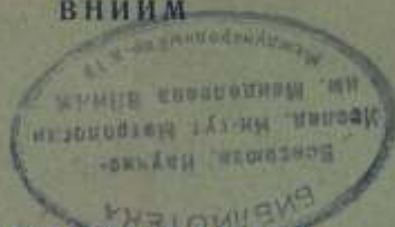


16(32)
ВНИИМ

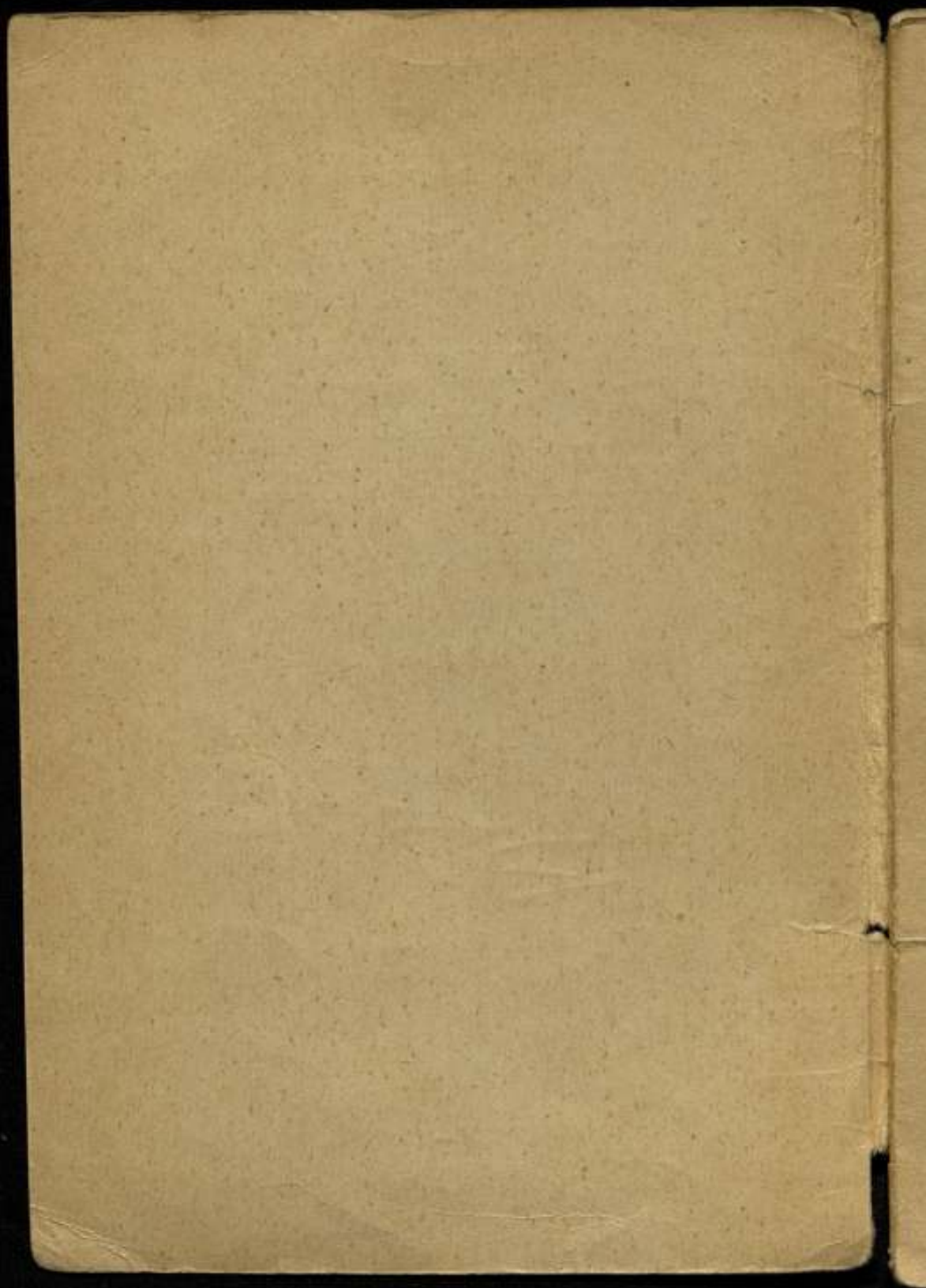


**ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ
ЭЛЕКТРОИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ
АППАРАТУРЫ**

ВЫПУСК

16 (32)

ОНТИ—1938



ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА
МЕТРОЛОГИИ

выпуск 16 (32)



ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ АППАРАТУРЫ

под редакцией
проф. М. Ф. МАЛИКОВА

м 5174

НКТП  СССР

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАД 1938 МОСКВА

RECHERCHES DANS LE DOMAINE DES
APPAREILS DE MESURE ÉLECTRIQUES

Rédacteur
Prof. M. F. MALIKOV

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследования, касающиеся измерительной аппаратуры, производимые нашими метрологическими институтами, преследуют цели поднятия измерительного хозяйства страны на более высокий уровень, в соответствии с ростом промышленности, науки и техники. Вопросы точности, правильности и надежности действия мер и измерительных приборов — и в первую очередь образцовых — занимают значительное место в плане работ этих институтов. В настоящем выпуске собраны выполненные в последние годы работы, относящиеся к электрическим мерам и измерительным приборам.

Первые две статьи посвящены работам:

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
24	29 сверху	0,08	0,98	коррект.
25	1 "	раствора	раствора H_2SO_4	авт.
—	19 "	соль	соль Ni_2SO_4	"
28	Таблица 1,	—0	0	тип.
32	столбец 8 формула	$CdS + H_2O_4 = CdSO_4 + H_2$	$Cd + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2$	авт.

