

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. Ротинянц

## Новый прецизионный волюменометр

### Предварительное сообщение

Волюменометрами называются приборы, с помощью которых определяется объем исследуемого тела по объему вытесняемого воздуха. Эти приборы, основанные на законе Бойля- Мариотта, особенно удобны для определения объемов веществ, растворимых в воде, а также веществ, находящихся в мелко-раздробленном состоянии. Они не применимы к веществам, растворимым в воздухе, т. е. веществам, имеющим при температуре измерения значительную упругость пара. Волюменометров до сих пор предложено много моделей, сопоставление которых можно найти в подробных курсах по физике.

В предложенных приборах исследуемое вещество вводится в сосуд, отчего объем воздуха в нем уменьшается на величину  $V_x$ . Этот неизвестный объем определяется по двум измерениям приращения давления воздуха в сосуде, вызванным увеличением (или уменьшением) его объема на определенную величину, при чем сперва в сосуде, заключающем исследуемое тело, а затем в том же сосуде без тела. Таким образом  $V_x$  определяется не непосредственно, а вычисляется из двух приращений давления на основании закона Бойля Мариотта, по формуле:

$$(1) \quad V_x = V_0 \left( 1 - \frac{h}{h_1} \right),$$

где  $V_0$  — объем сосуда,  $h$  — приращение давления в сосуде без исследуемого тела, а  $h_1$  в том же сосуде с телом.

В 1899 Г. А. Обербеком<sup>1</sup> был описан волюменометр, в котором искомый объем  $V_x$  определялся не из двух приращений давлений, а из двух приращений объемов. Его волюменометр очень прост и состоит из доски, на которой укреплены две толстостенные измерительные трубки, просветом около 1 мм и длиной около 600 мм. К верхним концам этих трубок припаяно по сосудику, закрываемым шлифованной стеклянной пластинкой. К нижним концам этих трубок припаян тройник, соединяющий их между собой, а также, при помощи резиновой трубки, с резервуаром с ртутью. По Обербеку объемы этих двух сосудов должны быть точно равны, а диаметр барометрических трубок должен быть точно цилиндрическим и точно одинаковым. Приращение объемов сосудов производится вертикальным перемещением резервуара с ртутью, которое

в опытах Обербека достигало 120—130 мм. При точном выполнении вышеизложенных конструктивных требований,  $V_x$  вычисляется по уравнению, аналогичному уравнению (1), а именно:

$$(2) \quad V_x = a_0 \left( 1 - \frac{m_2}{m_1} \right),$$

где  $a_0$  объем одного из сосудов до первого деления шкалы, а  $m_1$  и  $m_2$  отсчеты по шкале положения менисков ртути в обоих барометрических трубках. Так как вышеперечисленные конструктивные требования в действительности трудно выполнимы, пришлось усложнить способ измерения и ввести поправки, отчего усложнилось также и уравнение (2). Однако даже и после всех этих усложнений точность в определении  $V_x$  не велика, что видно из примера определения  $a_0$  по известному  $V_x$ , приводимого Обербеком. Так  $a_0$  получалось 20,3, 20,8, 20,6, 20,9, 20,9, в среднем 20,7 мл. малая точность получается еще и потому, что уравнение (2) выводится в предположении равенства давлений в обоих сосудах при всех измерениях, а это-то условие в волюменометре Обербека как раз и не имеет места, вследствие соединения обеих измерительных трубок с одним общим резервуаром со ртутью. Вычислительная от этого ошибка в  $V_x$  тем больше, чем больше разность давлений во время измерения объемов  $a_0 + m_1$  и  $a_0 + m_2$ . По изложенным причинам волюменометр Обербека не получил распространения и ныне забыт.

Предлагаемый нами волюменометр, изображенный на рис. 1, является как бы видоизменением волюменометра Обербека. Он состоит из двух стеклянных трубок  $A_1$  и  $A_2$ , соединенных между собой дифференциальным манометром, играющим, как увидим ниже, лишь роль нуль-инструмента. Верхняя широкая часть трубки  $A_1$  имеет от крана 1 до черты  $a$  емкость около 100 мл. К ней припаяна толстостенная трубка, имеющая просвет около 2 мм и длину от черты  $a$  до черты  $b$  200 мм и, следовательно, объем около 0,5—0,6 мл. Трубка эта внизу заканчивается краном 2. Трубка  $A_2$  подобна трубке  $A_1$ , имеет те же размеры и отличается от трубки  $A_1$ , лишь тем, что наверху имеет пришлифованную стеклянную пробку  $e$  с краном 3. Кроме того на нижней части трубки между чертами  $c$  и  $d$  нанесены 200 миллиметровых делений, вследствие чего эта часть трубки превращается в микробюретку, заканчивающуюся краном 4. Внизу трубки  $A_1$  и  $A_2$  соединяются, при помощи резиновых трубок, с двумя подвижными сосудами  $Q_1$  и  $Q_2$ , емкостью около 10 мл каждый, в которых налита чистая сухая ртуть. Опускание и поднятие сосудов  $Q_1$  и  $Q_2$  производится от руки, передвижением их по салазкам. Манометр  $M$ , просвет трубок которого около 10 мм, наполняется 15% серной кислотой, в которой растворено 5% бихромата калия. Этот раствор достаточно легкоподвижен, хорошо смачивает стекло, имеет удельный вес около 1,14 и относительную упругость пара около 85 %/о. Дифференциальный манометр  $M$  рабо-

