей. К клемме 1 присоединяется

¹ См. герм. пат. 333 498; эта схема не так чувствительна, как схема с одной реакционной и одной контрольной камерами по основному патенту 303 988, так как холодные спаи (на рис. 10 — спай 3), расположенные в газовом потоке позади горячих, обогрываются за счет теплоты, приносимой газом от лежащего впереди горячего спаи (спай 4), вследствие чего разность температур снижается.

термостолбик, к клемме 2 — термоэлемент, указывающий температуру печи непосредственно у спаев 1 и 4. Хотя железное сопротивление (бар-ретер) Е и защищает от обычных колебаний напряжения сети, показания прибора все же зависят от грубых нарушений в сети. Поэтому необходимо регистрировать также и температуру печи. ¹ Контакт тревожного сигнала расположен так, что он замыкается при превышении наибольшего (напр. 2⁰/₀) допустимого содержания кислорода. Чувствительность прибора подобрана таким образом, чтобы 1 mV отвечал 1⁰/₀ кислорода.

Для того чтобы облегчить руководителю химического предприятия постоянный контроль чувствительности прибора, в нем устроено еще третье дозирующее приспособление, не изображенное на схеме (рис. 10), но хорошо видное на рис. 11 слева внизу, позволяющее прибавлять определенные количества воздуха (например, соответствующее прибавлению 0,2⁰/₀ O₂). Случайное отравление катализатора обнаруживается при этом по отклонению стрелки в обратную сторону.

На рис. 12 изображен демонстрировавшийся на выставке в 1930 г., в Дрездене, непрерывнодействующий прибор, предназначенный для автомобильных гаражей. Прибор этот указывает на присутствие уже 0,01⁰/₀ СО. Повидимому этот прибор является первым в Германии автоматом для определения СО. ² Приведем важнейшие сведения об этом приборе.

Исследуемый воздух всасывается насосом переменного тока оригинальной конструкции ³ и, через регулятор давления, поступает в собственно анализатор.

Находящиеся в воздухе другие газы или пары, также вызывающие каталитическую реакцию в измерительной камере, должны быть удалены соответствующими поглотителями. Для поглощения паров бензина применяется мелко-пористый силикагель, полностью поглощающий пары бензина при тех концентрациях, в которых он встречается в гаражах, совершенно не задерживая окиси углерода. При непрерывной работе трубки с силикагелем, прилегаемой к прибору, хватает по меньшей мере на трое суток, до тех пор, пока не начнут просачиваться первые следы бензина.

На падающей дужке самописца находится приспособление для тревожного сигнала, приходящее в движение при содержании 0,1⁰/₀ СО и выше. Как только указатель самописца попадает во время регистрации в пределы действия тревожного сигнала, загорается световой щит и звучит гудок. Продолжительность сигнала — около минуты. Если за это время указатель самописца выйдет из пределов тревожного сигнала, то сигнал прекращается.

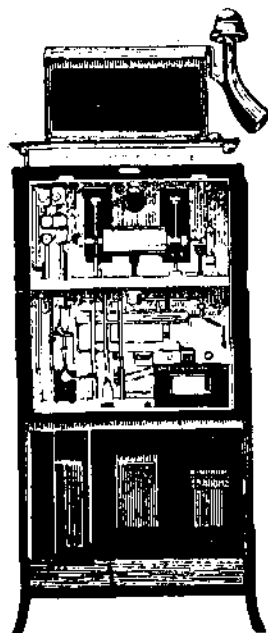


Рис. 12. Регистратор СО фирмы I. G.

¹ О полном прекращении тока нагрева вследствие неисправности сети сигнализирует простое реле.

² См. об этом Z. Messtechn. 7, 39, (1931).

³ Герм. пат. 522116.

Особенное внимание уделено устранению возможности самопроизвольного выключения сигнала, так как последующее его включение может быть легко упущено по забывчивости и угрожающая опасность будет тогда только регистрироваться, а световой сигнал и гудок будут бездействовать.

О пределах концентраций, в которых возможно измерение с этим прибором нельзя сообщить никаких общих данных: конструкция может варьировать от случая к случаю. Отсылаем читателя к помещенной в конце этой главы краткой таблице, в которой приведена сводка пределов измерений всех описанных здесь систем приборов; следует помнить, что этим разумеется, не исчерпываются возможности дальнейшего расширения пределов.

После рассмотрения принципов и конструктивных элементов всех трех систем приборов, в следующем параграфе необходимо перейти к сравнительному сопоставлению их характеристик, необходимому для критической оценки их физических особенностей.

§ 4. Зависимость температурного эффекта от физических условий в построенных для непрерывного действия системах (Сравнение измерительных систем)

Сейчас мы попытаемся вкратце охарактеризовать действие и области применения технически оправдавших себя систем, пользуясь для этого сопоставлением полученных экспериментальным путем, при определенных типах анализов, характеристик. В области катализа разрешить такую задачу не так просто, так как здесь всегда приходится иметь дело с большим числом возможностей, но с-относительно малой достоверностью в предсказаниях новых областей применения.

а) Зависимость температурного эффекта от количества смеси

На кривых рис. 13 представлено изменение температурного эффекта для определенной постоянной концентрации анализируемой составной части смеси в зависимости от количества смеси (литров в минуту). При этом сделано допущение, что для каждого случая найдена наиболее выгодная температура, абсолютная величина которой нас пока не интересует. Из кривых видно, что при определении следов СО в воздухе при применении всех трех систем измерения можно установить максимум температурного эффекта, не зависящий от изменения количества смеси. Ход кривых очень просто объясняется сказанным в § 2, если допустить, что с увеличением количества смеси уменьшается доля сгоревшей составной части. Ход этого уменьшения в приборах Сименс и Гальске и I. G. определен также и экспериментально и нанесен на рис. 13 пунктиром. Относительно прибора Горного Бюро имеется лишь указание, что при оптимальной скорости протекания сгорает 85% определяемого СО. Для сравнения эта величина нанесена на рис. 12 при 50 л в минуту.

При определении H_2 в воздухе (см. рис. 14) ход кривой для прибора I. G. в принципе одинаков с ходом при СО; для обоих других приборов кривые имеют несколько иной вид. Более крутое спадание для прибора Горного Бюро при объемах выше 15 л/мин. объясняется частью особенно-

стями поведения катализатора¹ по отношению к H_2 , частью же значительно большей теплопроводностью H_2 по сравнению с CO . Для того, чтобы

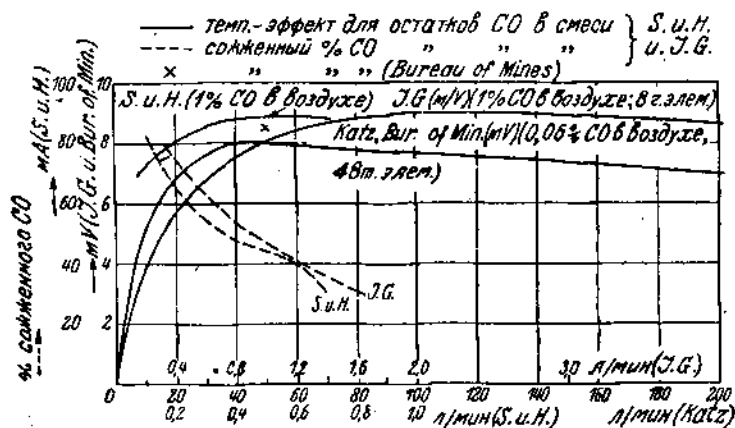


Рис. 13. Характеристические кривые технических приборов для измерения температурных эффектов химических реакций 1.

объяснить ускоренное возрастание эффекта в приборах Сименс и Гальске, сдвигающих существующий повидимому и здесь спад в сторону очень больших количеств смеси, на рис. 14 нанесены также (пунктиром) в произвольном масштабе сожженные в единицу времени количества H_2 для приборов Сименс и Гальске² и L. G.³ По вогнутому характеру кривой для первого прибора можно вывести заключение о том, что при увеличении количества смеси H_2 сгорает относительно больше, чем при выпуклой кривой „L. G.“. По мнению автора это объясняется тем, что при протяженном и обладающим гладкой поверхностью катализаторе Сименса и Гальске (тянутая проволока грубо-кристаллического строения) с увеличением количества смеси

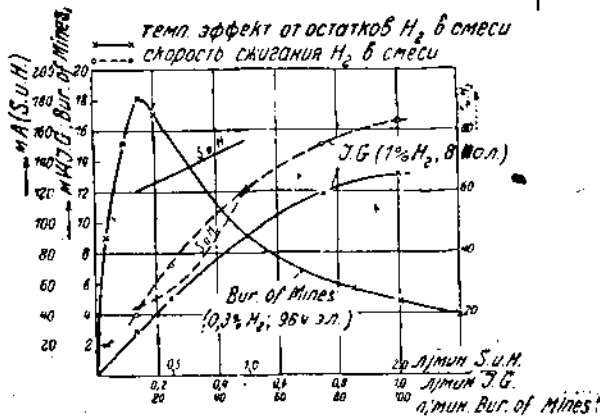


Рис. 14. Характеристические кривые технических приборов для измерения температурных эффектов химических реакций 11.

По мнению автора это объясняется тем, что при протяженном и обладающим гладкой поверхностью катализаторе Сименса и Гальске (тянутая проволока грубо-кристаллического строения) с увеличением количества смеси

¹ Очевидно, что здесь играет доминирующую роль продолжительность соприкосновения смеси с катализатором, которая может в различных случаях колебаться в значительных пределах. По Фравкенбургеру и Дюрру (Frankenburger u. Dürr) (цит. выше) встречаются продолжительности от 10^{-4} сек. (при синтезе NH_3) до 20 сек. (при органических превращениях).

² См. Moeller (цит. выше).

³ Измерения Эрнста и Шемеля (A. Ernst, I. Schmel) (неопублик.).

вероятность встречи H_2 -молекул с активными центрами возрастает относительно больше, чем при сжатом до нескольких миллиметров гораздо более активном катализаторе I. G., хотя в последнем имеется значительно больше активных центров, как это будет ясно и из рассматриваемых ниже температурных условий.

Двух примеров определения CO и H_2 в воздухе достаточно для выяснения общих черт, а также различий в зависимости температурного эффекта от количеств смеси в различных измерительных системах. При этом предполагалось, что прочие участники реакции (в данном случае кислород) находятся в таком избытке, что величина эффекта от них не зависит. Так как это условие не всегда соблюдается, то его необходимо рассмотреть отдельно. Целесообразнее будет сделать это после ознакомления с зависимостью эффекта от температуры.

β) Зависимость температурного эффекта от свойств катализатора и от температуры реакции

Связь, существующая между зависимостью эффекта от температуры и зависимостью его от свойств катализатора, вынуждает нас рассмотреть оба фактора совместно. В наших рассуждениях мы ограничимся только несколькими количественными примерами, взятыми из исследований над измерением CO, H_2 и NH_3 в воздушных и O_2 в водородных смесях с помощью приборов I. G. и, отчасти, Сименс и Гальске. При этом мы сознательно не делаем попыток объяснить механизм каталитического действия и не входим в рассмотрение вопроса о том, является ли этот процесс химическим или физическим, имеем ли мы дело с адсорбцией или концентрацией газовых молекул у развитых поверхностей, или с растворимостью в кристаллической решетке или вокруг активных центров и т. п., или с несколькими из этих факторов совместно. Мы ограничимся рассмотрением только нижеследующих физических признаков, оказавшихся решающими при изучении приборов, основанных на измерении температурного эффекта.

Катализаторы можно разделить на две группы: первая — катализаторы с гладкой поверхностью, типа применяемых в приборах Сименс и Гальске в форме платино иридиевой проволоки; они, как известно, после повторного прокалывания и охлаждения, переходят в гладкую кристаллическую форму (ср. выращивание монокристаллов по Чохральскому);¹ вторая группа имеет шероховатую мелкокристаллическую, очень развитую поверхность, как, например, при зернистой структуре гопкалита, применяемого в приборах Горного Бюро и Дрегера или при катализаторе (например, Pt и Ni), осажденном или восстановленном обжигом на более или менее пористой подкладке (марквардтовская масса, фарфор, тугоплавкое стекло). В общем случае, гладкие поверхности ускоряют реакцию при более высоких, шероховатые — уже при более низких температурах. Само собой разумеется, что существуют переходные формы, крайними случаями которых можно считать обе упомянутые выше группы. Так, подвергнутый соответствующей тепловой обработке металл в форме проволоки или пластины, если его применять не при очень высоких температурах, может дать почти то же каталитическое действие, что и упомянутый только что

¹ Czochralski, *Moderne Metallkunde* стр. 189, Berlin (Springer) (1924).

катализатор с развитой поверхностью. Специальные „активирующие“ добавки, употребляемые при промышленном катализе,¹ по видимому еще не применялись в приборах, работающих по принципу измерения температурного эффекта. Автор,² пользуясь описываемыми здесь методами, сознательно отказался от применения таких активированных высокочувствительных катализаторов, а также от катализаторов с исключительно большой поверхностью (губчатая платина и палладий), считая, что следует применять только такие формы катализаторов, которые при длительной работе обеспечивают неизменную и легко воспроизводимую каталитическую активность. Так как, в общем случае, с облагораживанием или увеличением поверхности повышается чувствительность по отношению к контактным ядам (например, H_2S), то эта предосторожность уместна и с точки зрения уменьшения опасности отравления катализатора.

При работе с рассматриваемыми здесь каталитическими реакциями, следует различать две важные температуры или две температурных области, зависящие, как уже было указано выше, как от скорости протекания и концентрации газа, так и от свойств и предварительной обработки катализатора. Одна из них наименьшая, отвечающая как раз началу каталитической реакции, которую мы, вместе с Меллером, называем температурой вспышки; другая, которую мы называем оптимальной, — та температура (температура реакции), при которой температурный эффект, при прочих равных условиях, становится максимальным.

Так как температура вспышки является определяющей при выборе температуры реакции, в особенности в тех случаях, когда при наличии в смеси двух горючих составных частей, желают определить одну из них или их сумму, то мы здесь приведем некоторые результаты измерений Меллера (M. Moeller) на приборе Сименса и Гальске и Эрнста и Шемеля (Ernst и Schemel) на приборе I. G. Меллер определяет температуру вспышки для 1—2 об. процентов H_2 или CO в воздухе в 250° и, соответственно, $350^\circ C$, при чем под этим он понимает температуру самой горячей части свободно-подвешенной платиновой проволоки. При определении этой температуры вспышки для H_2 по току в мостике прибора Сименса и Гальске необходимо учитывать и влияние теплопроводности. Это становится ясным на рис. 15, на котором наряду с кривой силы тока в мостике для 1% CO и H_2 , изображена также соответствующая кривая и для дымового газа с 12% CO_2 . Очевидно, как уже было указано на стр. 295, что показания этого прибора зависят от имеющих различные температурные коэффициенты теплопроводности примешанных газов CO , H_2 или CO_2 . Подробный анализ этих явлений см. в оригинальной работе Меллера.³ Если одновременно присутствуют H_2 и CO , то, как независимо друг от друга показали Генри

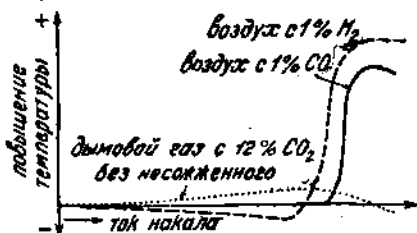


Рис. 15. Зависимость повышения температуры от тока накала в регистраторе $CO+H_2$ Сименса и Гальске.

¹ См., например, A. Mittasch, Z. Elektrochem. 36, 589 (1930).

² P. Gmelin, Ann. Physik 76, 200 и 206 (1925).

³ M. Moeller, цит. выше.

(Q. Henry), Меллер и, позднее, Мейер, уже в присутствии очень малых количеств СО наряду с H_2 , вспышка происходит при температуре вспышки СО, т. е. температура вспышки H_2 повышается. Меллер объясняет это вытеснением водорода из поглощающего слоя окисью углерода.

Рис. 16 показывает, насколько ниже температуры вспышки на более активном катализаторе в приборе I. G. При этом бросается в глаза, что максимумы температурных эффектов для СО и H_2 относятся друг к другу, как 7:12, тогда как в приборе Сименса и Гальске они мало отличаются друг от друга (ср. рис. 15). Этого примера достаточно для демонстрации того большого влияния, которое оказывает на температурный эффект хими-

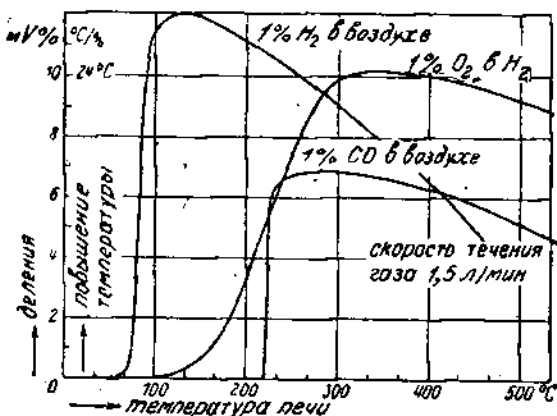


Рис. 16. Температурная зависимость показаний в приборе I. G. для определения температурных эффектов.