Исследования в области электроизмерительной аппаратуры под редакцией
проф. М. Ф. Малюкова.

несколько распространенных в лабораторной практике потенциометров системы Рапса, которые изготавливаются у нас заводом "Эталон". Эти методы, разработанные и практически проверенные лабораторией постоянного тока ВНИИМ, обеспечивают показаниям потенциометров Рапса наибольшую возможную для них точность.

Наконец, в последней статье К. П. Любомудровой изложены результаты исследований марганца, служащего основным материалом для катушек сопротивления и находящего большое применение в целом ряде электроизмерительных приборов. Для замены импортного марганца лаборатория образцовых электрических мер ВНИИМ, совместно с 1-м государственным заводом по обработке цветных металлов, много занималась вопросами получения марганца надлежащего качества. После многократных опытов удалось получить плавки марганца, которые, как показывают приведенные в статье результаты, вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к марганцу, применяемому в точных электроизмерительных приборах.

RE
AF

TABLEAU GÉNÉRAL

№	Objet	Unité	Précision	Échelle
1	Longueur	m	10 ⁻⁶	0,000000
2	Longueur	m	10 ⁻⁵	0,000000
3	Longueur	m	10 ⁻⁴	0,000000
4	Longueur	m	10 ⁻³	0,000000
5	Longueur	m	10 ⁻²	0,000000
6	Longueur	m	10 ⁻¹	0,000000
7	Longueur	m	10 ⁰	0,000000
8	Longueur	m	10 ¹	0,000000
9	Longueur	m	10 ²	0,000000
10	Longueur	m	10 ³	0,000000

Les données sont relatives à la mesure de la longueur par comparaison avec l'étalon national de la longueur.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследования, касающиеся измерительной аппаратуры, производимые нашими метрологическими институтами, преследуют цели поднятия измерительного хозяйства страны на более высокий уровень, в соответствии с ростом промышленности, науки и техники. Вопросы точности, правильности и надежности действия мер и измерительных приборов — и в первую очередь образцовых — занимают значительное место в плане работ этих институтов. В настоящем выпуске собраны выполненные в последние годы работы, относящиеся к электрическим мерам и измерительным приборам.

Первые две статьи посвящены исследованиям, касающимся катушек сопротивления и нормальных элементов, представляющих собой главные образцовые меры, на которых основывается практика точных электрических измерений.

В статье А. И. Марениной содержится изложение произведенного в лаборатории электрических образцовых мер ВНИИМ исследования вопроса о влиянии на сопротивление и температурный коэффициент положения потенциальных концов у марганцивых пластин, служащих основой образцовых катушек с малым сопротивлением, и дается ряд указаний для рационального выбора конструктивных элементов этих катушек, облегчающих их серийное производство.

Статья В. В. Мюллер касается вопросов качества и надежности нормальных элементов, у которых к электролиту добавлена серная кислота. В статье приводится обстоятельный анализ работ других исследователей, а также результаты исследований, произведенных в эталонной электрической лаборатории ВНИИМ, и указываются условия, при которых эти элементы могут служить надежными электрическими образцовыми мерами.

Следующая статья А. А. Павловой дает методы проверки весьма распространенных в лабораторной практике потенциометров системы Рапса, которые изготавливаются у нас заводом „Эталон“. Эти методы, разработанные и практически проверенные лабораторией постоянного тока ВНИИМ, обеспечивают показаниям потенциометров Рапса наибольшую возможную для них точность.

Наконец, в последней статье К. П. Любомудровой изложены результаты исследований марганца, служащего основным материалом для катушек сопротивления и находящего большое применение в целом ряде электроизмерительных приборов. Для замены импортного марганца лаборатория образцовых электрических мер ВНИИМ, совместно с 1-м государственным заводом по обработке цветных металлов, много занималась вопросами получения марганца надлежащего качества. После многократных опытов удалось получить плавки марганца, которые, как показывают приведенные в статье результаты, вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к марганцу, применяемому в точных электроизмерительных приборах.

СПОСОБЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ОБРАЗЦОВЫХ КАТУШЕК С МАЛЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ

А. И. Маренина

Для выяснения способов, при помощи которых можно влиять на величину температурного коэффициента малых сопротивлений, возьмем систему, изготовленную таким образом: к двум токоподводящим столбикам из красной меди 1 и 4 (рис. 1) припаяны две марганциновые проволоки сопротивлением R_1 и R_2 . От места припоя взяты потенциальные концы 2, 3, 5, 6. Сопротивление медных столбиков между марганциновыми проволоками обозначим через r_1 и r_2 . Общий ток через все сопротивления, источник которого присоединен к местам 1 и 4, обозначим через I , ток через верхнюю проволоку — I_1 и через нижнюю — I_2 .

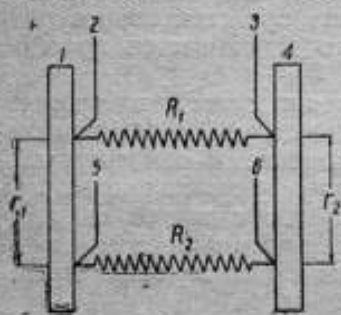


Рис. 1.