тает в данном приборе исключительно как нуль-инструмент. Его назначение указывать на равенство давлений в объемах  $V_1$  и  $V_2$ . Равенство уровней менисков в обоих коленах манометра устанавливается при помощи лупы, или лучше, при помощи микроскопа, что позволяет поднять чувствительность манометра выше 0,001 мм Нг. Само собой понятно, что описанный манометр может быть заменен дифференциальным манометром другого типа, еще более удобным и

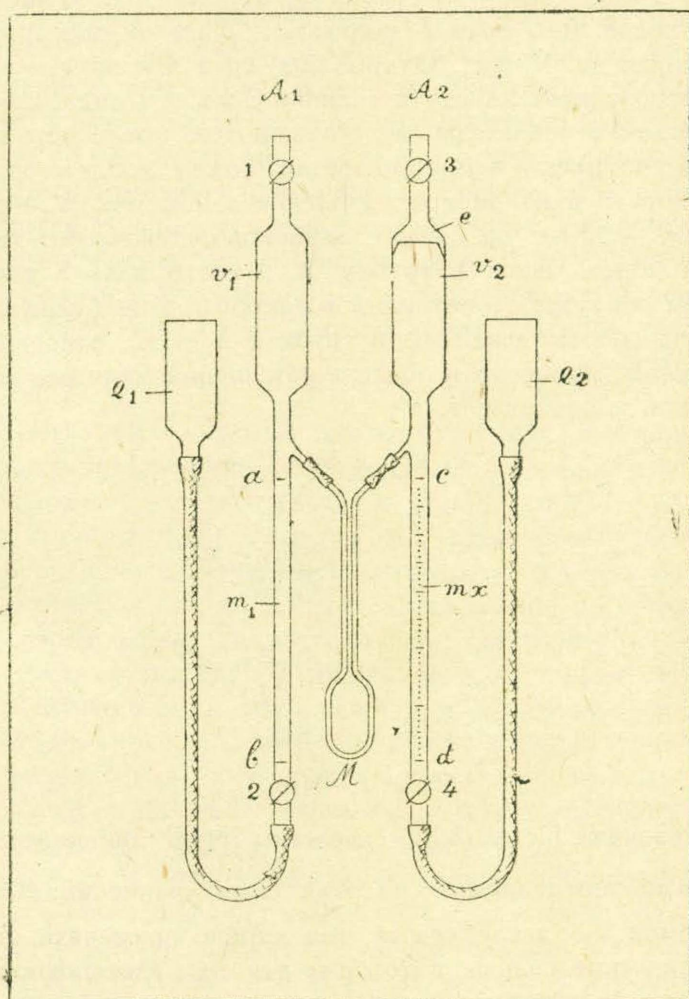


Рис. 1

чувствительным<sup>3</sup>. Для поддержания равенства температур в трубках  $A_1$  и  $A_2$ , весь прибор помещают в деревянный или металлический ящик, в котором в нужных для отсчетов местах сделаны с передней и задней стороны небольшие застекленные окна. В ящике помещается также термометр для определения температуры, при которой производятся измерения. Калибровку прибора производят следующим образом. Сперва в трубке  $A_2$  определяют обычным способом взве-