ческой реакции характер поверхности одного и того же катализатора (платины). Объяснения этого различия следует искать в неодинаковом ускорении реакции в случае каждого из двух типов катализаторов и в вызванной этим неодинаковой скорости окисления при данных условиях.¹ Из сказанного выводится кроме того важное заключение, приведенное уже в § 2, что температурный эффект химической реакции отнюдь не обуславливается исключительно величиной теплового эф-

фекта. Далее из рис. 16 следует, что в приборе I. G. можно определять в смеси воздуха с H_2 и СО при соответствующем подборе оптимальной температуры, либо H_2 и СО отдельно, либо, повысив температуру реакции, сумму обоих с равной для СО и H_2 чувствительностью. Кроме того рис. 16 показывает, что в приборе I. G. фактически не происходит смещения нулевой точки вследствие явлений теплопроводности (на что уже обращено внимание в общей части на стр. 296, так как измерительная система полностью компенсирована дифференциальным способом в одной камере. Напротив, чувствительность прибора, разумеется, зависит от теплопроводности смеси (см. рис. 17).

Автору не известны соответствующие систематические исследования о влиянии температуры и теплопроводности на результаты измерений приборами Горного Бюро и Дрегера.

При использовании катализа в непрерывном контроле производства особенно ценной является способность однажды нагретых до температуры

¹ По частному сообщению Грюсса (H. Grüss), отношение удельных чувствительностей для СО и H_2 в приборе Сименса и Гальске в сильной степени зависит также от сечения камеры сгорания, при чем влияние теплопроводности H_2 возрастает с уменьшением сечения. Фирма остановилась на отношении 1:1, чтобы иметь возможность градуировать с помощью СО + H_2 .

вспышки хороших катализаторов поддерживать каталитическую реакцию, а вместе с тем давать автоматические показания также и при температурах, лежащих ниже температуры вспышки. Это случается, например, в тех случаях, когда в производственном процессе вдруг сильно снижается нормальное содержание определяемого участника реакции в смеси. Доказательством того, что это явление относится не только к определению следов H_2 в воздухе, является пример автоматического анализа NH_3 в смеси воздух- NH_3 , перерабатываемой в заводском масштабе на NO , с помощью прибора I. G., характеристики которого дает рис. 18. При повышении температуры измерительной камеры температурный эффект изменяется по вычерченным сплошной линией кривым, при чем катализатор вызывает вспышку при $150^\circ C$, а около 230° достигается оптимальная температура. При понижении температуры измерительной камеры температурный эффект изменяется по пунктирным кривым. Из диаграммы видно, что при содержании NH_3 в воздухе выше 6% реакция у однажды зажженного катализатора (платины) вообще не прерывается, даже в том случае, если прекращается по какой-либо причине электрическое нагревание, при чем величина эффекта при этом сохраняется или даже повышается. Возникновение этого благоприятного для нас явления зависит, как уже указано, от состояния катализатора.

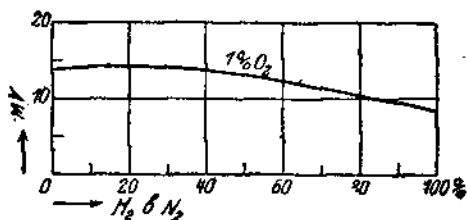


Рис. 17. Зависимость чувствительности от теплопроводности.

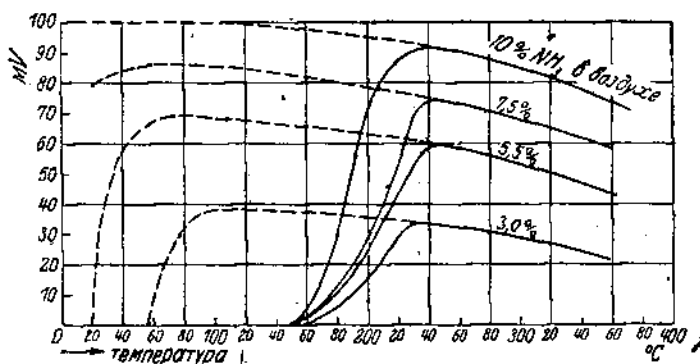


Рис. 18. Температурная зависимость от сильного эффекта.

С гладкими проволоками, например, при реакции со следами H_2 в воздухе этого явления не наблюдается. ¹

у) Зависимость температурного эффекта от избытка второго участника реакции

Этот вопрос может быть рассмотрен количественно также только в применении к приборам Сименса и Гальске и I. G., так как только в этих при-

¹ См. об этом также упомянутую на стр. 294 работу E. R. Weaver and E. E. Weibel (Bur. of. Standl).

борах производились опыты с упомянутыми ранее платиновыми катализаторами, имеющими различное физическое строение. Поэтому излагаемые ниже соображения не могут быть непосредственно распространены на другие катализаторы и другие конструкции, хотя и здесь удается установить резкое различие в поведении катализаторов в форме гладкой проволоки со слабой активностью и катализаторов с сильно развитой поверхностью (в виде осадка на шероховатой поверхности) — с большей активностью. Результаты опытов¹ с обоими приборами для малых концентраций H_2 в зависимости от содержания кислорода в смесях H_2 - O_2 - N_2 сопоставлены на рис. 19. Изменение эффекта в приборе I. G. имеет особенно простой ход. В обла-

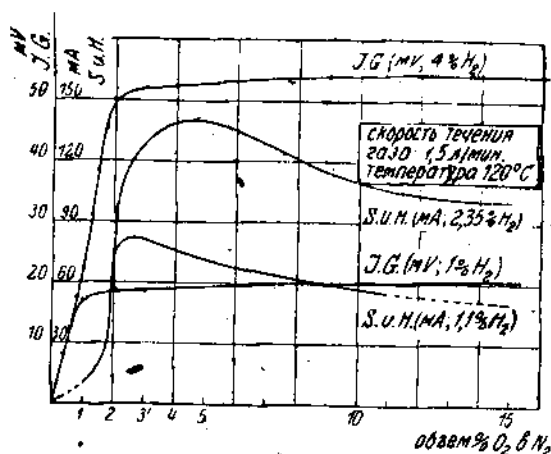


Рис. 19. Зависимость теплового эффекта от избытка других компонентов реакции.

сти недостатка O_2 эффект, при определенном содержании H_2 , увеличивается почти линейно, так что в этой области возможно приближенно-линейное измерение минимального содержания O_2 (например, в азоте по Линде). При приближении к стехиометрическому соотношению ($O_2 + 2H_2$) подъем становится более медленным, а в области избытка O_2 — едва заметным, т. е. практически независимым от содержания O_2 . В приборе Сименса и Гальске явление усложняется, так как с одной стороны, в области недостатка O_2 эффект настолько

сильно искажается, что сколько-нибудь точное измерение минимального содержания становится невозможным, с другой стороны в области избытка O_2 замечается зависимость эффекта от количества избыточного O_2 , так что измерение H_2 возможно, но сильно зависит от избытка O_2 . Как сообщил автору Грюсс, это удивительное явление (также и в том случае, когда вместо H_2 приходится иметь дело с CO) объясняется следующим образом. Опыты показали, что температуры вспышки на гладких поверхностях платины (проволока) сильно зависят от отношения концентраций кислорода к H_2 или CO . Мы объясняем это явление тем, что катализатор обладает по отношению к H_2 и CO значительно большей поглотительной способностью, чем по отношению к O_2 . Поэтому катализатор при избытке этого газа как бы отравлен, так же, как бывает отравлена его адсорбционная способность по отношению к H_2 под влиянием каталитических ядов. Это сказывается в приборе Сименса и Гальске в том, что малые концентрации O_2 сгорают лишь при очень высоких температурах, при которых измерение становится очень неточным по чисто метрологическим причинам.

¹ По М. Moeller цит. выше и Schmel (неопубл. работа).

При применении прибора в указанных фирмой областях концентраций это обстоятельство разумеется не является недостатком и не отражается на правильности работы его.

δ) К вопросу о каталитических ядах

По этому ранее уже затронутому очень интересному и важному для обеспечения надежности действия приборов I. G. вопросу мы вкратце скажем следующее. Меллер нашел, что отравляющее, т. е. замедляющее действие на рассматриваемые здесь катализаторы оказывают: NH_3 , AsH_3 и PH_3 . Мерой отравляющего действия может служить повышение температуры вспышки при катализе H_2 (окисление). Наоборот, при катализе CO температура вспышки понижается в присутствии этих ядов (за исключением NH_3). По Меллеру отравление каталитической платиновой проволоки может быть ликвидировано ее прокаливанием в атмосфере воздуха. Автор¹ регенерирует свой платиновые осадки после длительного употребления в содержащих H_2 смесях пропусканием в продолжение нескольких часов струи чистого H_2 со следами воздуха. Хотя во многих случаях и удается значительно снизить опасность отравления подбором повышенной температуры опыта (повышенная температура вспышки), все же в интересах сохранения структуры катализатора рекомендуется по возможности полностью удалять обнаруженные яды еще до прибора, например, с помощью поглотителей. Так как в данном случае вопрос сводится к химическим приемам, то мы не останавливаемся на нем более подробно (см., например, наши указания в описании прибора Горного Бюро на стр. 300). По этому вопросу физик-практик должен в случае необходимости обращаться к опытному химику, работающему в данной отрасли промышленности. По остальным вопросам, связанным с отравлением катализаторов, отсылаем к уже перечисленным на стр. 298 сочинениям по катализу.

ε) Зависимость температурного эффекта от содержания анализируемой составной части в смеси (Градуировочные характеристики)

Так как опытными кривыми, которыми мы пользовались при наших принципиальных рассуждениях, нельзя воспользоваться для построения кривых, характеризующих работу описанных нами систем приборов в рабочих условиях (количество газа, температура, катализатор), то мы приведем несколько полученных практическим путем градуировочных характеристик, сопоставленных на рис. 20 для всех трех типов приборов и дающих наглядное представление об отклонении показаний от линейной формы. Кроме того мы приводим графическое изображение влияния совместно реагирующих или мешающих реакции примесей (H_2 или водяных паров) для тех случаев, для которых произведено количественное определение (см. рис. 20, 21 и 22). Кривые понятны без дальнейших объяснений.

Считаем лишним изображать в форме кривых характеристики остальных областей применения, охватываемых прибором I. G., так как все характеристики почти прямолинейны и приводятся в следующем абзаце в сводной

¹ P. Gmelin, цит. выше.

Основные данные и область применения производственных приборов системы Горного бюро

Система прибора	Определяемое вещество			Темпер. эффект. на 1%	Измерительные приборы	Наименьш. содержание в объемн. % подпадающее на определение	Классификация
	название	пред. измер. объемн. %	в смеси с				
Горное Бюро	CO	0—0,1	возд.	62 mV	48 термоэлементов	0,0004	опт.
	H ₂	0—0,3	"	—		—	
Дрегер	CO	0—1	возд.	50°C	Стекл. термометр.	0,002	опт.
	CO+H ₂	—	"	—		(= 0,1°C)	
Сименс и Гальске	CO+H ₂	0—4	Дымов. газом, генер. газом, выхлоп. газами двиг. внутр. сгор.	—	Проволочн. сопротивление	0,04	лаб. приборная доска
	CO+H ₂	0—10 ¹		—		0,01	
	CO	0—4		0,2 mA		0,04	
	H ₂	0—20		0,4 "		0,2	
I. G. Farben-ind.	O ₂	0—1	H ₂	8—10 mV	8 термоэлемент. (техн. гальванометр)	ок. 0,01	лаб. приборная доска
	O ₂	0—1	N ₂	14—20 "		" 0,01	
	O ₂	0—1	CO	4—6 "		" 0,01	
	H ₂	0—1	возд., N ₂ , O ₂	16—20 "		" 0,01	
	CO	0—0,5	возд.	8—10 "		" 0,01	
	CO+H ₂	—	"	—		" 0,01	
	NH ₃	0—10	"	12—18 "		" 0,01	
	H ₂ S	0—1	воздух с разл. газ. смесями	6—8 "		" 0,01	
	CH ₄	0—1	возд.	8—10 "		" 0,01	
	пары: бензина бензола алкоголя ацетона	Пред. изм. г/м ³	возд.	Темп. эфф. на 10 г/м ³		на 1 г/м ³	
		0—1 или 0—20		5—15 mV	то же	ок. 0,05	лаб. приборная доска

¹ При разбавлении воздухом в отношении 1:1 предел измерений 0—20%.

Таблица

Фирма: Дрегер, Сименса и Гальске, I. G. Farbenindustrie

№ п/п	Катализатор		Температура		Колич. сгорающ. смеси в л/мин.	Килокал. теплов. эфф. на моль смеси	Область применения	Примечание
	вещество	форма	вспышки °C	рабоч. °C				
04	опкалит	зернист.	—	100	33	0—68	Туннели, Гаражи, Фабр. помещения	Регистр. и сигнализ.
			—	100	33	0—205		
02	опкалит	зернист.	—	100	—	0—680	Гаражи, Домен. произв.	Для регистрации треб. изменения конструкции
1				77	—	—		
1	латино-ридиевая проволока	толщ. 0,1 мм	—	—	0,35	—	Газ. анализ в осн. хим. пром., в фабр. помещ. и в аппаратуре (домен. пр. дымов. газы, генер. газы, выхлоп. газы двиг. вв. сгор.)	регистр. и сигнализир.
			—	—	0,35	—		
			—	—	0,35	2718		
			—	—	0,35	13676		
01	латина	Восст. прокалив. на трубках	120	340	1,5	342		
01	"		90—100	200—250	1,5	—		
01	"		—	380—400	1,5	—		
01	"		68	110	1,5	684		
01	"		175	290	1,5	340		
01	"		—	—	1,5	—		
01	"		140—180	230—250	1,5	9065		
01	никкель		—	280—275	1,5	1367		
11	латина		—	380—420	1,5	—	Анализ органич. паров в зав. помещ. и в аппаратуре.	
5	латина		—	260—290	1,5	—		

таблице. Таблица включает в себе все области применения этого прибора, известные в настоящее время, при чем здесь приведены удельные температурные эффекты ($mV/1\%$).

§ 5. Сопоставление областей применения, пределов измерений и чувствительности описанных приборов

Не зная точно условий (состав газа, чистота, давление и температура), очень трудно определить пригодность того или другого типа прибора или

определенного катализатора, или указать предел измерений и ожидаемую чувствительность. Мы уже указывали, что наши сведения об активности определенных катализаторов страдают неполнотой и еще не раскрыт механизм самих каталитических процессов.¹ Поэтому здесь придется ограничиться следующим обобщением: каждый из трех описанных нами приборов в соответствующих областях применения может дать удовлетворительные результаты, если для каждого отдельного случая предварительно испытать и проградировать его в лабораторных условиях. Кроме того следует подчеркнуть, что самый большой и разносторонний материал накоплен по изучению прибора I. G. Для того чтобы дать объективную картину, мы ограничимся сопоставлением фактически разрешенных на производстве с помо-

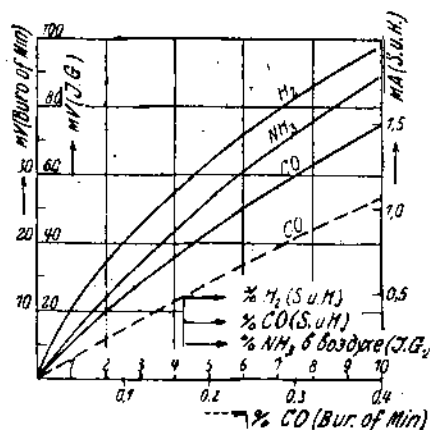


Рис. 20. Характеристические кривые.

сочинению прибора I. G. Для того чтобы дать объективную картину, мы ограничимся сопоставлением фактически разрешенных на производстве с помо-

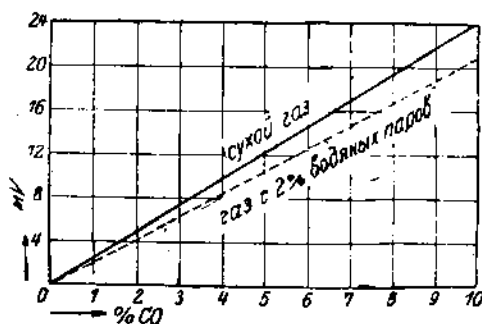


Рис. 21. Влияние препятствующих реакции добавочных количеств на тепловой эффект.