тогда:

$$I = I_1 + I_2.$$

Если взять потенциальные концы в точках 2 и 3 верхней проволоки, то общее сопротивление, определяемое этими концами, будет:

$$R_{1234} = \frac{I_1 R_1}{I}. \quad (1)$$

Подставляя сюда вместо отношения токов $\frac{I_1}{I}$ его выражение через сопротивления, получим:

$$R_{1234} = \frac{R_1 (R_2 + r_1 + r_2)}{R_1 + R_2 + r_1 + r_2}.$$

Пусть $r_1 = r_2 = r$ и $R_1 = R_2 = R$. Тогда выражение для общего сопротивления при верхних потенциальных концах переписывается так:

$$R_{1234} = \frac{R(R+2r)}{2R+2r}. \quad (2)$$

Если взять потенциальные концы у точек 5 и 6, то соответственно:

$$R_{1564} = \frac{I_2 R_2}{I}.$$

В этом случае:

$$\frac{I_2}{I} = \frac{R_1}{R_1 + R_2 + r_1 + r_2}$$

и

$$R_{1234} = \frac{R^2}{2R + 2r}. \quad (3)$$

Преобразуя дальше ф-лу (2) для R_{1234} , получаем:

$$R_{1234} = \frac{R(R + 2r)}{2R \left(1 + \frac{r}{R}\right)} = \frac{R + 2r}{2 \left(1 + \frac{r}{R}\right)}.$$

Отношение $\frac{r}{R}$ представляет собой малую величину, поэтому выражение $\frac{1}{1 + \frac{r}{R}}$ можно представить в виде $1 - \frac{r}{R}$.

Тогда:

$$R_{1234} = \frac{R + 2r}{2} \left(1 - \frac{r}{R}\right) = \frac{R + 2r}{2} - \frac{r}{2} - \frac{r^2}{R}.$$

Пренебрегая последним членом, получаем:

$$R_{1234} = \frac{R}{2} + \frac{r}{2}.$$

Соответственно находим:

$$R_{1234} = \frac{R}{2} \left(1 - \frac{r}{R}\right) = \frac{R}{2} - \frac{r}{2}.$$

Возьмем систему, состоящую из n параллельных проволок равного сопротивления (рис. 2). Ток в каждой проволоке будет соответственно $I_1, I_2, \dots, I_k, \dots, I_n$. Сопротивление участка столбика между проволоками будет $\frac{r}{n-1}$. Ток в столбиках будет по участку ab : $I - I_1$; по участку bc : $I - (I_1 + I_2) \dots$; по участку перед сопротивлением с током I_k : $I - (I_1 + I_2 + \dots + I_{k-1})$; наконец, ток по участку между последними параллельными проволоками будет: $I - (I_1 + I_2 + \dots + I_{n-1}) = I_n$.



Рис. 2.

Если все сопротивления равны, то разность потенциалов в точках A и B будет:

$$I_1 R = I_2 R + [I - I_1] \frac{2r}{n-1} = I_k R + \frac{2r}{n-1} [I - (I_1 + I_2 + \dots + I_{k-1}) + I - (I_1 + I_2 + \dots + I_{k-2}) + \dots + I - I_1]$$

или

$$I_1 R_n = I_k R + \frac{2r}{n-1} [I(k-1) - I_1(k-1) - I_2(k-2) \dots I_k(k-k)].$$

Подставляя для k последовательно разные значения:

$$k=1, k=2, \dots, k=n,$$

получим, что разность потенциалов в точках A и B будет равна:
для $k=1$ $AB_1 = I_1 R$

$$\text{для } k=2 \quad AB_2 = I_2 R + \frac{2r}{n-1} (I - I_1)$$

.....

$$\text{для } k=n \quad AB_n = I_n R + \frac{2r}{n-1} [I(n-1) - I_1(n-1) - I_2(n-2) \dots I_{n-1}].$$

Уравнений будет $n-1$, неизвестных — n . Задаваясь общим током I и током в первой проволоке I_1 , можно написать, полагая $\frac{2r}{n-1} = a$:

$$I_1 R = I_2 R + \frac{2r}{n-1} (I - I_1) = I_2 R + aI - aI_1,$$

откуда:

$$I_2 = \frac{I_1(R+a) - Ia}{R} = I_1 + I_1 \frac{a}{R} - I \frac{a}{R}.$$

Аналогично для I_3 :

$$I_3 = I_1 + I_1 \frac{3a}{R} - 2 \frac{a}{R} I.$$

Вообще для I_k :

$$I_k = I_1 + I_1 \frac{(k-1)ka}{2R} - \frac{a}{R} (k-1)I.$$

Наконец, для I_n :

$$I_n = I_1 + I_1 \frac{(n-1)na}{2R} - \frac{a}{R} (n-1)I.$$

Возьмем выражение для полного тока:

$$I = I_1 + I_2 + \dots + I_n.$$

Подставляя в эту ф-лу значения для токов из полученных выше ф-л, имеем:

$$I = nI_1 + I_1 \frac{a}{R} \sum_1^n \frac{k(k-1)}{2} - \frac{a}{R} \sum_1^n (k-1)I.$$

• Не трудно видеть, что:

$$\sum_1^n \frac{k(k-1)}{2} = \frac{(n-1)(n+1)n}{2 \cdot 3},$$

тогда выражение для тока I переписывается так:

$$I = \sum I_k = nI_1 + \frac{a}{R} \frac{n(n-1)(n+1)}{2 \cdot 3} I_1 - \frac{an(n-1)}{2R} I_1,$$

откуда:

$$I = I_1 \frac{6R + a(n-1)(n+1)}{6R + 3an(n-1)} n.$$

Подставляя вместо a его выражение $\frac{2r}{n-1}$, получим окончательно:

$$I = I_1 n \frac{3R + r(n+1)}{3R + 3rn}.$$

Для дальнейшего полезно найти обратную величину $\frac{1}{I}$:

$$\frac{1}{I} = \frac{3(R+rn)}{I_1 n [3R + r(n+1)]} = \frac{3}{I_1 n} \left[\frac{R}{3R + r(n+1)} + \frac{rn}{3R + r(n+1)} \right].$$