шиванием ртутной нити объем одного деления микробюретки и поправки на неравномерность ее канала. Затем при открытых кранах 1, 2, 3 и 4 передвижением сосудов  $Q_1$  и  $Q_2$  устанавливают точно мениски ртути на линиях  $a$  и  $c$ , после чего краны 2 и 4 закрывают. Далее открывают пробку  $e$ , вносят в трубку  $A_2$  тело  $S$ , объем которого  $V_s$  предварительно точно определен взвешиванием в воздухе и в воде, после чего закрывают пробку  $e$  и краны 1 и 3. Затем открывают кран 2 и опусканием сосуда  $Q_1$  перемещают мениск ртути до уровня  $b$ , после чего кран 2 закрывают. От этой операции объем с  $V_1$  увеличился до  $V_1 + m_1$ . Открывают кран 4 и опусканием сосуда  $Q_2$  перемещают уровень ртути с линии  $c$  до тех пор, пока уровни в обоих коленах манометра не уравниваются, после чего закрывают кран 4 и отсчитывают в микробюретке объем воздуха  $m_x$ . При равенстве уровней в манометре, давление в объемах  $V_1 + m_1$  с одной стороны и  $V_2 - V_s + m_x$  с другой, одинаково. Повторяют только что описанный опыт, внося в трубку  $A_2$  вместо тела  $S$  тело  $S'$  при этом объем воздуха, отсчитанный в микробюретке будет  $m'_x$ . Вследствие одинаковости давлений в трубках  $A_1$  и  $A_2$ , отношения объемов в каждой трубке до и после перемещения менисков ртути тоже должны быть одинаковы, т. е.:

$$(3) \quad \frac{V_1 + m_1}{V_1} = \frac{V_2 - V_s + m_x}{V_2 - V_s}$$

$$(3a) \quad \frac{V_1 + m_1}{V_1} = \frac{V_2 - V_{s'} + m'_x}{V_2 - V_{s'}}$$

$$(3b) \quad \frac{m_1}{V_1} = \frac{m_x}{V_2 - V_s} \text{ и } \frac{m_1}{V_1} = \frac{m'_x}{V_2 - V_{s'}}$$

$$(3c) \quad V_s = V_2 - Km_x$$

$$(3d) \quad V_{s'} = V_2 - Km'_x$$

В уравнениях (3c) и (3d) неизвестны лишь две константы  $V_2$  и  $\frac{V_1}{m_1} = K$ , легко определяемые из этих двух уравнений. Для определения объемов  $V_x$  исследуемых тел удобно применять стеклянные или металлические гильзы, в которых эти тела взвешиваются и вводятся в сосуд  $A_2$ . Объем гильзы  $V_2$  определяется при помощи измерения  $m''_x$  в микробюретке и уравнения:

$$V_s = V_2 - V_2 + Km''_x,$$

в котором неизвестное  $V_2$  тотчас вычисляется. Далее полагая в этом уравнении  $V_2 - V_1 = K_1$  и заменяя  $V_s$  через  $V_x$  получаем уравнение:

$$(3e) \quad V_x = K_1 - Km_x,$$

которое и служит для вычисления искомого объема  $V_x$  исследуемого тела.

Это чрезвычайно простое линейное уравнение позволяет вычислить объем  $V_x$  по одному единственному измерению объема воздуха  $m_x$  в микробюретке, что является существенным преимуществом предлагаемого волюменометра перед прочими. Также существенным преимуществом нашего волюменометра нужно считать отсутствие всяких поправок на температуру и давление, так как колебания их во время измерения происходят одновременно в обеих трубках и поэтому компенсируются. Еще более существенным преимуществом прибора является значительное уменьшение ошибки, вследствие адсорбции воздуха веществами в порошкообразном состоянии. Уменьшение ошибки имеет место потому, что в нашем приборе изменение давления в процессе измерения составляет всего около 0,5%. Вследствие малого приращения давления, в приборе легко достигается герметичность в шлифах и кранах и допустимы каучуковые сочленения. Поэтому можно, без заметного ущерба для точности, трубки  $A_1$  и  $A_2$  соединить с манометром  $M$  с помощью резиновых трубок, что делает прибор менее ломким. Из уравнения (3b) следует, что равными должны быть лишь отношения объемов  $\frac{m_1}{V_1}$  и  $\frac{m_x}{V_2 - V_x}$ , сами