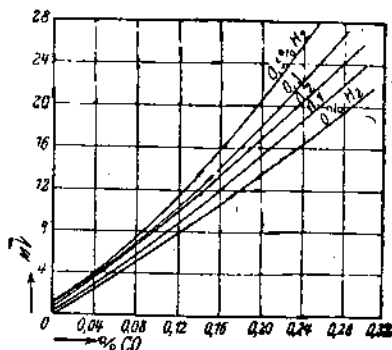


Рис. 22. Влияние реагирующих между собой добавочных количеств.

стью трех описанных нами приборов задач, сопроводив это сопоставление важнейшими физическими и химическими данными, имеющимися в нашем распоряжении (см. таблицу на стр. 314—315).

¹ См. также Mittasch, Z. Electrochem. 86, 579—580 (1930).

Газы, реагирующие с жидкостью, можно также анализировать, регистрируя получающийся при этом тепловой эффект. Такой способ был разработан Мюллером¹ по предложению Зейберта для фирмы Кейзер и Шмидт, но он не получил применения в технике. Подробности способа изложены в оригинальной работе, а также в кратком сводном описании автоматических анализаторов дымовых газов Брауна.²

Измерение температурного эффекта химической реакции с помощью термоэлементов предложено также и для анализа жидкостей (но, как нам известно, на практике оно не применялось). О техническом применении к анализу серной кислоты и олеума имеется сообщение,³ где используется реакция с водой или разбавленной серной кислотой. Производственные установки, которые здесь не рассматриваются в виду их простоты, описаны Говардом⁴ и Бертлейном.⁵

¹ E. Müller. Z. Ver. Dtsch. Ing. 55, 2169 (1911) и герм. пат. 233 463.

² O. Braun, J. Gasbel, Wasservers. 63, 350 (1920).

³ J. Soc. chem. Ind. 29, 3 (1910).

⁴ Howard, амер. заявочн. свид. 696 274 (1924).

⁵ J. C. Boertlein, амер. пат. 1594 593 (1924).

Получение с помощью химических реакций изменений цвета и помутнений

И. Гмелин

§ 1. Обзор

В двух из предыдущих глав уже подробно описана замена химического анализа измерением поглощения тепловых и световых лучей. При этом поглощающая среда уже находилась в исследуемой либо в виде жидкости, либо в виде газа. Теперь же речь будет идти об анализе бесцветных или прозрачных сред, в которых будут вызываться, за отсутствием других прямых физических способов, определенные побочные явления. Сущность заключается в том, что с помощью вспомогательной реакции, вызывается окраска или помутнение среды; интенсивность окрашивания или помутнения и служит мерой содержания искомой примеси (жидкости или газа). Так как применяемые в технике способы измерений, как таковые, описаны уже в предыдущих главах, наша задача ограничится лишь упоминанием нескольких возможных областей применения этих способов к растворам, взвесям и газам, которые могут быть искусственно окрашены или замутнены химическим путем. Под количественные соотношения между концентрацией искомой примеси и интенсивностью вызванных реакций помутнения или окрашивания еще не подведена теоретическая база, поэтому пока приходится подходить к каждому частному случаю эмпирическим путем. В качестве дальнейших важных в техническом отношении примеров применения этого способа в настоящей главе приводится автоматический количественный анализ H_2S с помощью реактивной бумаги и автоматическое титрование с помощью сelenового элемента, фотоэлемента или термобатарей.

§ 2. Количественное измерение концентрации красителя или окраски после реакции с помощью поглощения тепловых или световых лучей

Как уже указано § 1, речь идет лишь об установлении возможных областей применения уже рассмотренных способов. Описанные в гл. IV приборы в большинстве случаев могут быть непосредственно использованы для измерений; придется лишь дополнить их приспособлениями для автоматического непрерывного смешивания исследуемой среды с соответствующим реактивом. Для реакции между двумя жидкостями или жидкостью и газом в обычных случаях достаточно будет примитивных регуляторов давления (гидравлических затворов, сосудов Мариотта, газометров и т. п.) иногда с мешалками. При газовых реакциях в жидкости, если последняя вводится для анализа газа или жидкости, необходимо озаботиться, чтобы имело место тесное соприкосновение на большой поверхности, а также постоянство темпера-

О
-
В
С
-

Стр.

Строка

Опечатки

Напечатано

Должно быть

318

18 сверху

в исследуемой

в исследуемом объекте

Э. Б. Е. Н. — Физ.-хим. анализ.

П
Д
У
Р
О

туры. Последнее особенно важно для случаев установления равновесия.¹ Вместо непрерывного способа, при котором испытуемая жидкость, помутневшая или окрашенная в результате реакции, непрерывно протекает сквозь кювету, можно обрабатывать газом жидкость, находящуюся в неподвижном состоянии или приводимую в циклическое движение самой газовой смесью, например, по принципу насоса „Маммут“ („Mammutpumpe“), при чем при каждом измерении будет просасываться то же количество газа, а обработанная жидкость будет периодически удаляться; этот прием имеет особое значение при точном измерении минимальных примесей газа (например, в газовых смесях) в целях обогащения смеси анализируемой составной частью. Осуществляется этот прием с помощью одного из описанных ранее приспособлений, например, водокапельного привода, мотора или часового механизма.

За недостатком места мы здесь не останавливаемся на примерах. Считаем достаточным указать лишь на то, что этот способ может применяться во всех тех случаях, когда либо другие физические способы оказываются недостаточно точными, либо по особым причинам представляются невыполнимыми или громоздкими. Сюда относятся все анализы титрованием. Вместо субъективного, часто неопределенного титрования, связанного с периодическим измерением объема, применяется объективный оптический способ измерения либо с помощью непрерывной обработки протекающей жидкости или протекающего газа, также протекающим индикатором, либо с помощью описанной выше периодической обработки протекающей газовой смеси непроточным или циклически циркулирующим индикатором. Оптическим способом любая концентрация измеряется объективно так же точно, как и точка нейтрализации при замене обычного титрования измерением потенциала (измерение концентрации ионов). В тех случаях, когда механические, объемные или термические способы оказываются непригодными вследствие непостоянства точки нуля, оптический способ иногда дает возможность производить автоматическое измерение, при условии введения подходящей реакции. Это имеет место, в особенности, при определении минимальных следов газов в смесях, например, O_2 с одним из общеизвестных восстановителей, H_2S с уксуснокислым свинцом, CO_2 по помутнению баритовой воды. Как уже указано ранее, приходится в каждом отдельном случае исследовать зависимость интенсивности окрашивания или помутнения от искомой концентрации и зависимость последних от времени воздействия, а иногда и их постоянство. Так, например, нитропруссид натрия, применяемый при определении H_2S , быстро обесцвечивается, а другие окраски, возникающие сначала в виде мелкой суспензии и мути, вскоре осаждаются в виде хлопьев. Этому противодействуют увеличением скорости потока; перемешиванием, прибавлением веществ (например, гелей), препятствующих образованию хлопьев, и другими способами, которые испытываются в каждом отдельном случае.

¹ С таким случаем мы сталкиваемся, например, при определении CO_2 по способу Гордона и Лемана (K. Gordon u. J. F. Lehman) пропусканием смеси, содержащей CO_2 , через баритовую воду. При этом устанавливающееся равновесие двууглекислого бария зависит от парциального давления CO_2 в пропускаемой через раствор углекислого бария газовой смеси. Концентрация CO_2 при этом способе определяется по электропроводности; см. также гл. V.

Упомянутые ранее общеизвестные законы поглощения сохраняют свою силу до тех пор, пока дело идет о количественном превращении искомой составной части во время реакции; во многих случаях, вследствие слишком малой скорости реакции, слишком малой выдержки времени, а также вследствие большей или меньшей полноты установления равновесия, законы эти теряют силу. Поэтому во всех случаях рекомендуется производить эмпирическую градуировку, которая дает надежные в количественном отношении результаты регистрации при постоянстве условий реакции и измерения.

§ 3. Качественный автоматический анализ с помощью реактивной бумаги (газы)

Уже около 20 лет в газовой и горючей промышленности применяются приборы для контроля установок по очистке газов, в которых газ непрерывно вытекает из сопла на медленно движущуюся бумажную ленту, по помутнению которой и судят о содержании пыли в газе.¹

То же приспособление применяется фирмой Gasmessersfabrik Mainz в непрерывно действующем приборе для определения серы² системы Раупа (H. Raupp), в котором имеется постоянно влажная реактивная лента.

Прибор схематически изображен на рис. 1. Матерчатая лента *B* сматывается с помощью часового механизма *U* с катушки *R* через кювету *T* с раствором уксуснокислого свинца, затем, еще влажной, проходит сквозь ртутный затвор по ролику *r* к стеклянному соплу *D* (скорость движения—около 20 мм в час), находящемуся под колоколом. Благодаря наличию узкой щели-диафрагмы полоса помутнения ленты в присутствии сероводорода оказывается настолько узкой, что время ее появления может быть установлено с достаточной точностью. На реактивной ленте можно надежно обнаружить уже

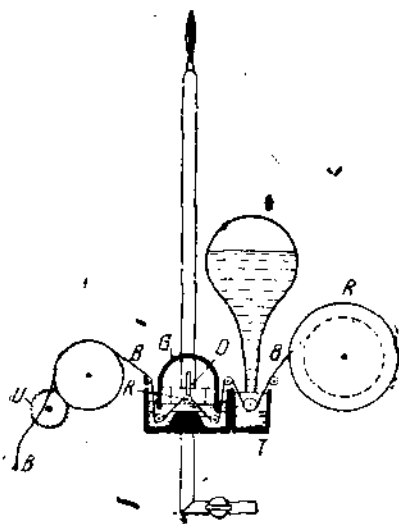


Рис. 1. Схема непрерывно действующего анализатора серы.

следы, начиная от 0,0001% H_2S . Количественная оценка сводится к сравнению с эмпирически полученными контрольными пробами, что вполне удовлетворяет запросам газовых заводов. Газ, покидающий колокол, сжигается вне прибора в безопасной лампе.

¹ Например, „Каппнограф“ Борхерса (Borchers) фирмы Hydro, Düsseldorf, см. Der prakt. Maschinenkonstr. стр. 118 и 268 (1914) и Stahl und Eisen 1346 (1914). Подобный-же прибор для определения смолистых веществ строится фирмой „Union“

² Аналогичное приспособление с сухой реактивной бумагой описано Ледигом (E. Ledig) в J. Gasbel. 32, 929 (1889).

§ 4 Автоматическое титрование

а) Общие данные

Сама собой напрашивается механизация очень распространенного в химии анализа посредством титрования; ее можно осуществить, используя возникающие в момент нейтрализации помутнения или перемены цвета для прекращения притока титра с помощью фотоэлектрического реле, для одновременного измерения израсходованных количеств жидкости, смешивания различных жидкостей, а также для опораживания измерительного сосуда по окончании титрования, с помощью механических кранов и механических мешалок. Несмотря на универсальность такого автоматического способа, насколько нам известно, он до сих пор еще не появился на рынке, хотя конструкция его предложена еще в 1906 году Штейнмюллерами.¹ В их конструкции для автоматического обслуживания прибора применяются селеновые элементы. Повидимому, осуществлению проекта Штейнмюллеров мешало отсутствие технически совершенных и надежно действующих селеновых элементов.

Независимо от этого способа, ставшего нам известным лишь в момент написания настоящей главы, концерн I. G. ввел на своих предприятиях в Лейпа в 1924 году,² в Оппау в 1925 году,³ титровальный автомат, пригодный для контроля щелочности централизованно-опресняемой воды для питания паровых котлов, а также и для любого рода автоматического титрования. При этом оказалось, что имеющиеся в продаже селеновые элементы вполне пригодны для этой цели, так как здесь не требуется количественных и таких точно воспроизводимых измерений, как, например, в регистрирующих колориметрах. Как видно будет из дальнейшего, освещенность элемента в данной установке колеблется между двумя практически постоянными пределами, почему элемент не перегружается ни сильной освещенностью, ни полным затемнением. Поэтому общезвестные свойства проводимости селена, утомление и гистерезис, не сказываются при этом способе, так как они при каждом цикле работы имеют приближенно ту же величину и продолжительность, являясь как бы аддитивной постоянной отдельных записей, которую можно учесть при градуировке. Не меняя принцип способа, селеновый элемент можно заменить фотоэлементом⁴ или термобатареей,⁵ при чем, в первом случае, необходима дополнительная усилительная установка⁶ для приведения в действие управляющих ходом титрования реле и кранов.

¹ L. u. C. Steinhüller, герм. пат. 192439 и 192467.

² Конструкция Зейфергельда (H. Seiferheld).

³ Конструкция Эрнста (A. Ernst); демонстрировался на областной конференции в Людвигсгаффе в 1928 г.; см. также P. Gmelin, chem. Fabr. 3. 449 (1930).

⁴ См. также гл. IV § 32.

⁵ См. также гл. IV § 2—5.

⁶ Со времени технического усовершенствования новейших (Cu_2O) фотоэлементов Ланге и Шоттки (Lange, Schottky), этими последними можно воздействовать на чувствительные реле без помощи усилителя; практическое осуществление способа затрудняется высокой ценой потребных для этого высококачественных реле. Литература о фотоэлементах с Cu_2O — W. Schottky, Physikal. Z. 31, 913 (1931), англ. пат. 277610.

Недавно (1926/27) Гэтфильд¹ предложил отчасти схожий с последним из описанных способов, в котором конец титрования узнается с помощью термоэлемента, селенового элемента или фотоэлемента путем измерения электропроводности или рН.²

Насколько известно, в продажу подобные приборы не поступали.

В заключение следует упомянуть об автоматическом приборе того же автора, изготовляемом фирмой Эккарт³ для оценки жесткости воды. Так как здесь дело идет не об автоматизации титрования, а лишь об общеизвестной пробе мыльной пеной по Кларку,⁴ то мы ограничимся ссылкой на prospect фирмы: Eckardt-Wasserhärtemelder.

Перед изучением технического выполнения приспособлений для автоматического титрования рекомендуем читателю ознакомиться с действием селеновых элементов и фото-элементов по § 32—33 гл. IV. Здесь мы приводим краткое описание конструкций с селеновым элементом и фото-элементом, при чем подчеркиваем, что первая пригодна для обнаружения цветоперемен от светлых до глубоких темных тонов (например, конго-красная), тогда как вторая больше подходит для вялых цветоперемен (например, фенолфталеин).

β) Автоматический прибор для титрования I. G. с селеновым элементом. Действие (см. рис. 2)

Из всех необходимых для проведения титрований операций, с помощью малого электромотора и шестикалачкового вала, связанного с вентилями $V_1—V_6$, последовательно и чисто-механически осуществляются: наполнение титруемой (например, щелочной) жидкостью (водой для питания котлов) и индикатором (например, конго-красной) реакционного сосуда, добавление титра (соляной кислоты) и опорожнение реакционного сосуда после достижения нейтральной точки. (Для ясности на рис. 2 опущены мотор и кулачковый вал). Прекращение притока титра в момент достижения точки нейтрализации осуществляется толчкообразным запирающим вентилем V_7 , сцепленного с управляемым подъемным электромагнитом M . При этом ослабление, под влиянием перемены цвета от красного к синему, пучка света, падающего на селеновый элемент сквозь реакционный сосуд, вызывает повышение электрического сопротивления, вследствие чего, при помощи реле, выключается возбуждение электромагнита M , якорь которого отрывается и запирает связанный с ним вентиль V_7 .

Ход титрования и техническое выполнение прибора

Подробности хода титрования таковы:

Титруемая жидкость при открытии приточного крана V_1 наполняет измерительный сосуд M до водослива, после чего кран V_1 закрывается. Затем жидкость с помощью вентилей V_2 переводится в реакционный сосуд R . Таким

¹ H. S. Hatfield, англ. пат. 264 237 и 283 168.

² Предложение использовать измерение рН заключается также в германской патентной заявке A 47 865, 1^a, 421 (H. Allen), см. также G. Gutzeit u. Ch. Devand, Über einen neuen autom. Titrirapparat, Arch. Soc. phys. nat., Genève (5) 11 март—апрель, стр. 67—68.

³ I. C. Eckardt, A.-G., Stuttgart, patent Hatfield.

⁴ См. например, W. Ohmüller und O. Spitta, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, стр. 123, 4 изд. Berlin (1921) (Springer).