Так как R значительно больше, чем r , то можно воспользоваться приближенным соотношением $\frac{1}{1+\alpha} = 1 - \alpha$ и написать:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_1 n} - \frac{r(n+1)}{3RnI_1} + \frac{r}{I_1 R} - \frac{r^2(n+1)}{3R^2I_1}.$$

Последним членом можно пренебречь ввиду его малости. Полученным выражением воспользуемся для подстановки в ф-лу (1), выражающую общее сопротивление, определяемое верхними потенциальными концами:

$$\begin{aligned} R_{1204} &= \frac{1}{I} R I_1 = \frac{R}{n} - \frac{r(n+1)}{3n} + \frac{r}{1} = \\ &= \frac{R}{n} + \frac{2rn - r}{3n} = \frac{R}{n} + r \frac{2n-1}{3n}. \end{aligned} \quad (4)$$

Аналогично для общего сопротивления, определяемого нижними потенциальными концами, имеем:

$$R_{1604} = \frac{1}{I} R I_n. \quad (5)$$

Выражение для I_n приведено выше; подставив в него вместо I его выражение через I_1 , получим:

$$\begin{aligned} I_n &= I_1 + I_1 \frac{nr}{R} - I_1 \frac{nr}{R} \cdot \frac{6R + 2r(n+1)}{3R + 3rn} = \\ &= I_1 \left[1 + \frac{nr}{3R} \left(\frac{rn - 3R - 2r}{R + rn} \right) \right]. \end{aligned}$$

Формулу (5) можно теперь написать так:

$$R_{1204} = \left[1 + \frac{nr}{3R} \left(\frac{rn - 3R - 2r}{R + rn} \right) \right] \left[\frac{R}{n} - \frac{r(n+1)}{3n} + r \right] = \\ = \frac{R}{n} - r \frac{n+1}{3n}. \quad (6)$$

Таким образом полное сопротивление ряда параллельных проволок оказывается различным в зависимости от места присоединения потенциальных концов. Подобным же образом можно вывести ф-лы для полного сопротивления, определяемого промежуточными положениями потенциальных концов.

К аналогичным результатам в отношении проволочных сопротивлений пришел Франк Веннер,¹ но, так как нас интересуют пластинчатые сопротивления, продолжим наши выводы.

В действительности мы имеем сопротивления, изготовленные не из отдельных проволок, а из пластин. Нетрудно видеть, что такую пластину можно представить состоящей из бесконечно большого числа n параллельно соединенных элементарных полосок. Для сопротивления каждой полоски имеем:

$$R = \frac{\rho ln}{d\lambda},$$

где ρ — удельное сопротивление материала, l — длина, d — толщина и λ — ширина пластины при общем числе n полосок.

Подставляя R в ф-лы (4) и (6), получаем:

$$R_{1204} = d\lambda \frac{R}{n} + \frac{r^2(n-1)}{3n} = \frac{\rho l}{d\lambda} + \frac{r^2(n-1)}{3n},$$

$$R_{1004} = \frac{\rho ln}{d\lambda n} - \frac{r(n+1)}{3n} = \frac{\rho l}{d\lambda} - r \frac{n+1}{3n}.$$

Переходя к пределу $n = \infty$, получаем:

$$R_{1204} = \frac{\rho l}{d\lambda} + \frac{2}{3} r = R_0 + \frac{2}{3} r, \quad (7)$$

$$R_{1004} = \frac{\rho l}{d\lambda} - \frac{1}{3} r = R_0 - \frac{1}{3} r. \quad (8)$$

Здесь R_0 — сопротивление всей пластины.

Во всех выводах для простоты рассуждения не принято во внимание сопротивление припоя, которое остается постоянным, но до-

¹ Bureau of Standards Journal of Research, № 2, 1934.

вольно неопределенным, так как зависит от условий и искусства изготовления сопротивления.

Из ф-л (7) и (8) видно, что величина общего сопротивления меняется в зависимости от места припайки потенциальных концов на величину, зависящую от r , т. е. общее сопротивление может быть больше или меньше сопротивления пластины, а следовательно может быть такое положение потенциальных концов, при котором сопротивление медных столбиков исключается. Для этого должно быть выполнено условие:

$$R_{1k,k,4} = R_0.$$

Посмотрим, где же нужно впаять потенциальные концы, чтобы сопротивление токопроводящих столбиков не играло роли.

Возьмем в общем виде выражение для сопротивления:

$$R_{1k,k,4} = \frac{1}{I} R I_k.$$

Величину I_k и $\frac{1}{I}$ возьмем по ф-лам, ранее выведенным; тогда

$$R_{1k,k,4} = I_1 R \left[\frac{1}{I_1 n} - \frac{r(n+1)}{3Rn I_1} + \frac{r}{I_2 R} \right] \left[1 + \frac{r(k-1)}{R(n-1)} \left(k - 2n \frac{3R+r(n+1)}{3R+3rn} \right) \right].$$

Обозначим отношение $\frac{k}{n} = x$, где n — общее число параллельных проводок, k — та проволока, на уровне которой должны быть припаяны потенциальные концы. Подставим вместо k его величину nx , сократим на I_1 и выразим сопротивление одной проволоки R через сопротивление всех проволок (пластины) R_0 , полагая $R = R_0/n$, тогда получим:

$$R_{1k,k,4} = \left(R_0 - \frac{r(n+1)}{3n} + r \right) \left[1 + \frac{r(xn-1)}{R_0 n(n-1)} (xn-2) \frac{3R_0 n + r(n+1)}{3R_0 + 3r} \right].$$