же объемы могут быть выбраны произвольно большими или малыми; их размеры ограничены лишь соображениями целесообразности. Так, например, трубку  $A_1$  можно сочетать с новой трубкой  $A'_2$  с отношением  $V'_2 : m'_x = 0,2 : 0,001$ . Такая трубка легко может быть приготовлена с сохранением длины микробюретки прежней, но с уменьшением диаметра канала до 0,1 мм. Применение в нашем приборе узких капилляров вполне допустимо, так как в нем, в отличие от волюменометров других систем, депрессия менисков не играет никакой роли. Волюменометр с трубками  $A_1$  и  $A_2$  является уже микро-волюменометром, при чем точность в определении  $V_x$  в нем остается почти такой же, как и в макроволюменометре, так как точность определяется, главным образом, чувствительностью дифференциального манометра. Особенностью предлагаемого волюменометра является также и то, что в нем исследуемое вещество может заполнять почти весь объем  $V_2$  в трубке  $A_2$ ; при этом чем больше наполнение, тем меньше получается объем воздуха  $m_x$ , измеряемый в микробюретке и тем большая точность получается в определении  $V_x$ . Такое заключение, на первый взгляд парадоксальное, непосредственно вытекает из уравнения (3e), так как при  $m_x = 0$ ,  $V_x$  стремится к максимальному значению, равному  $K_1$ , а при  $m_x$  стремящемся к максимуму, разность  $K_1 - Km_x$  тах. стремится вместе с  $V_x$  к нулю<sup>1</sup>.

Точность, с которой может быть определено  $V_x$  легко поддается учету; она зависит от точности, с которой определены кон-

<sup>1</sup>  $K_1 - Km_x$  тах. = 0, или  $\frac{K_1}{K} = m_x$  тах. Это соотношение может служить контролем правильности определения констант, так как  $m_x$  тах. определяется непосредственно при калибровке микробюретки.

станты  $K_1$  и  $K$  и измерен объем  $m_x$ . В вышеописанном приборе константы  $K_1 = V_x - V_2$  равна приблизительно 90 мл, или  $90.400 = 36000$  делений микробюретки, а  $K = \frac{V_1}{m_1} = \frac{100}{0,5} = 200$ . Эти константы могут быть определены с большой точностью как среднее из многих измерений. Все объемы, занятые в приборе воздухом, находятся под атмосферным давлением, равным для Еревана около 700 мм Hg; следовательно при чувствительности дифференциального манометра в 0,001 мм. Hg, изменение объема, равного 36.000 делений микробюретки на 0,05 деления уже чувствуется манометром. Отсюда видно, что точность в установке менисков при отсчете объемов  $m_1$  и  $m_x$  находится в гармонии с чувствительностью дифференциального манометра.

Ввиду линейности уравнения (3e), погрешность в изменении  $m_x$ , отсчет которого произведен с точностью до 0,1 деления шкалы вызовет абсолютную погрешность  $dV_x = 200 dm_x$  или  $dV_x = 200 \cdot 0,1 = 20$ . Отсюда  $V_x = 36000 \pm 20$ , или относительная погрешность в определении  $V_x$  не больше 0,05%.

### РЕЗЮМЕ

1. Разработан новый прецизионный волюменометр, изображенный на рис. 1, состоящий из двух стеклянных трубок  $A_1$  и  $A_2$ , соединенных между собой дифференциальным манометром  $M$ , играющим роль нуль-инструмента. Объем воздуха  $V_x$ , вытесняемый исследуемым телом, введенным через пробку  $e$  в трубку  $A_2$ , вычисляется при помощи линейного уравнения (3e), которое позволяет определить  $V_x$  по одному единственному измерению объема воздуха  $m_x$  в микробюретке.

2. Волюменометр свободен от поправок на температуру и внешнее давление, так как их изменение происходит одновременно в обеих трубках и поэтому компенсируются.

3. Поправка на адсорбцию воздуха веществом в порошкообразном состоянии значительно уменьшена, так как изменение давления в процессе измерения составляет всего около 0,5%.

4. Вследствие малого приращения давления и в приборе, легко достигается герметичность в шлифах и кранах и допустимы каучковые сочленения.

5. Из уравнения (3b) следует, что разными должны быть лишь отношения объемов, сами же объемы могут быть произвольной величины. Поэтому описанный прибор легко может быть превращен в микроволюменометр, сочетанием трубки  $A_1$  с новой трубкой  $A'_2$ , с отношением  $V'_2 : m'_x = 0,2 : 0,001$ .

Такая трубка легко может быть приготовлена с сохранением длины микробюретки прежней, но с уменьшением диаметра канала, например, до 0,1 мм.

6. Применение узких капилляров в приборе вполне допустимо, так как в нем депрессия менисков не играет никакой роли.

7. Точность в определении  $V_x$  зависит от чувствительности дифференциального манометра; при чувствительности манометра в 0,001 мм Hg, относительная погрешность в определении  $V_x - 0,05\%$ .

Химический институт  
Академии Наук Армянской ССР

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 A. Oberbeck-Ueber eine neue Art von Volumenometern, Ann. d. Phys. u. Chem. B. 67, 209—16, 1899.