же образом, при помощи, кранов V_3 и V_4 в измерительном сосуде M_2 отмеряется индикатор (например, конго красная), поступающий из запасного резервуара, и переводится в реакционный сосуд R . Применяемый для титрования раствор (например, соляная кислота) через кран V_6 поступает в

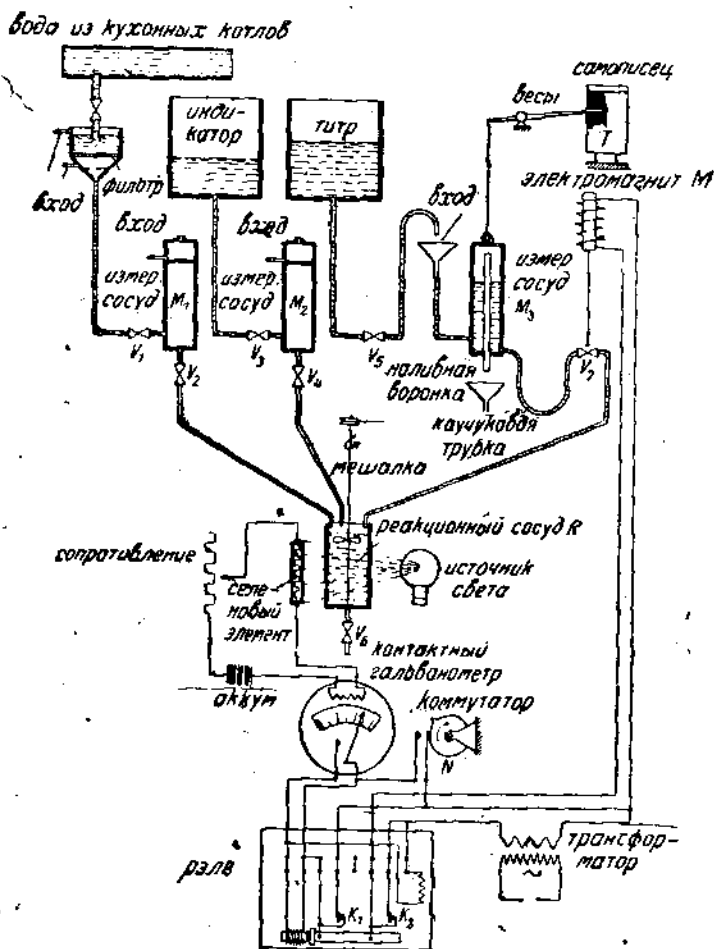


Рис. 2. Схема автомата для титрования I. G.

измерительный сосуд M_3 , как и в случае M_1 и M_2 снабженный водосливом, обеспечивающим постоянство объема взятого количества. Измерительный сосуд M_3 подвешен на конце двуплечего коромысла. Находящееся в M_3 количество титра регистрируется с помощью укрепленного на другом конце коромысла пишущего пера на барабане T с часовым механизмом. Если M_3 целиком наполнен титром, то весы пребывают в равновесии. При открывании крана V_7 начинается собственно титрование, так как титровальный раствор медленно поступает в реакционный сосуд. В соответствии с опорож-

нением измерительного сосуда M_3 и облегчением его, записывающий указатель опускается и регистрирует израсходованное количество титра. Закрывание приточного крана V_6 и вместе с тем фиксация потребного для

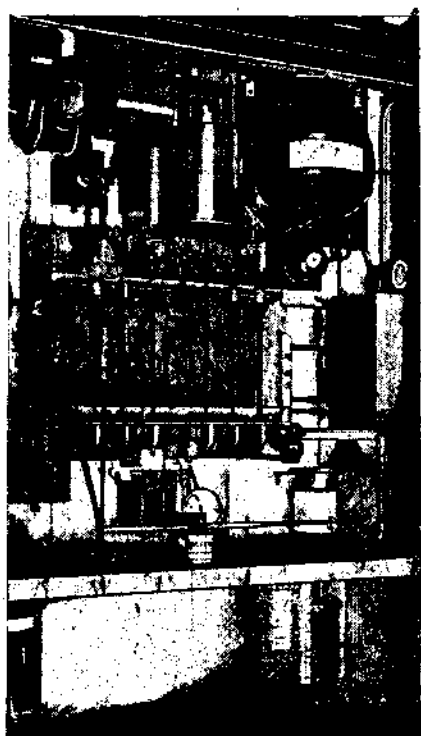


Рис. 3. Внешний вид автомата для титрования I. G.

полного титрования количества титра на барабане T самописца происходит в момент перемены цвета в R . Открывание V_7 происходит с помощью электромагнита M_1 возбуждаемого замыканием контакта на кулачковом валу и остающегося под током во все время подачи титра; включенный последовательно с контактом на кулачке размыкатель K_1 и K_2 в рэле в момент перемены цвета вызывает закрытие крана V_7 . Под конец, посредством крана V_6 происходит опорожнение реакционной кюветы. На этом заканчивается продолжающийся около 7 минут цикл титрования, происходящий за 1 оборот кулачкового вала; после чего новым наполнением сосуда M_1 начинается следующий цикл.

На рис. 3 изображено техническое выполнение автомата для титрования I. G. с селеновым элементом, для контроля воды для питания паровых котлов. Пределы измерений прибора лежат между 0 и 100 или 200 мг NaOH в литре при высоте диаграммы в 50 мм. Для управления всем прибором, при пользовании селеновым элементом, пригодны обычные контактные технические гальванометры и рэле.

γ) Автомат для титрования I. G. с фотоэлементом

При производстве титрования с помощью индикаторов с вялой переменной цвета, например, тимолфталенином или фенолфталенином, селеновый элемент оказывается недостаточно чувствительным, и приходится заменять его фотоэлементом, который с успехом уже применяется в гигрографах.¹ Пригодны почти все имеющиеся в продаже фотоэлементы, необходимо лишь усиливать фототок катодной лампой. На рис. 4 изображена простая схема усиления с питанием переменным током, отличающаяся от схемы на постоянном токе лишь меньшей чувствительностью, вполне достаточной, однако, для наших целей (катодная лампа и фотоэлемент пропускает лишь одну полуволну переменного тока). На рис. 5 изображена кривая фототока после усиления (анодный ток выходной усилительной лампы) во время титрования 60 мл воды для питания паровых котлов 0,2 н. соляной кислотой в при-

¹ P. Gmellin, Chem. Fabr. 3, 457 (1930).

сутствии фенолфталеина, как образчик чувствительности способа с фотоэлементом. Изменения силы тока в 0,5 мА достаточно для включения ваттметрового рэле, а, следовательно и для управления всем автоматом. Принятия особых мер для поддержания электрической чувствительности вне зависимости от колебаний напряжения в осветительной сети, здесь вообще

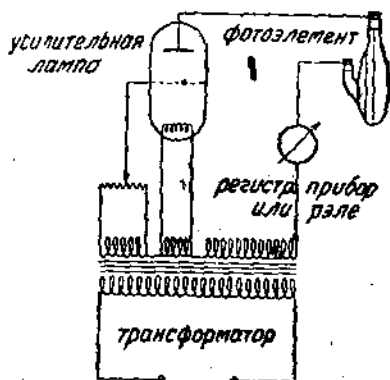


Рис. 4. Фотоэлектрическая схема для включения в сеть переменного тока.

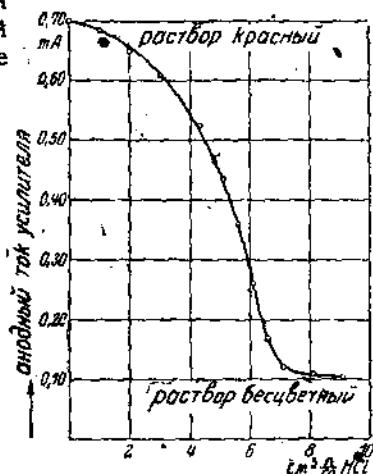


Рис. 5. Кривая тока в фотоэлементе при титровании.

не требуется, так как действие схемы сводится не к количественному измерению силы тока, а к импульсу. Если же, в особых случаях, потребуется стабилизация чувствительности, то вместо простого усилителя, можно воспользоваться построениями для регистрации потенциалов и для колориметрических измерений специальными схемами усиления (см. гл. 5, § 16).

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абади 1, 12, 21
 Аббе, Э. 112, 127, 131
 Авсеевич, Г. П. 209, 223, 224
 Адлер 144
 Асао, С. 162
 Айвс, Т. 156
 Айзенбранд 146
 Аккерман, К. 4, 65
 Аллен, Г. 232, 322
 Альнер 273, 274, 275
 Альяр, И. 160
 Ами, Л. 183
 Ангерер, Е. 158, 159, 165, 183
 Андерсон, И. С. 161, 165
 Андресс, К. 137, 141
 Анри 13, 164
 Араго, П. 124, 136
 Арндт, М. 1, 22, 267, 273, 276
 Арнольд, В. 131
 Аронс, Л. 155
 Арениус, Сванте 200
 Ауверс, О. 161, 168
 Ауербах, Н. 123
 Аутенрит 149

 Бай 158
 Баркхаузен, Г. 226
 Барнар, Г. 161
 Барт 13, 135
 Баскаков, А. 189
 Батумин, И. 189
 Безет, В. 197
 Бейлинг, 142
 Бейль, 183
 Бекингем, Е. 24
 Беккер, Г. 114
 Беклин, Е. 184
 Бер, А. 102, 105, 110, 114, 145, 151, 171
 Берль 129, 134, 141, 142, 145, 227
 Бернулли, А. В. 149
 Бернштейн, Р. В. 103, 128, 137, 140, 254
 Бертлейн, И. 317
 Бехштейн 149
 Бечка 129
 Биленберг 13, 131
 Био, Ж. Б. 124, 136
 Биркенбах, Л. 160
 Блох, А. 151, 156
 Блумфильд, И. И. 292, 299
 Боденштейн, М. 109
 Бозе, М. 105, 135

 Больцман, П. 70
 Бонвит 15, 93
 Бонгефер, К. 97
 Борхерс 320
 Бош, К. 1, 36, 95, 98
 Брандт, Р. 273, 283
 Браун, В. 94
 Браун, О. 242, 317
 Брентано, И. 167, 230
 Брик 151
 Броунсдон, Г. В. 190
 Брюггеман, К. 280
 Букель, А. 232
 Бунзен, Роберт 12, 13, 23, 25, 28, 49, 101, 176
 Бьеррум 150
 Бэкер, Т. 161
 Бэли 170, 171, 175, 183
 Бюркер 150

 Вагнер, Б. 128
 Вагнер, К. В. 244
 Вазистьерна 140
 Ваксмут, И. 75
 Вале, В. 167, 226, 228
 Валич, В. В. 227
 Вальден, П. 235
 Вальдшмидт, Е. 260
 Вальтер 242, 282
 Вальтер, К. Т. 225, 258
 Ван дер Ваальс, И. 71
 Варбур, О. 170
 Варбург, Е. 72
 Васильева, А. 75
 Вебер, Вильгельм 152, 170
 Вебер, К. 260
 Вебер, С. 75, 76, 78, 84
 Велдер, Е. Г. 165, 229
 Вейбель, Е. Е. 294, 311
 Вейгер, Ф. 146, 147, 158, 159, 170, 172, 183
 Веймленн, Г. 227
 Вейс 269
 Вейнель, В. 51
 Вербик, П. 150
 Верн 151
 Вернер 136, 137, 141
 Ветселаар, Т. 129
 Вильке 155
 Вильсон, Е. Д. 161, 162
 Виман, И. 255

- Виммер, М. 103
 Вин, М. 241
 Вин, В. 102, 103
 Виндаус 165
 Вискельман 57
 Винн—Вильямс 167, 230
 Винтер 172
 Витте, Г. 181
 Волластон 195
 Вольф, О. 133
 Врачко, Ф. 129
 Вульф, П. 148, 165, 227, 228
 Вюрмшидт 260
 Габер, Ф. 1, 46, 95, 98, 123, 124, 133, 136, 142, 206, 273, 274, 275
 Галенкамп 149
 Гамбургер 174
 Ган, И. 15, 16, 155
 Ган, Ф. 148, 220
 Ганзен 135, 174, 194
 Ганс, Р. 135
 Гаррис, Ф. К. 155
 Гаррисон, Т. С. 167, 173
 Гартек 97
 Гаулет, Ф. 228
 Гауссер 167, 226, 228
 Гейгель 168
 Гейгер 121, 163
 Гейгер, Л. Г. 161
 Гейдгаузен, Г. 183
 Гейне, Г. 181, 182
 Гейниш 163
 Гейнрих 146
 Гейслер 203
 Гейтель, Г. 161
 Гельганс, Ф. 169
 Гельгоф 158
 Гельмгольц, Г. 43, 44, 156
 Гемкель, В. 272, 273, 274, 275
 Гендерсон 211
 Гендерсон, Т. 216
 Генри, Д. 278
 Генри, К. 310
 Генрих, Ф. 163
 Герберт, Е. 227
 Гердиен, Г. 69
 Герке 174
 Герлах, В. 172, 179, 182, 183, 185, 186, 188, 189, 190, 192, 193
 Герлахер 140
 Герст 76
 Герцфельд 150
 Герцфельд-Гофман 151
 Герцег 248
 Геффкен, Г. 166, 260
 Гехт 149
 Гиббс, В. 130
 Гибсон, К. С. 144, 155, 165, 167, 170
 Гильд, И. 156
 Гильдебранд, И. 221, 222
 Гладбах, В. 4
 Гмелин I. 11, 24, 25, 26, 42, 51, 52, 60, 65, 113, 195, 198, 260, 262, 267, 291, 292, 302, 309, 313, 318, 321, 324
 Говард 317
 Голидэй, Е. Р. 166
 Гольст 174
 Голь, Р. 241, 242
 Гольборн, Л. 235, 240, 250
 Гольд, Д. 129, 131
 Гольбах 124, 128
 Гольдберг 157
 Гольдшмидт, В. М. 181
 Гольнов, Т. 106
 Гольдсмит 129
 Гонеггер, Е. 180
 Гоос, Ф. 173, 183
 Гордон, К. 251, 253, 319
 Горнунг 140
 Гофман, У. 137, 141
 Грамберг, А. 273, 276
 Грамон, А. 177, 183
 Гренахер 223, 289
 Гренахер, Г. 223, 259
 Грётцингер, Г. 93
 Григоров, О. Н. 232
 Гриффитс 173
 Громан, Фр. 180, 182, 186, 195
 Грюнбаум, Ф. 151
 Грюсс, Г. 60, 76, 88, 90, 92, 299, 310
 Грэм 57
 Губо 160
 Гуд, К. А. 226, 227, 228, 229
 Гудден 161
 Гупперт, В. 165
 Гурвиц, Е. 42
 Гуртер, Ф. 163
 Гут, Ф. 131
 Гутцейт, Г. 322
 Гуцони, А. 190
 Гэверс 241
 Гэде, В. 66
 Гэй-Люссак 20, 29
 Гюбль, А. 147
 Гонтер, А. 190
 Гюфнер 172
 Дадие 160
 Дайк, П. Т. 244
 Дебай, П. 203, 254
 Деванд, Х. 322
 Джонс, Г. 241, 244
 Джэрд, Льюис 172
 Диль, Р. 152
 Дойль 169
 Долежалек, Ф. 242
 Доммер, О. 5, 22, 51, 55
 Доннан, Ф. 37
 Дор 160
 Доржело, Г. Б. 171
 Драйер, Р. В. 156
 Дрешмидт 273, 274, 275
 Дриффильд, В. К. 163

Друде, П. 255, 259
 Друкер, К. 190, 205, 234, 250, 254, 257, 259
 Думе, Е. 161
 Дэбсон, Г. М. Б. 169, 173
 Дэвис, Г. 158
 Дэвис, К. 197
 Дэвис, Р. 173
 Дюбоск 149, 155
 Дюкло, И. 165
 Дюлонг 140
 Дюпон, Г. 160
 Дюрр, Ф. 298, 307

Егер, Р. 167, 226, 228
 Егер, В. 242, 243

Жанте, П. 165
 Жуков, И. И. 209, 223, 224, 251

Зак 144
 Зауер 98, 154
 Зворыкин, В. К. 161, 162
 Зевиг 161
 Зейберт 317
 Зейфергельд, Г. 219, 223, 292, 302
 Зелль 238
 Зенфтлебен, Г. 92
 Зидентопф, К. 168
 Зоммерфельд, А. 185

Иббс 76
 Ивон 151
 Иозефс, Р. К. 241
 Иоос, Т. 158, 159, 183, 185
 Иоэ, И. Г. 145
 Иснариди 92

Кайзер 146
 Кале 26
 Кальсговен, И. Г. 133
 Калье, А. 163
 Каро, Н. 44
 Карресерс, Г. 167
 Карстен, Г. 255, 288.
 Кассгрэн 115
 Кеммерлинг Оннес, Г. 133
 Каппен, Г. 144
 Катаяма 109
 Каули 270
 Кац 292, 297, 299, 301
 Кезбертсен 140
 Кейнат 91, 247, 259
 Келлерман, К. 183
 Кельнер, Г. М. 143
 Кениг 151, 156
 Кенигсбергер 149
 Кепсель, А. 69, 78, 79, 82
 Кершбаум, Г. 161, 168
 Кесслер, Г. 174
 Кетшау 143
 Кизем 153