Переходя к пластине, т. е. принимая $n = \infty$, и имея в виду, что сопротивление $R_{1k,k,4}$ должно равняться R_0 сопротивлению материала (пластины), т. е. что сопротивление медных токопроводящих столбиков исключается, получим:

$$x^2 \left(r + \frac{2r^2}{3R_0} \right) - x \frac{r(6R_0 + 2r)(3R_0 + 2r)}{3R_0(3R_0 + 3r)} + \frac{2}{3} r = 0.$$

Сокращая на r и на $3R_0$, имеем:

$$x^2 - x \frac{2(3R_0 + r)}{3(R_0 + r)} + \frac{2R_0}{3R_0 + 2r} = 0$$

или

$$x^2 - x \frac{2 \left(3 + \frac{r}{R_0} \right)}{3 \left(1 + \frac{r}{R_0} \right)} + \frac{2}{3 + 2 \frac{r}{R_0}} = 0.$$

Пренебрегая отношением $\frac{r}{R_0}$ по сравнению с целыми числами и решая это уравнение, получим:

$$x = 0,42, \text{ т. е. } \frac{k}{n} = 0,42, \text{ или } k = 0,42 n.$$

Таким образом, чтобы общее сопротивление равнялось сопротивлению пластины с исключением сопротивлений медных токоподводящих столбиков, нужно, чтобы потенциальные концы были припаяны на расстоянии, равном 0,42 ширины пластины, считая от верха пластины.

В частном случае $R_0 = 0,001 \text{ ом}$ и сопротивлению столбика $r = 0,00002 \text{ ом}$, даже не пренебрегая отношением $\frac{r}{R_0}$, получаем то же значение $k = 0,42 n$.

Приблизительно можно считать, что потенциальные концы должны быть припаяны по середине столбика.

Следующий вопрос, заслуживающий внимания, касается влияния положения потенциальных контактов на температурный коэффициент всего сопротивления.

Температурное изменение сопротивления манганиновой полосы выражается ф-лой:

$$R_t = R_{20} [1 + \alpha (t - 20) + \beta (t - 20)^2].$$

Температурное изменение сопротивления медных токоподводящих столбиков будет выражаться ф-лой:

$$r_t = r_{20} [1 + \delta (t - 20)].$$

В данном случае при рассмотрении температурного коэффициента уже нельзя не обращать внимания на изменение сопротивления припоя от температуры, поэтому введем и для припоя аналогичную ф-лу

$$r'_t = r'_{20} [1 + \gamma (t - 20)].$$

Тогда общая ф-ла для изменения сопротивления от температуры всей системы представится в таком виде:

$$R_{1224}^t = R_0^{20} [1 + \alpha (t - 20) + \beta (t - 20)^2] + \frac{2}{3} r_{20} [1 + \delta (t - 20)] + r'_{20} [1 + \gamma (t - 20)], \quad (9)$$

$$R_{1564}^t = R_0^{20} [1 + \alpha (t - 20) + \beta (t - 20)^2] - \frac{1}{3} r_{20} [1 + \delta (t - 20)] + r'_{20} [1 + \gamma (t - 20)], \quad (10)$$

где $\alpha \beta \gamma \delta$ — температурные коэффициенты соответствующих материалов.

Беря изменение сопротивления R_{1204} в зависимости от изменения температуры на величину Δt и вычитая из него изменение сопротивления R_{1564} в зависимости от того же изменения температуры Δt , получаем:

$$\Delta R_{1204} - \Delta R_{1564} = r_{20} \delta \Delta t,$$

или, относя к 1°C и 1 ом :

$$\frac{\Delta R_{1204}}{R_0^{20} \Delta t} - \frac{\Delta R_{1564}}{R_0^{20} \Delta t} = \frac{r_{20}}{R_0^{20}} \delta, \quad (11)$$

т. е. разность температурных коэффициентов зависит от отношения сопротивления медного столбика к сопротивлению манганиновой полосы, т. е. чем больше сечение столбика, тем меньше будет разность температурных коэффициентов для рассматриваемого случая положения потенциальных концов в крайних положениях. Если токоподводящий столбик будет иметь достаточно малое сечение, т. е. большое r , место припоя будет сильно влиять на величину температурного коэффициента всей системы. Если манганин имеет определенный температурный коэффициент, то общий температурный коэффициент сопротивления может быть изменен перемещением потенциальных концов.

Так как при перемещении потенциальных концов R_{1204} уменьшается, а R_{1564} увеличивается, а соответственно с ними меняется и разность температурных коэффициентов, то можно найти такое место для потенциальных концов, когда температурный коэффициент будет наименьшим.

Возьмем ур-ние (10) и перегруппируем его члены:

$$\begin{aligned} R_{1564} &= R_0^{20} + R_0^{20} \alpha (t-20) + R_0^{20} \beta (t-20)^2 - \\ &- \frac{1}{3} r_{20} - \frac{1}{3} r_{20} \delta (t-20) + r'_{20} + r'_{20} \gamma (t-20) = \\ &= (R_0^{20} - \frac{1}{3} r_{20} + r'_{20}) + (R_0^{20} \alpha - \frac{1}{3} r_{20} \delta + r'_{20} \gamma) (t-20) + \\ &+ R_0^{20} \beta (t-20)^2 = \\ &= \left(R_0^{20} - \frac{1}{3} r_{20} + r'_{20} \right) \left[1 + \frac{R_0^{20} \alpha - \frac{1}{3} r_{20} \delta + r'_{20} \gamma}{R_0^{20} - \frac{1}{3} r_{20} + r'_{20}} (t-20) + \right. \\ &\left. + \frac{R_0^{20} \beta}{R_0^{20} - \frac{1}{3} r_{20} + r'_{20}} (t-20)^2 \right]. \quad (12) \end{aligned}$$

Представим ф-лу температурного коэффициента в общем виде:

$$R_t = R_{20} [1 + \alpha_1 (t-20) + \beta_1 (t-20)^2] = R_{20} (1 + \alpha_1 t_1 + \beta_1 t_1^2), \quad (13)$$

где $t_1 = t - 20$.