### 1. Յ. Ռոսիցյանց

## ՆՈՐ ՊՐԵՑԻԶԻՈՆ ՎՈԼՅՈՒՄԵՆՈՄԵՏՐ

### ՆԱԽՆԱԿԱՆ ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ

### ԱՄՓՈՓՈՒՄ

1. Մշակված է նոր պրեցիզիոն վոլյումենոմետր (նկար 1), որը կազմված է երկու ապակյա խողովակներից  $A_1$  և  $A_2$ , իրար միացված  $M$  գիֆերենցիալ մանոմետրով, որը զերո գործիքի զեր է խաղում:

Ե խցանի միջոցով  $A_2$  խողովակի մեջ մտցրած հետազոտելի մարմնի դուրս մղած օդի ծավալը— $V_x$  հաշվվում է (3C) գծային հավասարմամբ, որը թույլ է տալիս որոշել  $V_x$ -ը՝ միկրոբյուրեղային միջի օդի ծավալի— $m_x$  միայն մեկ անգամվա հափումով:

2. Վոլյումենոմետրը զերծ է ջերմության և արտաքին ճնշման համար անհրաժեշտ ուղղումներից, քանի որ նրանց հափումները կատարվում են երկու խողովակներում միաժամանակ և դրա հետևանքով կոմպենսացվում են:

3. Փոշի վիճակում գտնվող նյութի կողմից օդի ազսորբցման համար արվելիք ուղղումը բավականաչափ նվազեցված է, քանի որ հափման պրոցեսում ճնշման փոփոխությունը կազմում է ընդամենը մոտ  $0,5\%$ :

4. Պրիբորում ճնշումը քիչ հափով մեծանալու հետևանքով շլիֆների և ծորակների հերմետիկությունը հեշտությամբ է ստացվում և թույլատրելի են կառուցակային միացումները:

5. (3b)—հավասարումից հետևում է, որ հավասար պետք է լինեն միայն ծավալների հարաբերությունները, իսկ ծավալներն իրենք կարող են լինել ցանկալի մեծություն: Ուստի նկարագրված պրիբորը հեշտությամբ կարող է դառնալ միկրովոլյումենոմետր, եթե  $A_1$  խողովակը զուգակցվի նոր  $A'_2$  խողովակին,  $V'_2 : m'_x = 0,2 : 0,001$  հարաբերությամբ: Այսպիսի խողովակ հեշտությամբ կարող է պատրաստվել ապահովելով միկրոբյուրեղային նախկին երկարությունը և փոքրացնելով խողովակի անցքի տրամագիծը, օրինակ մինչև 0,1 մմ:

6. Պրիբորի մեջ նեղ մազանոթների կիրառելը միանգամայն թույլա-

արելի է, քանի որ նրա մեջ մենիսկների գեպրեսիան ոչ մի դեր չի խաղում:

7.  $V_x$ -ի որոշման ճշտութունը կախված է ղեֆերենցիալ մանոմետրի զգայունությունից. մանոմետրի 0,001 մմ Hg զգայունության դեպքում  $V_x$ -ի որոշման հարաբերական սխալը  $=0,05\%$ :

L. A. Rotinianz

## A new precision volumenometer

### Summary

1. A new precision volumenometer shown on fig. 1 has been designed. It consists of two glass tubes  $A_1$  and  $A_2$ , joined by a differential pressure gauge U, playing the part of a zero-instrument. The air volume  $V_x$ , displaced by the body to be investigated introduced through the plug into the tube  $A_2$  is computed by the linear equation (3e), which permits to determine  $V_x$  by a single measuring of the air volume  $M_x$  in the microburette.

2. The volumenometer is free from correction for temperature and external pressure, as their changes occur simultaneously in both tubes and therefore are compensated.

3. The correction for air adsorption by a substance in a powdered state is considerably decreased, since the pressure change at the measuring process amounts only 0,5%.

4. Because of the small pressure increase in the instrument hermetic conditions are attained in the ground surfaces and locks and then rubber joints may be admitted.

5. It follows from equation (3b), that only the volume relations have to be equal, while the volumes themselves may be of an arbitrary value. The described apparatus may be therefore easily conversed into a microvolumenometer by a combination of the tube A, with a new one  $A_2$  at a relation of  $V_1:m_1^1_x=0,2:0,001$ .

Such a tube may be easily prepared preserving the former length of the microburette, but decreasing the channel diameter, e. g. to 0,1mm.

6. The use of narrow capillaries in the apparatus is quite admissible, as the meniscus depression in them does not play any part.

7. The determination accuracy of  $V_x$  depends on the differential pressure gauge sensibility at a sensibility of 0,001 mm. Hg the relative error at determining  $V_x=0,05\%$ .