Кингдон, К. Е. 162
 Кингсберн, Е. 156
 Кингли 169
 Кирхгофф, Р. 101, 176
 Кларк 322
 Кларк, В. М. 206
 Клауер, Г. 245
 Клаузиус, Р. 70, 254
 Клейнман 145, 149, 155
 Клемперер, Л. 143
 Клермон, И. 190
 Клокман 148
 Клюге, В. 162
 Кнудсен, М. 107
 Коллер 162
 Кольрауш, К. В. Ф.
 Кольрауш, Я. 43, 50, 53, 101, 102, 198, 210, 233, 235, 240, 250, 259
 Кольтгофф, И. М. 150, 209
 Колен 183
 Конрад-Билльрот 158, 160
 Концен, Г. 15
 Кондацкий, В. 150, 227, 228
 Корнфельд 160
 Кортюм, Г. 121
 Коттен 170
 Кох 128
 Кох, П. П. 140, 167, 173
 Креэль 12, 20, 21
 Кренерт, И. 198, 219, 223, 238, 239, 246, 256
 Крини, М. 129
 Крон, Е. 164
 Куус 12, 262
 Кундт, А. 72
 Куррелмейер, Б. 165
 Куусман 167
 Кремер, В. 183
 Крюгер, Ф. 101
 Крюсс, Т. 149
 Крюсс, Х. 149
 Кемпбелл, Н. Р. 97, 161, 166
 Кэнсек, Р. 129
 Кюри, П. 263, 264, 265, 266

Ламберт, И. Г. 102, 151
 Ланге 101, 168, 321
 Ландольт 12, 13, 103, 124, 137, 140, 254, 297
 Ландсберг, Г. С. 189, 195
 Ландт 151
 Лаплас, П. 43
 Лау, Е. 174
 Леблан 234, 255
 Лёве, Ф. 126, 129, 131, 133, 136, 141, 142, 144, 145, 177, 182, 184, 190
 Левело 129
 Левенштейн 4
 Леви, И. 160
 Левконья, К. 263
 Ледиг, Е. 320
 Лейбер 147

- Лейзер 43
 Лейс 160
 Лейфсон 158
 Леман, Г. 160
 Леман, И. Ф. 251, 253, 319
 Леонард, А. Г. 177
 Лерер, Е. 12, 32, 34, 35, 51, 262, 264, 265, 266, 267, 269, 270
 Лехер 259
 Либенталь 148
 Лиммер, Г. 195
 Линде, К. 44, 45, 46, 142, 303
 Линдек 219
 Линевер, Ф. 83, 97
 Линстрем 186, 193, 194
 Литинский, Л. 23, 26
 Лифшиц, И. 98, 103, 183
 Лихте 169
 Ловибонд, И. В. 155
 Ломакин 182
 Лорентц, Г. А. 124
 Лоренц, Л. 124, 140
 Лоренц, Р. 245
 Лория 140
 Лукас, Г. 180, 183, 186, 194
 Лукс, Фр. 1, 12, 21
 Лунге, Г. 145
 Лундсгорд, Г. 181, 186, 187, 191, 196
 Луфф, А. П. 300
 Лютер, Р. 156, 198, 205, 234, 250, 254, 257, 259
 Лэнгмюир 92
 Люерс 144

 Магнанини 92
 Магнус 231
 Мак Мастер, А. 165
 Максвелл, К. 70, 72, 156
 Мальмберг 262
 Мандельштам, С. Л. 189, 195
 Маннкоф, Р. 180
 Манс 242
 Мари 128
 Мариотт, Э. 20
 Марк, Р. 135, 144
 Марквардт 304, 308
 Мартенс, Ф. Ф. 151
 Мартинсен 293, 294
 Маскар 140
 Матосси 112, 114, 120
 Мейер, Е. 310
 Мейслинг 155
 Мекленбург 135
 Мёллер, Г. 226
 Мёллер, М. 69, 82, 86, 292, 301, 302, 307, 309, 310, 312, 313
 Мертон, Т. 174
 Метклаф 140
 Миквиц 161
 Минс, Х. 293
 Мисловицер 198, 203, 206, 212, 213, 214, 221, 222

 Миттинг 103
 Митташ А. 262, 298, 309, 316
 Михаэлис, Л. 150, 198, 201, 203, 220, 222
 Мозер, Л. 25
 Мозотти 254
 Молль, В. 99, 107, 109
 Мор, О. 143
 Мульдер, П. 167
 Мухлинский, В. 245, 246, 248, 249
 Мюллер, А. 98, 101, 117, 156, 198, 230
 Мюллер, Е. 198, 317
 Мюллер, К. 165

 Нагелейн, Е. 170
 Нагель, В. 4
 Наследов, Д. 161
 Науман, Р. 294
 Негреско, Т. 179, 180, 186, 192, 193
 Нейберт, П. 229
 Нейгейсер, А. 187, 192, 193, 194
 Неменов, Л. 161
 Нернст, В. 92, 98, 99, 101, 114, 117, 118, 204, 207, 210, 216, 242, 243, 255, 257, 298, 302, 304
 Никольский, Б. П. 203
 Нитчи, К. К. 180, 191
 Ньютон, 5, 124
 Нэттинг, П. Г. 156

 Олмюллер 322
 Ольшевский, В. 144
 Орс, М. 273, 276
 Оствальд В. 156, 198, 205, 234, 250, 254, 257, 259
 Отт, Е. 274

 Пальмер 69, 79, 82, 86, 92, 93
 Паробек, А. 4
 Партридж, Г. М. 165
 Пархим 82
 Пашен, Ф. 99, 112, 116
 Перфект 169
 Петерс, К. 181
 Петерсен 169
 Петтенкоффер, Макс 280, 287, 288
 Пиеркара, А. 254
 Пилье 156
 Пинель, Г. 286, 290
 Пинч, И. 272
 Пирани, Н. 97
 Планк, М. 211
 Плейснер 251
 Плеш 150
 Поггендорф, И. К. 218
 Полёк 239
 Поллицер, Ф. 19, 22, 143
 Поллок, И. 177
 Поль, Р. 165
 Понграу, А. 160
 Попен, К. Г. 228
 Придо 140

Франц, Л. 113, 115
 Фраунгофер, Иосиф 123
 Фрейнд 145
 Фрерихс, Р. 175
 Фриверт, Г. В. 292, 299
 Фуэрнье, д'Альб 161
 Фрюлинг, Г. 151
 Фюсс, Р. 12

Хаагн 242
 Халтгрен 182
 Хальбан, Г. 146, 168
 Харвей 173, 175
 Харди, А. К. 157, 196
 Харди, Е. 43
 Хатфильд, Г. 322
 Хвольсон, О. Д. 57
 Хивисайд 241
 Хильгер 180, 195
 Хитчен, К. С. 183, 186, 191, 192
 Холвен, А. Л. 222
 Хунд, Ф. 185
 Хюккель, Е. 203
 Хюттиг 182, 186, 191

Цернике 168
 Циммер 135
 Цуниньо 92
 Цюндель 93

Чепмэн, С. 71, 74
 Чише 113
 Чохральский, И. 308

Шарп, К. Т. 167, 169
 Швейцер, Е. 178, 182, 183, 185, 186, 188, 189, 190, 192
 Шворншильд, К. 164, 173, 192
 Шеель, К. 121, 128, 163
 Шейбе, Г. 174, 175, 183, 186, 187, 192, 193, 194, 195
 Шекспир, Г. А. 69, 78, 79, 82, 86
 Шемель, И. 297, 307, 309, 312
 Шёне, О. 237, 244, 251
 Шёнрок, О. 121
 Шеринг 106
 Шеффер, К. 112, 114, 120
 Шидловский 243, 244
 Шиллинг 23
 Шильдехтер 142
 Ширд, Х. 158

Шлейермахер 77, 78
 Шлейхер, А. 190
 Шмид 221
 Шмидт, А. 273, 274, 275
 Шмик, Г. 49, 51, 76, 90, 99, 102
 Шнауфер 259
 Шнетлер 186, 193, 194
 Шот 220, 223
 Шоттки, В. 161, 321
 Шпренгель 17
 Шпренглер, О. 151
 Шредингер, Е. 156
 Шрётер, Ф. 169
 Штампе, Г. 154, 292, 295, 296, 297, 299, 301
 Штанден, Г. В. 191
 Штарк, А. 163
 Штейнер, В. 158
 Штёлер 198
 Шток, А. 12
 Штоль 140
 Штраусс, С. 166
 Штрахе 26, 65
 Шгукерт 187
 Шульце 12, 20, 98
 Шульц 260
 Шуфтан 143
 Шют, В. 264

Щенево 128

Эберт, Л. 146, 168, 260
 Эггерт, И. 163, 190, 204, 298
 Эдвардс, И. 24
 Эйзендор 124, 131, 146
 Эйзенхут 270
 Эйкен 71, 72, 74, 124, 185, 198, 204, 208, 234, 298
 Эккарт, Г. 131, 272, 279, 280
 Эльстер 161
 Эмерт 262
 Энгельгардт 79
 Эрхардт, У. 245, 246
 Эрнст, А. 65, 98, 298, 307, 321
 Эрнст, Э. 90
 Эсторф, В. 4

Юз, Е. 164
 Юнг 156
 Юнг Г. 49, 51, 79, 87
 Ягода 43

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбциограф I. G. 98, 104, 110, 111
 — для газов и паров 108, 109, 110
 — для жидкостей 104, 105, 106
 —, чувствительность отсчета 107
 Абсорбциометры 104—108
 — Киппа 98
 — Молля 107
 Автоматизация процесса измерений 77
 Автоматический анализ поглощения 160
 Автоматический непрерывный колориметр (лиоскоп Кардацкого) 150
 Автоматический титровальный прибор 322, 323, 324
 Автоматический электрофотометр 166
 Автоматическое регулирование газовых смесей 94
 Автомобильный гараж 305, 314
 Агаровый ключ 220
 Агрессивная жидкость 14
 Адос-аппарат 1, 6, 60, 271, 276, 277, 284
 — —, повышенные частоты анализа 280
 — —, острота установки нуля 278
 Азот 4, 5, 24, 31, 42, 45, 46, 50, 53, 72, 73, 75, 89, 94, 96, 97, 112, 120, 136, 138, 143, 300, 302, 304, 312
 Азот, в установке Линде 46, 303, 312
 —, двуокись — 58, 92, 100, 108, 109, 118, 119, 138; N_2O_4 — 108, 138
 Активированный уголь 300
 Акустический анализатор 20, 46, 47, 48, 52
 — —, схема 48
 Алкалоиды 129
 Алкоголь 59, 90, 129, 139, 314
 Алкогольные растворы 128
 Аллиллен 139
 Алюминиевый электрод 159
 Алюминий, спектральное определение 181
 Аммиак 23, 46, 49, 54, 61, 63, 73, 76, 78, 90, 95, 99, 112, 138, 202, 234, 303, 314
 — —железо-водород равновесие 267
 — —, как каталитический яд 313
 — —окись углерода смесь 76
 — —, синтез по Габер-Бошу 1, 23, 31, 42, 46, 63, 94, 95, 142, 307
 — —, в смеси с воздухом 63, 90, 95, 308, 311
 Аммоний карбаминокислый 92
 — сернокислый 65, 68, 223
 — углекислый 92
 — хлористый 65, 68
 Анализ медицинских газов (дыхание) 56
 Анализ смесей метилового и этилового спиртов и воды 129
 Анализатор Адос 1, 276
 — Дуплекс-Моно 5, 286, 289
 — Омеко 287
 — Сименса-Гальске 69
 — — Унион, 54, дал., 56
 —, Цзоцзоо 5, 280, 285, 287
 Анализы производственные 128
 Анемометры 69
 Анион, число переноса 235
 Аргон 74, 75, 76, 138
 — в воздухе 90
 — в смеси с азотом и водородом 97
 Ассоциация 146
 Атлас красок 155
 Атлас последних линий 182
 Атомные линии 181
 Атомная рефракция 124
 Аутоанализатор Штрахе 65
 Ауэровская горелка 101, 102
 Ахроматизация 127
 Ахроматический объектив 172, 175
 — спектограф 159, 160
 Ацетальдегид (пара) 139
 Ацетилен 4, 58, 73, 106, 139
 Ацетилено-воздушное пламя 181, 196
 Ацетон 90, 95, 119, 120, 315
 — пары 120, 139
 Ацидиметр Тренделя 222
 Ацидиметрия 199
 Аэродинамическое сцепление 37
 — вращающееся поле 12, 36
 Барабан, деление на 137, 140, 152
 Барий углекислый, электропроводность раствора 252, 253, 319
 Батарея 227, 229, 231
 Белый цвет (насыщенный) 156, 157
 Бензин 55, 58, 90, 95, 96, 139, 143, 254, 303, 305, 314
 Бензин-воздух, смесь 143
 Бериллий 181
 Бипризма 152, 172
 Благородные газы 141, 283
 Биения 43 дал
 Бинарные смеси 94, 140
 — — газов, теплопроводность 75, 76, 94
 — — жидкостей, рефрактометрия 129
 Биологические определения 149
 Боллометр 99, 101, 104, 147, 161

- Бромистый водород 138
 Бумага, измеритель влажности 258
 Бумажная лента для автоматического анализа 320
 Бунзенская горелка 101, 102
 Бурые угли, содержание влаги 260
 Бутан 100
 Буферное действие солей 231
 Буферные растворы 203, 204, 212, дал.
 Бюретка 274

 Валентность ионов 211
 —, степень 206
 Вакуум, следы газов в 97
 —, испаритель 127
 Ваттметровое реле 325
 Вентиль анализатора, трехходовый 46
 —, дутьевой 49
 Весы «Гидро», определение плотности жидкости 12
 Взрывчатые газы, сигнализация 8, 95, 96
 Вибрационный гальванометр 238
 Визуальная установка 145
 Вин, закон смещения 101
 Винная кислота 202
 Вискозиграфы; Унион 51, 52.—I. G. 52.—O. Доммера 51.—Лерера и Эйкен 51.
 Вискозиметр 49 дал.
 Висмут, определение спектроскопически 188, 189
 Влага, диэлектрическое определение содержания 260, 261
 —, в воздухе 123
 Внутреннее сопротивление гальванических элементов 241 дал.
 Внутреннее трение 70, 71
 Вода, диссоциация 203
 —, молекула 201
 —, оптическое исследование 144, 150
 —, прибор для определения 65 дал.
 —, содержание — в бурых углях, в зерне 260, в мелассе 4, в масле 4, в солях 65
 —, сопротивление высокоомное 180
 —, электролиз 142
 Водоспытатель 248, 249
 Водокапельный насос 51, 55, 276
 Водород 5, 24, 30, 42, 46, 49, 50, 53, 55, 58, 69, 75, 76, 89, 96, 101, 112, 138, 142, 143, 289, 300, 307 дал., 314
 — в воздухе 90
 — вместе с CO 44, 285 дал., 300, 301, 314
 — — с № 113
 —, давление на хингидронный электрод 222
 —, как вспомогательный газ 96, 303, 304, 310
 —, концентрация — и азота 94
 —, орто—97
 —, пара—97
 —, парциальное давление 206
 Водород следы CH_4 и CO в —113
 —, спектр 112
 Водородная лампа 158
 Водородный ион 199, 201
 —, атомный радиус 201
 —, измеритель 228
 —, концентрация 199
 —, число 201
 Водородный электрод 205, 206, 221, 231
 Водоструйный насос 16
 Водочные изделия, измеритель — 14
 Водяной газ 63, 64, 96, 142
 Водяной мерок 8
 Водяные пары 73, 76, 82, 90, 99, 101, 111, 112, 116, 138
 — в воздухе 49, 76, 90, 111
 — в технических газовых смесях 4
 —, калибровочная кривая 111
 —, парциальное давление 278
 Водяные предохранители 46
 Водяные рубашки 105, 106, 112, 128
 Воздух-газ, смесь 73, 74, 76, 89, 90, 291
 Воздух, насыщенный парами 40
 Воздух-пары воды, смесь 49, 55, 58, 76, 143
 Воздушные линии 180
 Волластон, призма—195
 Волны, длина—122 дал.
 —, отыскивание—183, 184
 —, перемещение—115
 —, таблицы—174, 178, 183, 184
 —, эквивалентная 156
 Вольфрамовая ленточная (проволочная) лампа 158, 172
 Вольфрамовый электрод 159
 Воскоподобные вещества, оптическое исследование 127, 129, 130, 155
 Восстановительно-окислительные потенциалы 199, 206, 210, 222, 231
 Восстановленное состояние 208
 Вращательная дисперсия 121
 Вращательно-колебательный спектр 112
 Вращательная способность, оптическая, 124, 132
 Вращательный момент 37, 39
 Вращающейся сектор 167, 169, 170, 173, 174, 175, 176
 Вращающиеся поле воздуха 40
 Вредное пространство 8
 Время разряда конденсатора 165
 Вспомогательная реакция 95, 292, 303
 Вспомогательный газ, 96, 281, 285, 303, 305, 310
 Вспомогательный искровой промежуток 179
 Вспомогательный спектр 186, 190
 Вуаль неэкспонированной пластинки 163, 174
 Вулкан, газуказатель 50, 57, 58
 Выхлопные газы 300, 301, 314
 Вязкость 49 дал.