Если мы задаться условием, чтобы сопротивление не менялось вблизи данной температуры, то R_t , как функция от t , должна при этой температуре иметь горизонтальный участок или иметь горизонтальную касательную, т. е. первая производная должна равняться нулю:

$$\frac{dR_t}{dt} = 0.$$

Беря первую производную от ур-ния (13),

$$\frac{dR_t}{dt_1} = \alpha_1 R_{20} + 2\beta_1 R_{20} t_1 = 0,$$

поставим условием, чтобы горизонтальный участок кривой изменения сопротивления от температуры пришелся при нормальной температуре, т. е. при $t = 20^\circ$, тогда $t_1 = 0$, и $\alpha_1 = 0$. Для случая ф-лы (12):

$$\alpha_1 = \frac{R_0^{20} \alpha - \frac{1}{3} r_{20} \delta + r'_{20} \gamma}{R_0^{20} - \frac{1}{3} r_{20} + r'_{20}} = 0,$$

т. е. числитель должен быть равен нулю, так как очевидно, что знаменатель не может быть равен бесконечности.

$$R_0^{20} \alpha - \frac{1}{3} r_{20} \delta + r'_{20} \gamma = 0,$$

откуда

$$r_{20} = 3 \left(\frac{R_0^{20} \alpha + r'_{20} \gamma}{\delta} \right).$$

Пренебрегая в первом приближении величиной $r'_{20} \gamma$ по сравнению с $R_0^{20} \alpha$ (примерно $3 \cdot 10^{-10}$ для $r'_{20} \gamma$ и $2 \cdot 10^{-7}$ ом для $R_0^{20} \alpha$ при $R_0 = 0,01$ ом), получаем

$$r_{20} = \frac{3 R_0^{20} \alpha}{\delta}$$

или

$$\frac{r_{20}}{3 R_0^{20}} = \frac{\alpha}{\delta}.$$

Это выражение дает зависимость сопротивления r_{20} токоподводящих столбиков по отношению к сопротивлению R_0^{20} марганциновой полосы.

Полагая для марганцина $\alpha = 0,00003$ и для красной меди (тянутой) $\delta = 0,0038$, имеем:

$$\frac{r_{20}}{3 R_0^{20}} = \frac{0,00003}{0,0038}.$$

Применяя эту ф-лу для сопротивления $R_0^{20} = 0,001$ ом, получим:

$$r_{20} = \frac{3 \cdot 0,001 \cdot 0,00003}{0,0038} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ ом.}$$

Считая, что полоса манганина сопротивлением в 0,001 ом займет по высоте токоподводящего столбика 7 см, найдем по ф-ле:

$$r = \rho \frac{l}{s}$$

сечение столбика s ; полагая $\rho = 0,017$ ом на 1 м и 1 мм²:

$$s = \frac{0,017 \cdot 0,07}{0,00002} = 60 \text{ мм}^2.$$

Таким образом сечение токоподводящего столбика должно быть около 60 мм², и потенциальные концы должны быть припаяны внизу пластины, для того чтобы не сказывалось влияние изменения температуры на общую величину сопротивления вблизи заданной температуры 20°C. При дальнейшем изменении температуры изменение сопротивления будет зависеть от коэффициента β , т. е. от пологости кривой температурного коэффициента. Однако одновременно надо сделать поверку на общее сопротивление, согласно ф-ле (8).

Обращаясь теперь к случаю припайки потенциальных концов в верхних точках полосы и перегруппировав члены ур-ния (9) подобно ур-нию (12), получим выражение для α_1 :

$$\alpha_1 = \frac{R_0^{20} \alpha + \frac{1}{3} r_{20} \delta + r'_{20} \gamma}{R_0 + \frac{2}{3} r_{20} + r'_{20}}$$

Исходя из требования постоянства сопротивлений вблизи определенной температуры, т. е. условия $\alpha_1 = 0$, находим, что в случае, если α , δ и γ положительны, α_1 не может быть равно нулю, так как числитель не может быть равен нулю, а знаменатель не может быть равен бесконечности. Преобразуя выражение для α_1 , получаем:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\alpha}{1 + \frac{2}{3} \frac{r}{R_0} + \frac{r'}{R_0}} + \frac{\delta}{\frac{3}{2} \frac{R_0}{r} + 1 + \frac{3r'}{2r}} + \frac{\gamma}{\frac{R_0}{r'} + \frac{2R}{3r_1} + 1} = \\ &= \alpha \left(1 - \frac{2r}{2R_0} - \frac{r'}{R_0} \right) + \frac{\delta}{A} + \frac{\gamma}{B}, \end{aligned}$$

где

$$A = \frac{3R_0}{2r} + 1 + \frac{3r}{2r} \text{ и } B = \frac{R_0}{r'} + \frac{2r}{3r_1} + 1$$

и окончательно:

$$\alpha_1 = \alpha + \frac{\delta}{A} + \frac{\gamma}{B} - \frac{2\alpha r}{3R_0} - \frac{\alpha r'}{R_0}.$$

Легко видеть, что отрицательные члены численно меньше, чем положительные, так что α_1 положительно.

Обращаясь к ф-ле (11), видим, что в случае, когда сопротивление r столбика подобрано так, что $\alpha_1 = 0$, т. е. кривая температурной ф-лы имеет горизонтальный участок, имеет место равенство:

$$\frac{\Delta R_{1504}}{R_0^{20} \Delta t} = 0.$$

Следовательно:

$$\frac{\Delta R_{1294}}{R_0^{20} \Delta t} = \frac{r_{20} \delta}{R_0^{20}}.$$

Подставляя данные вышеприведенного примера:

$$r = 2 \cdot 10^{-5}; \quad \delta = 38 \cdot 10^{-4}; \quad R_0^{20} = 1 \cdot 10^{-8},$$

получим:

$$\frac{\Delta R_{1294}}{R_0^{20} \Delta t} = \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 38 \cdot 10^{-4}}{10^{-8}} \approx 76 \cdot 10^{-6},$$

т. е. в 2,5 раза больше по сравнению с температурным коэффициентом манганина (0,00003). Таким образом, передвигая место припоя потенциальных концов, можно значительно изменить температурный коэффициент образцовых катушек с малым сопротивлением.

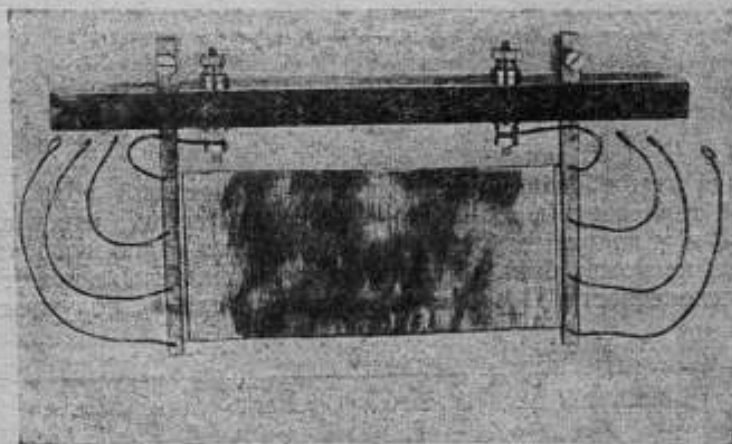


Рис. 3.

Для проверки правильности всех вышеуказанных выводов было изготовлено сопротивление в 0,001 ом, представляющее собой пластину манганина шириной 70 мм и толщиной 1 мм (рис. 3). Эта пластина впаяна в прорези в столбиках красной меди сечением

53 мм². По высоте пластины в столбики впаивы потенциальные концы из красной меди на разной высоте. Так, первый впаив у верхнего края пластины, четвертый — у нижнего ее края, а второй и третий — в промежутке между ними на равных расстояниях в 23 мм. К верхним концам столбиков подводился ток, а потенциальные концы приключались по-очереди, причем определялась зависимость сопротивления от температуры в пределах 15—30°C и сопротивле-

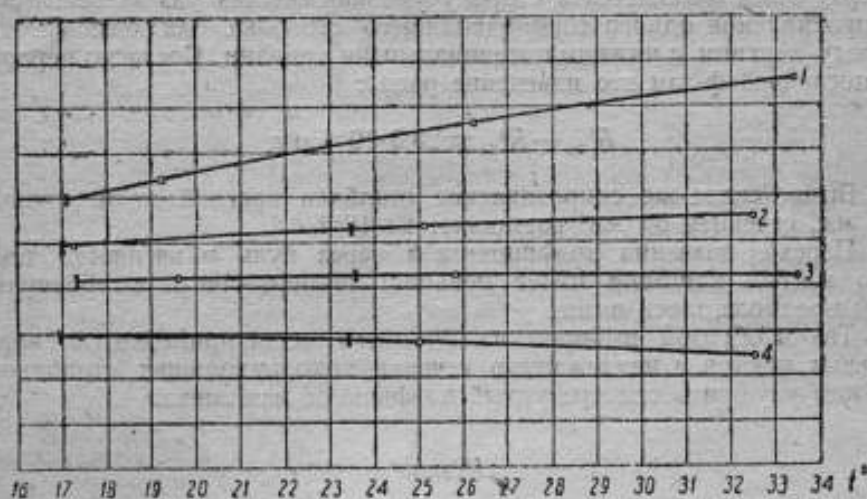


Рис. 4.

ние при 20°C. На рис. 4 кривая 1 представляет зависимость сопротивления от температуры для верхних потенциальных концов, которая аналитически может быть выражена ф-лой:

$$R_t = 0,001\,024\,28 + 0,000\,000\,096\,6(t - 20) - 0,000\,000\,000\,49(t - 20)^2.$$

Кривая 2 рис. 4 соответствует переключению на следующие потенциальные концы; ее аналитическое выражение:

$$R_t = 0,001\,011\,55 + 0,000\,000\,023\,7(t - 20) - 0,000\,000\,000\,51(t - 20)^2.$$

Для следующих потенциальных концов имеем кривую 3 и ф-лу:

$$R_t = 0,001\,003\,61 + 0,000\,000\,002\,2(t - 20) - 0,000\,000\,000\,38(t - 20)^2.$$

Для нижних потенциальных концов получились кривая 4 и выражение:

$$R_t = 0,001\,000\,94 - 0,000\,000\,012\,1(t - 20) - 0,000\,000\,000\,43(t - 20)^2.$$

Рассматривая эти опытные данные, видим, что кривая зависимости сопротивления от температуры меняет свой наклон по мере приближения потенциальных концов к низу пластины. Коэффициент α при этом имеет величину $+96 \cdot 10^{-9}$ для верхних потенциальных концов.