Вязкость измерение — комбинировано с измерением плотности 53

—, коэффициент—58

—, эффект—54, 55

Газы, влияние давления на теплопроводность 84, 91

—, вспомогательные 302, 305

—, генераторные 6, 69, 96, 314

—, движение в приборе Ранатекс 37

—, диссоциация 92

—, коксовальных печей 96, 143

—, коэффициент влущенного трения 57

—, испытание на чистоту 142

—, обмен—в измерительной камере 78, 79, 80

—, окклюдируемые 224

—, органические 158, 159

—, полукоксовальных печей 96

—, посторонние 120

—, преломляющие силы 124

—, приготовление чистых 26

—, регистрация вязкости 51

—, содержание тумана в—103

Газоанализатор для благородных газов 283

Газоаналитические методы 93

Газовая группа 141

—, концентрация, телеизмерение 77

—, измерение теплопроводности 77

—, постоянная 207

—, смесь, вязкость 49

—, испытание на взрывчатость 142

—, преломление 126, 137

—, равных теплопроводностей 73

—, теплопроводность бинарного ряда 77

—, фракционирование 142

теория кинетическая 70

Газовый анализ, аппараты 9, 78 дал. 273, 274, 275

Газовый завод 301, 320

Газовый интерферометр 134

—, применение—140

Газовый рефрактометр 127

—, фильтр 154

Газовые весы 12, 18, 21

—, посредством измерения теплопроводности 68

—, посредством измерения электропроводности 232, 251, 252

Газыскаатель в химическом производстве 301

Газометр для дутья 48

Газообразные углеводороды 141

Газополная лампа накаливания 165

Газополный фотоэлемент 162

Газуказатель Северин 56, 57

— Вулкан 56

Галлий 181

Гальванометр зеркальный 2, 90

— контактный 94, 324

Гальванометр на ленточном подвесе 219

— с падающей дугой 94, 246, 247

— стрелочный 90

— струнный 113, 115

— Цернике 169

Гальванометрическая регистрация 224

Гексан 100

Гели 319

Гелий 72, 76, 90, 138

Гематит 263

Гемоглобинометры 149

Германий, определение 181

Гигрограф «Ранарекс» 40

Гигрометр регистрирующий 324

Гидравлические затворы 22

— с диафрагмой 7

Гидрирование 142

Гигрограф, по точке росы 229

Гидроксильный ион 199, 201

Гидролиз 146, 234

Гидрометр I. О. 65

Гидрохинон 206, 209, 222

Гистерезис, магнитный 264

Глаз, шкала физиологической чувствительности 152

Глицерин 131

Глюкоза 202

Гомологические линии, распределения интенсивности 181, 191

Гомологические пары линий 189, 197

Гопкалит 292, 300, 308, 315

Готовые изделия, спектральный анализ 182

Градации интенсивности спектра 178 дал.

Градации фотографической пластинки 171

Градуировочные пластинки 115, 124

Градуировочные характеристики теплового эффекта 313

Граница тени 126

Громкоговоритель Сименса 48

Грязевики 8, 106

Давление остаточное 8

Двойная цель 133

Двойной монохроматор 160

Двузначность физических показателей 3

Двухклиновый колориметр Бьеррума Аррениуса 168

Двухсеточная лампа 167

Двухточечный самописец 106

Дегазатор с электрическим обогревом 105

Дегазирование 8, 9

Денсиграфы 12, 32

— Штрахе 26

— Уинон 22, 52

— BASF 26, 52

— газовый I. О. 52, 53

Денсиметра авторегистрирующий 11

— Крель—Шульце 12

— по способу затопления 14

- 219 Деформация измерительной проволоки 82
 Диаграмма треугольная Гиббса 130
 Диаграммная бумага, передвижение—281
 24 Диафрагма 8, 152, 172, 174, 175, 199, 204, 205, 216, 222, 293
 — форма отверстия 25
 Динамометр 239
 Диоксан 260
 Дипольный момент 77, 254
 Дисперсия 117, 122, 127, 131, 135, 137
 — вращательная 121
 —, компенсатор 122
 — молекулярная 124, 131
 — средняя 123
 Диссоциация, степень—199, 201, 202, 235, 286, 287
 — газов 92
 — кажущаяся 204
 —, постоянная—(электролитическая 201, 202 (табл.) 207, 213
 Дифференциальные манометры колокольного типа 61
 Дифференциальные методы фотоэлектрического измерения поглощения 169
 Диффузионная камера 58
 — водородный электрод 221
 — манометр 20
 — потенциал 199, 206, дал., 210, 215, 219, 223, 224, 231
 — — в логарифмических координатах 215
 — — относительно стандартного раствора 210
 — — при нейтрализации 217
 — элемент 223, 224
 — эффект 56
 Диффузия 70, 79, 210
 — ионов 206
 — скорость — — 56
 Дифракция лучей 133
 Диэлектрическая постоянная 200, 237, 254, 260, 261
 — —, определение влаги 260, 261
 — —, определение давления 253
 — —, правило смесей 253
 Длина волн тона 44
 Длина спектральных линий 192
 Доменная печь 315
 Дополнительный свет 153
 Дроссель 7, 8, 34, 53, 61, 62, 66, 67
 Дроссельная система 53, 60
 Дроссельный прибор I. G. 60, 63
 Дроссельные шайбы 7
 Дуга электрическая, 180 дал.
 — —, дробная перегонка 181
 Дуговая лампа 158, 172
 Дуговой спектр 180, 186
 Дымовые газы 8, 20, 27, 43, 54, 68, 95, 96, 143, 272, 273, 289, 292, 309
 — —, автоматический анализ 68, 143, 317
 Дымописец 104
 Емкостный измерительный мостик 240
 Емкость, кажущееся сопротивление 237
 —, регистрация—259
 —, уравнивание 240, 244, 245, 258
 — электрическая 179, 185
 — электрического измерительного сосуда 236, 240, 241
 Железо-водород-аммиак, равновесие системы 267
 Железо-водородное сопротивление (Нернста) 106, 238, 301, 304, 305
 Железо, магнитные свойства 236, 264
 —, спектральный анализ 183, 191, 193
 Желтая линия He 137
 Желтый натриевый свет 122, 127, 137
 Жесткость воды, указатель Экарта 322
 Жидкое топливо, таблицы для рефрактометрических исследований 131
 Жидкости, смеси бинарные 129
 — смеси тройные 129, 130
 Жидкостная камера 144
 Жидкостные предохранители 40, 46
 Жидкостный затвор 22
 Жидкостный световый фильтр 158
 — электрод 191, 195
 Зависимость показателя преломления от давления, температуры и влажности 123 дал.
 Зависимость термических измерений от давления 84, 100, 107
 Задержки в автоматическом ходе анализаторов 7
 Закись меди, фотоэлементы 321
 Закон Био и Араго 124, 136, 140
 — Бунзен Кирхгофа 101
 — Вебера-Фехнера 152, 170
 — Генри 278
 — Грэма 57
 — действующих масс 203, 208
 — истечения Бунзена 12, 13, 23, 24, 28, 30, 49
 — — —, отклонения от—24, 25
 — истечения Сен Венана - Венделя 12, 24
 — Кирхгоф-Бунзена 101
 — Ламберта 151
 — Мариотта-Гей-Люссака 20, 32
 — поглощения Бера 102, 103, 105, 1101
 114, 145, 146, 150, 151, 164
 — — —, отклонения от—103, 146, 51,
 — подобия 26
 — Пуазейля 50, 51, 52, 53
 — разбавления Оствальда 234
 — смещения Вина 101
 — сохранения энергии 36
 — Тальбота 167
 Запаздывание кривых 6, 8, 61, 81, 83
 Запорный слой фотоэлемента 161, 168
 Затухание искрового разряда 179
 — колебаний 114

- Испытание газов на чистоту 142
 Источники ошибок 46, 63, 86
 Источники тока, для измерений 237
 Искра высокой частоты 178
 Искровой разряд 159, 178 дал., 194, 195
 —, осциллограмма 179
 —, схема 179
 —, между жидкостями 180, 191, 195
 —, в тлеющем слое 181
 Искровые линии 180
 Искрогаситель 178
 Испытатель газовых смесей на взрывчатость 142
 Источник света 114
- Кадмий, спектральное определение 178, 181
 Калий едкий, как поглотитель 274, 275, 277, 279, 284, 294
 —, определение 181, 186, 194
 Калий двуххромовокислый — 100
 Калибровочная кривая для анализа NO , 109
 Калийная щелочь, диффузионный потенциал 215, 217
 Каломелевый электрод 205, 208, 209, 214, 220, 221
 Кальций, для анализа благородных газов 283
 —, микроопределение 182
 Каменная соль 115
 Каменноугольный газ 50, 51
 Камера перепусков 40
 Камерная температура 86
 Камертонный прерыватель 238
 Капилляры 50, 54, 55
 Капнограф 320
 Карбаминохлорид аммония 92
 Карбид железа 263, 264, 266
 Карбид кальция 4, 283
 Катализ, оптимальные температуры 309, 310, 311
 —, температуры вспышки 309
 Катализатор газового анализа 281
 —, исследование 267, 271
 —, прибора «Wärmetabung» 292, 293, 295, 298, 299, 303, 304, 305, 307, 314, 316
 —, активированный 309, 310
 —, влияние характера поверхности 310
 —, градуировка 298
 —, как термометр сопротивления 292
 —, обзор 344
 —, отравление 293, 298, 305, 313
 —, регенерация 293, 298, 313
 —, теплоемкость 299
 —, характер поверхности 308, 310, 312
 Катарометр 69
 Катион 200
- Катодная лампа 218, 226 дал., 324
 —, колебания нуля 228
 —, мостовая схема 229
 —, схема по Гуду 227
 —, физические основы теории 226
 —, электронная эмиссия 227
 Катушка сопротивлений из манганина 83
 Катушка вентилей 47
 Качественный анализ автоматический 320—325
 —, магнитный 265, 266
 Кварцевая лампа 151, 158
 —, призма 172
 Кварцевые пластинки посеребренные 172
 —, чехлы измерительной проволоки 82, 83
 Кварцевый монохроматор 160
 —, светофильтр 99
 —, спектрограф 159
 Керамический фильтр 8, 64
 Кинетическая теория газов 70
 Кислород 45, 46, 49, 54, 75, 76, 90, 94, 97, 113, 138, 143, 272, 275, 277, 278, 281, 290, 300, 303, 308, 312, 313, 314, 319
 —, в воздухе 143, 302, 308, 312, 314
 —, регистрирующий прибор «Адос» 277
 Кислородный анализатор «Омеко» 5, 272, 279, 280, 282, 284
 Кислоты, в смеси с солями 203, 211, 214
 —, константы диссоциации 202
 —, концентрация 231
 —, рефрактомерия 129
 Кислотность истинная 199
 Клеточный электрод 251
 Клинические определения 149
 Клиновой фотометр 187
 Кобальт, магнитные свойства 203, 264
 Колебания напряжения в сети 106
 Колебания нуля 228, 310, 319
 Колебательный контур 259
 Коллимационная труба 133
 Коллоиды, интерферометрические измерения 144
 Колориметр, автоматический непрерывный Кордацкого
 —, двухклиновый Бьеррума Аррениуса 150
 —, компенсационный 150
 —, листовой 148
 —, микро 149
 —, мутных растворов 149
 —, погружной 151
 —, сложноразветвленный 150
 Колориметрические измерения 147, 156, 157, 158
 Колориметрический анализ 99 дал.
 Колориметрия 99, 145, 147
 —, без контрольного раствора 150, 151, 152
 —, мутных жидкостей 149, 150
 —, окрашенных жидкостей 149, 150
 Колчеданные газы 22, 95

Предметный указатель

- Кольцевые весы Арндта 22, 55, 61
- Комбинированные измерения 50, 54
 - плотности и вязкости 53 дал.
 - , принцип 53
 - , способы 3, 53
- Компаратор 148
 - с проекционным приспособлением 189
- Компенсатор 135, 136, 137, 140
 - , барабан — 136, 137, 140
 - , дисперсионные свойства 140
 - компрессионный 133
 - стеклянный 133
- Компенсационная батарея 224, 228, 229
- Компенсационный колориметр 150
 - фотоэлемент 167, 168, 169
- Компенсационные приспособления 17, 134
- Компенсация автоматическая 224 дал.
 - давления 12
 - , измерительная схема 218, 219
 - плавучести тонких стенок колокола 16, 17
- Комплексные сопротивления 239
- Комплексы, образование 146
- Компрессор, 8
- Конвекционный поток тепла 70
 - , в измерительной камере 80, 81, 84
- Конго красная, индикатор 323
- Конденсат, испытание 239
- Конденсатор — вращающийся 256
 - со ступенчатыми диафрагмами 175
 - телефонный 45
 - электрический 165, 179, 256 дал.
- Конденсация 60 дал.
- Конденсированная искра, 178 дал.
- Конденсор, оптический 172
- Контакт для сигнализации тревоги 106
 - ползунок, переходное сопротивление 242
- Контактные яды 293, 298, 305, 309, 319
- Контроль окисления щелока 104
 - производственный 93, 114, 120, 128, 144, 260
 - режима топки 273
 - сточных вод 144
- Контрольное сопротивление 85
- Контрольные сплавы 187, 190, 196
- Контрольный газ 12, 85, 94, 133, 134, 135, 136
 - сосуд 205, 249
 - спектр 172 дал., 183, 184, 186 дал.
- Концентрационная цель 199, 204, 205, 207
- Концентрация — ионов слабых электролитов 202
 - кислот, щелочей, солей 200, 201, 231
 - красителя, измерение после реакции 318
 - , критерии для определения 186
 - , нулевой пункт 105
 - , определение малых — 91
 - , проверка (оптическая) постоянства — растворов 144
- Концентрация, регулирование — с помощью измерения проводимости 24
- Координатный треугольник 143
- Коробка передач 116
- Коромысло 22
- Корродирующее действие газов 82
- Коррелятивная сила 262, 264
- Коэффициент активности 204, 213, 215
 - внутреннего трения газов 57
 - истечения 24
 - поглощения от парциального давления 98
 - — от концентрации 98
 - расширения 11
 - сжатия струи 25
- Крайний потенциал относительно электролитического ключа 217
- Крахмальная патока 133
- Кремний, спектральное определение 192, 193
- Кривая дисперсии 116
 - красок, типичная 145, 176
 - поглощения 156, 157, 170, 174
 - распределения энергии в спектре 101
 - рассеяния вещества 156, 157, 170
- Криптон 138
- Критическое отношение давлений 7
- Круговой термометр 52
- Крутизна фотографической пластинки, 192
- Крыльчатки (трейбера) 35
- Ксенон 138
- Купроксидные выпрямители 237
- Кювета погложительная 113
 - проточная 127, 128
- Ламинарное движение 50
- Лампа Нернста 114, 115
 - , инфракрасные спектры излучения 117
- Лампы с газовым разрядом 151
- Ламповые характеристики 167, 196, 226
- Ламповый выпрямитель 246
 - гальванометр 226
 - усилитель 226 дал., 245
 - электрометр (вольтметр) 167, 169, 170, 226
- Лимб 127
- Линейное правило смешения 49
- Линия водородного спектра 112
 - Ag, воздуха, красная H, N₂, O₂ 137
 - раздела 127
- Лиоскоп 150
- Листовые колориметры 148
- Логарифмический сектор 174, 187, 191, 192 дал.
- Луч света касательно к поверхности раздела 124
- Лучеиспускание рассеянное 112
- Лучеприемники для объективных измерений 160
 - , чувствительность 147

- Лучи видимые (ультрафиолетовые) 120
 дал.; 158, 159, 161, 164, 165
 — интерферирующие 135
- Магний, микроопределение 182
 Магнитит 203
 Магнитная кривая 202, 264
 Магнитное поле 92
 —, степень неравномерности 265
 Магнитные весы 264, 265, 268, 269
 — с регистрирующим прибором 261, 268, 269
 — сплавы 262
 — помехи 113
 Магнитный гистерезис 264
 — количественный анализ 265 дал.
 — микроанализ 265
 — момент 263 дал., 266, 267
 — насос 34
 — точка превращений 263—265
 Магнитометр 264
 Максвелл, треугольник — 156
 Манометр, дифференциальный коло-
 кольчатого типа 61
 —, жидкостный 21
 —, кольцевой 52
 —, ограничительный контакт 7
 Манометрический эффект 53, 56, 62, 68, 116
 Марганец, микроопределение 182
 Марквардтовская масса 304, 308
 Мармелад 124, 133
 Масло, оптическое исследование 4, 127, 129, 130, 131, 132, 155, 157
 Маслостойкая промышленность 127
 Масляные капсюльные насосы 66
 Маятниковый переключатель 14
 Мед искусственный 133
 Медицинский газовый анализ 56
 Меднозакисный фотоэлемент 160, 321
 Медные щелоки 106
 Мекаптон 165
 Меко, прибор 270, 271
 Меласса 5, 132
 Мембранные дифференциальные манометры 61
 — капсюли сильного тока 47
 — редукционные клапаны 7
 Металлические ионы 199, 202, 204, 222
 — электроды 199, 122*
 Металлический лом 180
 Металлы, не содержащие железа, специальный анализ 189
 —, определение спектральным анализом 178
 Металлургия и спектральный анализ 176, 177
 Метан 50, 58, 73, 76, 90, 99, 106, 111, 112, 113, 116, 119, 120, 138, 139, 143, 275, 281, 290, 291 дал., 300, 314
 — в водороде 113
 — в воздухе 76, 90, 140, 314
- Метан оценка содержания на основании яркости 293
 Метанол 129
 Метил уксусный (пары) 139
 Метод Зейфергольца 32
 Методы эффузии 23 и дал.
 Микроанализ посредством измерения теплопроводности 90, 97
 Микроаналитический спектральный анализ 178, 196
 Микроколориметр 149
 Микроманометр 19, 97
 Микрофон 48
 Микрофотометр 186, 187
 Микрохимия 149
 Милливольтметр технический 2
 Минимум силы звука в телефоне 237
 Многокомпонентный раствор, электропроводность 232
 Многоэлектродный сосуд 244
 Молекула, средний свободный путь, 70, 71
 Молекулы, диаметр 70
 — поглощающие 114, 115
 — постоянная сил притяжения 77
 —, скорость 72
 —, строение 72
 Молекулярная дисперсия 124, 131
 — поляризация 254
 — постоянная 120
 — рефракция 124, 131
 Молекулярный вес 70
 — показатель преломления 124
 Молочная кислота 202
 Молярная концентрация 233
 Молярное поглощение 146
 Момент вращения 37, 39
 Монохроматический свет 124, 137
 Монохроматор 151, 160, 165, 168, 169
 Мостик для измерения проводимости 242, 244
 — переменного тока 241, 244, 246
 — с неоновой лампой 260
 — с пассивной проволокой 293
 — с реохордом 241
 — Уитстона 83, 87, 89, 91, 92, 101, 102
 — с движком 244
 Мутный раствор, колориметрия 145, 149, 150
 Мышьяковистый водород, как каталитический яд
- Нагрузка током и электропроводность 235
 Напряжение, колебания — 86, 169
 —, компенсация понижения — 88, 227
 —, определение — 218, 219
 Насос магнитный 8, 17, 34
 — переменного тока 305
 Насыщение намагничивания 263, 264
 Насыщенность (краска) 156
 Натр едкий 300

- Натриевая селитра 65, 68
 Натриевый свет 122, 127, 137, 194
 Натрий, определение спектральное 180, 186, 194
 Натронная известь как абсорбирующее средство 294
 Нафталин, кривая поглощения 174
 —, гидрирование 142
 — кривая спектра 175
 Неизменяемая пара линий 188, 189, 190, 191, 195
 Нейтральная реакция водных растворов 202
 — —, математическое определение 202
 — —, оптическое определение 319, 320, 321, 322
 Неон 138
 Непостоянство точки нуля 319
 Непрерывность процесса измерений 77
 Непрерывный спектр 114, 158
 Нефелометр 98, 104, 107, 119, 154
 Нефелометрия 145
 — субъективная, способы и приборы 152—154
 Нефелометрические насадки 153
 Нефтяные продукты 130
 Никкель, как проволоочный нагреватель 81
 —, магнитные свойства 263
 —, определение спектральным анализом
 Никкелевый электрод 159
 Никкель как катализатор 314
 Нитрид железа 263, 265
 Нитрид кальция 283
 Нитропруссид натрия 319
 Нормаль к плоскости раздела 121
 Нормальная диафрагма 7
 Нормальные растворы 233
 Нормальный каломелевый электрод 205, 208, 209, 210
 — потенциал 207, 209
 — фильтр 105, 106
 — электрод 230, 231, 247 дал. 251, 260
 — — водородный 205, 207
 Нулевой прибор 66, 87, 238, 239, 245, 247, 255 дал.
 — способ электропроводности 239, 255
 Обмен электронами 206
 Образование хлопьев 319
 Объективные измерения интенсивности поглощенного света 147, 157 дал.
 Озон 138
 Окиси металлов, цветные 155
 Окислительно-восстановительные потенциалы 199, 206, 210, 222, 231
 Окись меди 284, 290, 321
 — — в поглощаемых растворах 5, 104 дал., 106, 107
 Окись углерода 4, 6, 44, 55, 57, 60, 76, 97, 99, 101, 104, 112, 113, 116, 139, 141, 143, 275, 279, 282, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 296, 297, 299, 300, 301, 302, 303, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314
 — — в азоте 4, 6, 57, 113
 — — в воздухе 76, 140, 296 дал., 308, 309, 314
 — — в водороде, измеритель Сименса и Гальске 301, 303, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 314
 — — водород, температуры вспышки 310
 — — самописец Горного Бюро 299, 306, 308, 310, 314
 Окклюдируемые газы 224
 Окрашенные растворы 145, 155
 Олеум 275, 317
 Олово, определение спектральным анализом 188, 189
 Омеко, прибор 5
 Оптический измеритель рудничных газов 143
 — —, схема 143
 Оптические методы количественных и качественных анализов, примера 117
 Оптические приспособления как вспомогательные 121
 Оптическая разность хода 137
 Оптические сигналы 121
 Оптическое смещение 156
 Оптические указания частоты биений 45
 Органические пары 55, 58, 73, 90, 158, 159, 303, 315
 Органические газы 158, 159
 — загрязнения 113
 Орто-водород 97
 Ортохроматическая фотография 147
 Осадки в газах и жидкостях 103
 Ослабители, нейтрально серые 173
 Осмотическая работа 207
 Осмотическое давление ионов 204, 207
 Остаточное намагничение металлов 262, 264
 Остроугольная диафрагма 7
 Осушительный патрон 58
 Осциллограмма искрового разряда 179
 Осциллограф 180
 Отбор проб, источник погрешностей 6
 — —, пропорциональный 9
 Отделение загрязнений 9
 Отделители с сифоном 8
 Относительное отверстие 159, 160
 Относительная чувствительность спектрального анализа 190, 192
 Отравление электродов 221, 231
 Отражательная оптика 115
 Отражательный телескоп 118
 Отражение, полное внутреннее 125
 Отходящие газы 63, 95
 — — кауперов 286

- Падение напряжения, внутреннее, искажающее измерения 218
 — —, электрометрическое измерение 166
 Палладиевый асбест 281
 — катализатор 293, 304
 Пара линий одинаковой интенсивности 186, 192
 — —, гомологическая 189, 197
 — —, постоянная 188, 189, 190, 191, 195
 Пароводород 97
 Парамагнитные тела 263, 264
 Парафин 131
 Паровая рубашка 8
 Парогазовая смесь 55
 Парообразование, контроль 273
 Парциальное давление 98
 Парциальные преломляющие силы 124, 136, 140
 Парообразное состояние 176
 Пары, органические 55, 58, 90, 158, 159, 303, 314
 Пары точек одинакового почернения 175
 Пассивирование 231
 Пашен, серии — 112
 Пентан 139, 143
 — — воздух, смесь 143
 Передача показаний на расстояние 32
 Перекачивание, способ 141
 Переменный ток, измерение электропроводности в — — 236, 238, 239
 — —, поляризация в — 236
 Перепад давления, 7
 Перепускная трубка 7, 8
 Песочные фильтры 8, 55, 64
 Пипетка для сожжения 275
 — поглотительная 275
 Пирротит 263
 Питательная вода для паровых котлов 223, 231, 246, 321, 322
 — —, зольность 144
 — —, общая жесткость 144
 Пламя светильного газа 99
 Пластинки компенсационные 134
 Платина, как катализатор 292, 303, 304, 311, 312, 315
 — как проволоочный нагреватель 81
 —, слой — как ступенчатый ослабитель 173, 174
 Платина-иридий, для прижимного подвеса 83
 — —, измерительная пружина 302
 — —, катализатор 302, 308, 314
 Платинирование электродов 236, 251
 Платиновая чернь 205
 Плоское зеркало 116
 Пневматическая регистрация 16
 Повышение давления в поглотительной кювете 113
 Поглотители 141, 147, 150, 151
 — для СО 5, 60, 103
 Поглотительная камера 102, 112, 115, 119
 — пипетка 275
 — трубка Петтенкоффера 280
 Поглощающая среда в виде клиньев 173
 Поглощение автоматическое 160
 — избирательное 99, 155
 —, постоянная — 103
 — предельное 102
 — света в растворителе 172, 175
 — тепловых лучей 98 дал.
 — фотоэлектрическое 165
 — химическое 60
 Пограничная линия полного внутреннего отражения 125
 Пограничная поверхность 125
 Пограничные потенциалы 189, 204
 Погружающиеся весы 13, 14, 15
 Погружение, способ 13, 14
 Погружная трубка 149
 Податливость буферных смесей 203
 Подвижность ионов 206, 210, 224, 235
 Поддержание постоянства струи газа 304
 Показатель поглощения 146, 151, 176
 — преломления 123—128, 131, 136, 138, 139
 — — абсолютный 125
 — — в физико-химическом отношении 124
 — —, зависимость от давления, температуры и влажности
 — —, измерение 127
 — —, разность (дисперсия) 123, 133, 137, 141
 — —, температурный коэффициент 123
 — — технически важных газов 138
 Показатель устойчивости 76
 Показатель чистоты сахарного сока 132
 Показательная функция 103
 Полный качественный анализ 196
 Полосы поглощения 116
 Полосы тонкой структуры 114
 Полуэлемент гальванический 203, 207, 211
 Поляризация, искусственное напряжение — 236
 — электрохимическая 218, 219, 226, 236, 238
 Поляризатор оптический 149, 170
 Помутнения, с помощью химической реакции 318—325
 —, интенсивность 319
 —, относительное число 154
 Понижение давления, регистрация, 65
 Пониженное давление, дроссель для — 8
 Поплавковая камера 15
 Поправки на давление 26
 Порог, значение — почернения 170, 177, 192
 Последние линии 117, 118, 171, 182, 185, 191
 Последовательная съемка марок почернения 173, 174, 175

- Постоянная поглощения 103, 104
 — молекулярного притяжения 74, 77
 — Сесерленда 72, 77
 Постоянный ток, измерение электропроводности в — 236, 237
 Постоянные точки спектрального анализа 189, 190
 Потенциал, изменение от концентрации 212
 —, измерение 218
 —, — электролитическое 225
 —, — электростатическое 226 дал.
 —, — посредством силы тока
 —, — количественная зависимость от концентрации ионов 207
 —, паразитный 212, 215, 231
 —, регистрация 224 дал.
 —, — с электронными лампами 229
 —, — с помощью моста переменного тока 230
 —, — аппаратура 199, 207
 Потенциальная энергия давления 35
 Потенциометр 199, 222, 225, 300
 Потеря теплоты с отходящими газами 299
 Почернение, закон — 170
 —, значение порога чувствительности 170, 177, 192
 —, измеритель — 163
 —, кривая — 163, 164, 170, 187
 —, крутизна — 192, 194
 —, марки — 173, 175
 — непрерывно ослабевающее 174
 — фотографической пластинки 162, 171, 174, 175, 192
 — фотометрическое 193
 Правило смещения 11, 40, 56, 75
 —, исключения 75
 — Тиле 88
 Предварительная химическая обработка 3
 Предел воспламеняемости 293
 Предел измерений теплопроводности 89 дал.
 Предельная кривая почернения 170
 Предельное поглощение 102
 Предохранительные банки для газоанализатора 7
 Предохранительные средства от сотрясений 10
 Преломляющие силы 124
 Прибор Орса 275
 Прибор переменного тока с перекрестными рамками 101, 238, 239, 247
 Призматический компенсатор 127
 Призма, би- — 152, 171, 172
 — Гюйгера 178
 — измерительная 126, 127
 — нагреваемая 127
 — постоянного отклонения 160
 —, приборы с — 159, 160
 — ромбическая 172
 — сложная 159
 Принцип Архимеда 13—16
 Принцип аутоколлимации 135
 Пробы для спектрального анализа 182 дал.
 — мыльной пеной 322
 —, пропорциональный отбор — 9
 — соли 65, 66
 Проекционная лампа 105, 109
 Проекционные приспособления 183
 Продолжительность соприкосновения смеси с катализатором 298, 307
 Производственный контроль 121
 Проницаемость, измерение — 294
 — магнитная 264
 Пропилен 139
 Промышленность сахарная 125, 126, 127, 132
 — мармеладная 126, 127, 132, 133
 — меда искусственного 132, 133
 — томато-консервная 133
 — крахмальной патоки 133
 Протирка 127
 Проточная ювета 128
 Процесс старения 131
 Проявление (фотографическое) 164, 177, 178, 188
 Пружина подводящая 83
 Пыль, содержание — в жидкости 103
 Равенство, принцип фотографической фотометрии 168, 169, 170, 171
 Равновесие химическое 92, 203, 206, 298, 319, 320
 — — в аппарате «Wäginelöpfung» 298
 — — между ионами и молекулами 203
 — — между окислительными и восстановительными процессами 206
 — — при титровании 319, 320
 Равновесный мост 255, 258
 Равнонасыщенные растворы 129
 Радиомикрометр 160
 Раздвижной колориметр 149
 Размещение ячеек, производственные измерения потенциалов 220
 Рассеянный свет 152, 153
 Рассеяние, непосредственный отсчет 168
 —, в дисперсной системе 145
 —, кривые 157
 Рапарекс, гигрограф 40
 —, работа прибора и график сил 38, 39
 —, регистратор плотности газов 35 дал.
 Раствор едкого натра; электропроводность 234
 — маннита, как сопротивление 244
 Растворы, скопление электростатических зарядов 204, 206
 —, проверка постоянства концентрации 144
 —, спектральный анализ 182, 183, 191, 195
 —, физико-химические процессы в — 290
 Растворимое стекло 234

- Растворители, влияние на электропроводность 234
 —, оптическое влияние 146
 — пары 95
 —, поглощение света 172, 175
 —, поглощение тепловых лучей 98
 Рафинирование, контроль процессов 196
 Реактивная бумага 320
 Реакционная пипетка 274
 Регенерация растворителей 95
 Регистратор плотности — в столбе жидкости 17, 18
 — — с пневматической записью 16
 — — с поплавком Гидро 15
 — — со спиральной пружиной 14
 — — с телеизмерителем 16
 Регистратор плотности газа, практическое применение, автоматизация; непрерывность процесса 77 дал.
 — —, схема действия 34, 38
 — —, аппарата BASF 27, 28, 30, 31, 49, 52
 — — —, — I. G. 32
 — — —, — Ранарекс 37
 Регистратор CO, фирмы Дрегер 299, 301, 302, 308, 310
 — — Горного Бюро 299, 302, 306, 308, 310, 313, 314
 — — фирмы I. G. 302, 303, 305, 310, 311, 314
 Регистратор CO + H₂ Сименса и Гальске 301—314
 Регистрация диффузионных потенциалов 207
 Регистрация кислотности и щелочности 223
 Регистрирующий магнитометр 264
 — фотометр 162, 194, 195
 Регулировочный реостат 98
 Редуктора давления 7
 Резонансные линии 194
 Резонансная схема искрового разряда 178
 Резонансный телефон 238
 Резиновые весы (Идометр) 258
 Резиновые ленты, определение толщины (Идометр) 253
 Резцы, снятие половины резонансной кривой 259
 Рэле 27, 48
 Рентгеновы лучи 112
 Реохорд со скользящим контактом 87
 Рефрактометр 122, 123, 126, 127, 129, 132, 133
 —, типы 125, 126, 127, 128, 129
 Рефрактометрический анализ 129
 — измерение, принцип 124 дал.
 — — в проходящем свете 127
 — — в отраженном свете 127
 — — для производственного контроля 128—133
 — методы 121 дал.
 Рефрактометрия кислот, оснований, солей и алколюидов 129
 Рефракция газа 123
 — — удельная 124
 — — молекулярная 124, 131
 Решетки вогнутые 175
 Ртутная дуга в вакууме 151, 158, 165
 Ртутно-кварцевая лампа 158
 Ртуть, фотометрическое определение 195
 Рубидиевый вакуумный фотоэлемент 196
 Рудничный газ 43, 56, 142, 291
 — —, интерферометр 142
 — —, указатель Мартинсена 290, 291
 — —, регистрирующие приборы 292 дал.
 — —, сигнал 42
 Руководящие линии 187
 Ручная лампа Ральфа 293
 Самоиндукция 179, 185, 186, 195, 237, 241, 259, 260
 Самообращение спектральных линий 190
 Самопишущий миллиамперметр 101
 — милливольтметр 105
 — прибор для электрических потенциалов 199
 Самопишущий цветоанализатор 157
 Саморазогревание измерительной проволоки 86
 Саморегулирующий пишущий гальванометр 87
 Сахар 121, 127, 133, 226
 Свежий воздух 41
 Свекловичный сок 132
 Свет, избирательное поглощение 99, 155
 —, избирательное рассеяние 155
 — смешанный 156
 —, интегральное значение количества света 162
 Светильный газ 58, 101
 Световые потоки 146, 149, 166, 168, 169
 Светосила спектроскопа 159 дал.
 Светофильтр 99, 101, 104, 105, 106, 107, 145, 147, 151
 Светофильтрующий раствор, серый, 152
 Свинец, спектральный анализ 181, 188, 189
 Сдвиг растворимости 222
 Сдвиг фаз 236, 237, 238
 Сектор логарифмический 174, 187, 191
 — вращающийся 167, 169, 170, 173
 Секторная диафрагма 170, 172
 Селеновые элементы 161, 321, 322
 — — с запорным слоем 168
 Селитра 65, 68
 Сенсибилизация фотографической пластинки 164, 185
 Сера, прибор для непрерывного определения — 320
 Серебро-золото, сплав 83
 Серийный анализ см. ускоренный анализ
 Серия Пашена 112

- Серная кислота 234, 300, 317
 Сернистая кислота 22, 55, 78, 90, 95, 112, 138, 290
 Сернистые соединения, как каталитические яды 293, 298, 309
 Серный ангидрид 138
 Сероводород 58, 100, 138, 202, 203, 309, 313, 314, 320
 Сероуглерод 100, 138
 Серый клин 157, 168, 169
 Серый фильтрующий раствор 152
 Сетки 172, 173, 175
 Сиккометр 253, 261
 Силикагель 61, 305
 Сименс, единица электропроводности 232
 Синусоидальный ток 238
 Система Доннера 55
 — кольцевых весов Ардта 22
 — Фрам 48
 Сифон 8, 15
 Скандий, определение 181
 Скачок яркости 125
 Скользящий луч 122, 125
 Скорость звука, измерение органическими трубами 42
 Сложная призма 178
 Слюда 111
 Смесь растворов 136
 Смеси многокомпонентные 79, 141, 232
 Смолистые вещества, определение
 Сок свекловичный 132
 Соляризация 163
 Соли, диэлектрическая постоянная 260
 — определение содержания воды 65 дал.
 — рефрактометрия 129
 Сообщающиеся трубки 12, 18 дал.
 Сопротивление, изменение — при измерениях теплопроводности 90
 —, измерение — 85, 89
 — железоводородное 106
 — жидкостей 237
 — кажущееся 236
 — комплексное 239
 — по Нернсту 106, 238, 304, 305
 — температурный коэффициент — 81
 — термометра 99
 Сопряженная пара 189, 190
 Соударение сближенных молекул 114
 Спеккер стилоскоп 180
 Спектр видимый 99
 — вращательный 112
 — вспомогательный 114
 — инфракрасный 99
 — колебательный 112
 — непрерывный 114
 —, фотометрическая съемка 192
 Спектральное разложение 99, 110, 111, 112 дал., 151, 158
 Спектральные линии 176 дал.
 — — гомологические 181, 189, 190
 — —, длина 191
 — —, отожествление 197
 Спектральные самообращение 185, 196
 —, условия возбуждения 185 дал.
 —, фотометрирование 185, 192 дал.
 —, четкость 159
 —, число 189
 Спектральный анализ, вспомогательные средства 178 дал., 183 дал.
 — — качественный и количественный 176, 177, 178
 — —, методы количественного — 176
 — — на гомогенность растворов 182, 183, 191, 203
 — —, область применения — 196
 — —, относительная чувствительность 190, 192
 — —, универсальный способ 190
 — —, ход качественного — 184
 — —, эмиссионный 174, 176
 — —, явления расслоения 185, 187
 — —, микроанализ 196
 — — способ контрольных спектров 187
 — — полный качественный анализ 198
 — участок, подбор 151
 Спектрограф 160, 181
 Спектроденсограф 157
 Спектроколориметр 151
 Спектроскопическая измерительная аппаратура 159, 183
 Спектроскопия 98, 176 дал.
 — проб в расплавленном состоянии 189
 Спектрофотометр 151
 Спектрофотометрия, автоматически регулирующая 170
 Спектрохимия 124
 Специальный спектрограф 160
 Спирт метиловый и этиловый (пары) 139
 Сплав золото-серебро для штифтов 83
 Способ Беля и Андресса
 — Габера-Боша 1
 — Гандана 42
 — Линде-Франк-Каро 44, 45, 46, 142
 — Трима 131
 — Хюттига-Турнвальда 191
 Спрямление кривых 8, 61
 Сталь, исследование 180
 Стандартные растворы 106, 108, 115, 146, 147, 148, 155, 210, 218, 231
 Статоинометр 227, 228
 Стационарный способ Шлейермахера 77
 Стекло тугоплавкое, как катализатор 308
 Стекланные капилляры 82
 Стекланный фильтр Шотта 220
 Степень диссоциации кислоты (P_H) 145, 148, 150, 199, 202, 209, 322
 Столбики Молля 109
 Сточные воды, контроль 144
 Стронций, микроопределение 182
 Ступенчатая диафрагма 175
 Ступенчатый ослабитель 172, 173
 Ступенчатый фотометр Пульриха 151, 152, 172 дал.

- Субъективная фотометрия по равенству 165, 170
 - колориметрия 148
 - измерение излучения 145
 - нефелометрия 152
 - фотометрирование 195
- Суммарная функция 103, 105, 113
- Сурьма-окись сурьмы, электрод 199, 208, 209, 219, 220, 223, 231
- Схема мостика 85, 86, 101, 239 дал.
- пуш-пуль 228
- Лехера 259
- Схемы усиления, специальные 325
- Схема половины резонансной кривой 239
- Сцепление аэродинамическое 37
- Сырье, спектральный контроль на чистоту 196
- Сплавы Гейслера 263
- Струнный электрометр 165
- Таблеточные электроды 183
- Таблицы физико-химические 128, 129
- Таловидные фотоэлементы 161
- Тантал, как проволочный нагреватель 81
- Тело черное 114
- Темная полоса 133
- Температура вспышки при катализе 309, 310, 311
 - , зависимость поглощения света от — 147
 - , теплопроводности от — 72, 73, 92
 - , компенсация — 12, 92, 101, 115, 248
 - , кривые насыщения 266
 - , кривые намагничивания 249
 - , таяния 40
- Температурный винт 126
 - градиент 86, 87
 - коэффициент электрического сопротивления 87
 - — теплопроводности 72
- Температурный эффект химических реакций (Wärmetönung) 291—317
 - газа с жидкостью 317
 - , градуировочные характеристики 313
 - , зависимость от катализатора 308
 - , — от примесей 313
 - , — от количества смеси 306
 - , измерительная камера 294
 - , I. G. (BASF) 302, 303, 306, 307
 - , области применения 316, 317
 - , пределы концентрации 306, 316
 - , температуры реакций 308—310
 - , тепловой баланс 295
 - , теплопотери 295, 297
 - , теплопроводность 299, 309
 - , термодинамические основания 294—299
 - , характеристическая кривая 307, 316
 - , химическое равновесие 295
 - , чувствительность 305, 316
- Температурные излучатели 158
- Температурные погрешности 91
 - поправки 25
- Тепловые лучи, измерение 318, 319
 - , поглощение 98 дал.
 - , светофильтр 99
 - , спектры 100, 101
- Теплопередатчик индукционный 14
- Теплопроводность, измерение — 68 дал.
 - , изменение сопротивления при — 90
 - , измерение 68 дал.
 - , зависимость от давления 84, 90
 - , постоянство температуры при — 86
 - , точность 90, 91
 - , чувствительность 84, 88, 90
 - , условия применимости 93
- Теплопроводность, конвекция 70
 - , эффект 68 дал.
- Теплота уносимая, эффект 80, 299
- Термобатарей 107
- Термокредст 239, 258
- Термостат водяной 144
- Термостолбик 99, 101, 104, 105, 106, 107, 109, 115, 302, 305, 321
- Термотоки 106, 244
- Термоэлектродвижущие силы 115
- Термоэлемент 147, 153, 161, 299
- Течь в паровых котлах, измерение 246
- Тимолфталейн 324
- Тинтометр 155
- Ток насыщения (фотоэлектрический) 162
- Тон красок 156, 157
- Точечные лампы 158
- Точка Кюри 263, 264, 265, 266
- Точка магнитного превращения 203, 264, 265
- Трехцветная теория 155
- Трикрезилфосфат 15
- Триметилен 139
- Триодометр 245, 246
- Трикрезилфосфат 15
- Тройная смесь 5, 41, 42, 72, 96, 129, 132, 141, 288
- Трубки Бели 175
 - Петенкофера 288
- Туманоизмеритель 154
- Турбулентное движение 53
- Тяга, действие — в измерительной камере 80
- Углеводороды, тяжелые 50, 90, 275
- Углекислота 6, 42, 50, 54, 58, 60, 63, 64, 72, 73, 75, 90, 95, 96, 97, 99, 101, 112, 113, 116, 138, 140, 143, 251, 252, 271 д., 281, 282, 285, 306
- Углекислота с метаном и водородом 49, 143 дал.
 - , контроль дымовых газов 78 дал., 301
- Углерод, определение в железе 195, 262
- четыреххлористый 15, 100, 139, 302
- Угловой рычаг 33
- Угольный реостат 107
- Удельная теплоемкость 57, 71

- Удельное сопротивление металла 81
 Указатели тока 238 дал.
 — анодного тока 239
 Уксусная кислота 11, 200, 202, 212, 214
 Уксусная кислота — вода, система 11
 Уксуснокислый натрий 212, 213, 214
 — свинец, определение H_2S 320
 Ультраспектрометр 115
 Ультрафиолетовые лучи 120 дал., 158, 159, 161, 164, 165
 Уменьшение объема после реакции 5, 61
 Униметр Блюха 151
 Унион, газоанализатор, чувствительность по сравнению с денсиметром 55
 Упругость растворения металла электрода 204
 Уравнение Пуазейля 50
 Уравнение импульсов 36
 — истечения 54, 62
 Уравнивание теплоты 69
 Усилитель 104, 157, 165, 167, 226 дал., 321
 — нулевых токов 245
 Усиление поглощения 114
 Ускоренный анализ магнитный 294, 296
 — — спектральный 184, 187, 196
 — — давления паров 67
 — — содержания воды в солях 65 дал.
 — — —, сравнение со способом сушки 67
 Установка Линде 46
 — по изготовлению Фосгена 46
 — Траупа и Вейцеля 51
 Фарфор, как носитель катализатора 308
 Фенолфталеин 322, 324, 325
 Ферромагнитный образец 264
 — вещества 262, 263, 264, 265
 Физический эффект 60
 — — комбинированный 5
 Фильтры 8, 56, 64, 158, 170, 220
 Флуоресценция 103, 155
 Фосфор, реакция с O_2
 Фосфор треххлористый 138
 Фосфористый водород, каталитический яд 313
 Фотографическая спектрофотометрия 170
 — — на принципе равенства 68, 170, 171 дал.
 Фотографическая спектрофотометрия на время экспозиции 185, 190
 — — —, градация 170
 — — —, крутизна 192
 — — —, освещение 163, 164
 — — —, пластинка 162 дал.
 — — —, сенсibilизация 164, 185
 — — —, фотометрирование 150, 158, 159
 — — — — спектральных линий, 186, 187, 191 дал.
 Фотографически-спектрофотометрическое определение 174, 176
 Фотометр 149, 151, 152, 176, 184, 186
 Фототоки, непосредственное измерение 170
 — — измерение самых слабых 165
 — — регистрация 229
 Фотоэлектрический компаратор 157
 —, спектрофотометр 168
 Фотоэлектрическое измерение поглощения 165 дал.
 — — —, дифференциальные способы 169
 — — —, колориметр 168
 — — —, компенсационный фотоэлемент 167, 168, 170
 Фотоэлектрическое измерение поглощения, нулевые способы 168
 — — —, спектрофотометр 168
 — — —, способ мерцания 169
 — — —, ток насыщения 162
 Фотоэлемент 104, 111, 147, 153, 159, 160, 161, 167 дал., 187, 196, 321, 322, 324
 —, кривая тока во время титрования 324
 —, схема 229, 325
 — с цезием 162
 Фотоэффект 161
 Фраунгоферовы линии 123
 Фтор 139
 Характер поверхности катализатора 310
 Характеристические физические постоянные 129
 Хингидроновый электрод 199, 206, 208, 222, 231
 Хлор 58, 82, 112, 138
 — в воздухе 90
 Хлористая медь 100
 Хлористый калий, раствор, диффузионный потенциал 216
 Хлористый кальций, в аппаратах для сигнализации рудничных газов 293, 300
 Хлористый натрий 144
 Хлористый натрий - HCl -($NaOH$)-диффузионный элемент 211
 Хлоропалладат аммония 293
 Хлорное железо, гидролиз 234
 Хлороформ 100
 Холодильная промышленность 18
 Хром, определение спектральным анализом 180, 191
 Хромоникелевая сталь 111
 Хромометр Плеша 150
 Циан 139
 Цианистый водород 139, 234
 Цветной индикатор 150
 Цветной круг Оствальда 156
 Цветные стекла 148, 155
 Цветные таблицы 155
 Цветоанализатор самопишущий 157
 Цветощущение 156, 157
 Церезин 131
 Цилиндрическая линза 175
 Цинк, определение спектральным анализом 180

- Цеолемко, аппарат 281
 Цеолемо, анализатор дымовых газов 5, 280, 285, 287
 Частота тока, влияние на измерение электропроводности 236, 237
 Частотомер 48
 Четырехкомпонентная смесь 142
 Число Рейнольдса 24
 Число Аббе 123, 127, 128, 131
 Шварцшильд, показатель — 173, 192
 Шелк ацетатный 95
 Шкала на содержание соли 247, 249
 Шкаф, электрически нагреваемый 109
 Штепсельный мостик 241
 Штифт Нернста 98, 101, 114, 115, 117, 118
 Щелочи, константы диссоциации 201
 —, рефрактометрическое измерение 129
 — в смесях с солями 213
 — концентрация 203
 Щелочноземельные металлы 189
 Щелочность воды, питание паровых котлов 321
 Щелочность истинная 199
 Щелочные металлы, микроопределение 182
 Эквивалентная длина волны 156
 — концентрация 233—235
 — электропроводность 233—235
 Экспозиция, время — 171, 173, 177
 Электрическая работа 207
 Электрический измеритель углекислоты и окиси углерода 6
 Электрическое измерение теплопроводности 77
 — волн, скорость распространения 255
 Электрическое поле 92
 Электроды 250, 251
 — из нержавеющей стали 251
 —, заряженный поглощенным газом 205
 Электроды из тонко размолотого пресованного угля 251
 Электродинамометр 239, 247
 Электродные потенциалы 199, 209, 212
 — —, устройство 220
 — —, изображение в логарифмических координатах 212
 Электролитическая емкость 233, 250
 — диссоциация 201 дал.
 — — воды 203
 Электролитический ключ 205, 215, 217, 220, 232
 — мостик 243
 Элемент гальванический, сопротивление 241
 Электролитический сосуд для определения CO_2 232
 Электрометр 165 дал., 169, 170, 218, 219
 — как нулевой прибор 170
 Электропроводность 4, 232 дал.
 — удельная 232 дал.
 — смешанных растворов 234
 Электростатические заряды 204, 207
 — силы между ионами 200, 202—203
 Электрофотометр, автоматический 166, 170
 Электрохимические постоянные 204
 Элемент Вестона 225
 Эталонный конденсатор 236, 260
 Этан 100, 137, 139, 143
 Этилен 100, 139
 Эфир 55, 58, 303
 Эфирные масла 121, 131
 — растворы 128, 131
 Эффект Калье 163
 — плотности 54
 — прерывистого освещения 173
 — Тиндаля 103
 Эффузиометр 13, 23 дал., 25, 26
 Ядовитые газы, обнаружение 95
 Язычковый выпрямитель 238
 — частотомер 48
 Яркость (содержание черного цвета) 156

Редактор А. А. Рахденъ

Техред Н. А. Левенштейн

Сдано в набор 23 августа 1935 г. Подписано к печати 20 июля 1936 г. Бум. листов 107 с.
Форм. бум 62×94. Авт. л. 28. Количество печ. знаков в 1 бум. листе 113608. Леноблгортит № 62.
Тираж 4000. Заказ 2747.

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
4	1 сверху	связано	связанной
70	15 снизу	(по Максвеллу)	(по Максвеллу,
113	20 сверху	здания работающими машинами	здания с работающими машинами
161	18 сверху	пропорциональности, освещенности	пропорциональности освещенности

Э. Я. Б. П. — Физ.-хим. анализ.