При переносе потенциальных концов вниз он постепенно уменьшается, переходит через нуль и становится отрицательным для нижних потенциальных концов ($\alpha = -12 \cdot 10^{-6}$).

Что касается коэффициента β , то закономерности в его изменении не обнаружено, ибо вследствие его малости он лежит за пределами точности измерений.

Общее сопротивление при перенесении потенциальных концов сверху вниз изменяется в сторону уменьшения как раз на величину сопротивления одного токоподводящего столбика, заключающегося между верхним и нижним потенциальными концами. Согласно первой и последней ф-лам это изменение равно:

$$R_{20}^1 - R_{20}^4 = 23,3 \cdot 10^{-6} \text{ ом.}$$

Вычисленное же сопротивление столбика красной меди длиной 70 мм, сечением 53 мм² составляет $23 \cdot 10^{-6}$ ом.

Переход значения коэффициента α через нуль объясняется тем, что взятый марганец имеет меньший температурный коэффициент, чем предполагалось выше.

Таким образом выбором надлежащего места припайки потенциальных концов и надлежащего сечения токоподводящих столбиков можно улучшить температурный коэффициент марганца.

Résumé

On donne dans le présent article une analyse de la dépendance de la résistance de la position des bornes potentielles des plaques en manganine et on démontre qu'au moyen du calcul on peut trouver la position des bornes potentielles, avec laquelle la résistance des bornes du courant ne joue aucun rôle.

Après avoir fait cette analyse l'auteur examine l'influence de la position des bornes potentielles sur le coefficient de température et il détermine la possibilité d'obtenir le plus petit coefficient de température pour l'intervalle donné des températures.

Les déductions théoriques sont confirmées expérimentalement.

НОРМАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВЕСТОНА С СВОБОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

В. В. Мюллер

Стремление повысить воспроизводимость и устойчивость международных нормальных элементов Вестона привело к специальному изучению физико-химических процессов, происходящих в элементе. Целый ряд экспериментальных работ по изучению реакций и условий равновесия в нормальном элементе был произведен в метрологических учреждениях Англии и США. Эти исследования привели к заключению, что весьма благоприятное влияние на воспроизводимость и устойчивость электродвижущей силы нормальных элементов оказывает присутствие в электролите элементов небольшого количества свободной серной кислоты.

Наиболее детальное изучение вопроса о влиянии кислоты на электродвижущую силу элементов было сделано Смитом (Smith)⁽¹⁾ в Национальной физической лаборатории (Англия). Он изготовил большое количество нормальных элементов с электролитами, содержащими серную кислоту в различной концентрации. В результате этих исследований Смит пришел к выводу, что наиболее благоприятной концентрацией кислоты в электролите следует признать 0,1 л H_2SO_4 . Хорошая воспроизводимость и устойчивость этих элементов послужила основанием для применения их в Национальной физической лаборатории не только в качестве рабочих, но также и в качестве эталонных элементов.

В 1930 г. „кислые“ элементы с 0,1 л H_2SO_4 были приготовлены по спецификации Национальной физической лаборатории для Международного бюро мер и весов⁽²⁾.

Распространение нормальных элементов с электролитом, содержащим 0,1 л H_2SO_4 , побудило эталонную электрическую лабораторию ВНИИМ поставить специальное исследование таких элементов.

Разность потенциалов нормального элемента получает постоянную величину, как только в обоих электродах наступает равновесие между входящими в их состав веществами. Как типичный гальванический элемент, элемент Вестона состоит из двух электродов и одного электролита. Положительный электрод состоит из ртути и сернокислой закиси ртути, служащей деполяризатором. Отрицательный электрод состоит из амальгамы кадмия, представляющей собой двухфаз-

¹ Цифры в скобках означают ссылки на литературу, приведенную в конце статьи.

ную систему, что является обязательным условием для получения определенного потенциала. Электролитом служит насыщенный раствор сернистого кадмия с избытком твердой фазы.

Разность потенциалов в электроде получается на границе соприкосновения металла с электролитом. Потенциал будет иметь определенную величину, если у раствора, находящегося в соприкосновении с металлом, концентрация ионов этого металла постоянна.

На отрицательном электроде (аноде) это требование выполняется электролитом. Насыщенный раствор сернистого кадмия имеет при любой температуре определенную концентрацию ионов кадмия. Так как амальгама представляет собой изоморфный раствор ртути и кадмия и состоит из двух фаз, находящихся между собой в равновесии, то для получения определенной разности потенциалов необходимо, чтобы раствор, кроме ионов кадмия, содержал также и ионы ртути. Соотношение концентраций этих обоих родов ионов зависит от относительной концентрации обоих металлов в электроде и от их относительной упругости растворения. Вследствие большой разницы потенциалов ртути ($-0,86 \text{ в}$) и кадмия ($+0,42 \text{ в}$) происходит их выравнивание, для чего требуется очень незначительная концентрация ионов ртути. Можно предположить, что когда раствор сернистого кадмия приходит в соприкосновение с амальгамой, то часть кадмия из него вытесняется и заменяется эквивалентным количеством ртути. Это предположение вытекает из факта, что на аноде очень быстро устанавливается нормальная разность потенциалов, прежде чем успеют продиффундировать ионы ртути из растворенной на катоде сернистой закиси ртути. Таким образом равновесие, необходимое для получения определенного потенциала на аноде, наступает довольно быстро.

Иначе обстоит дело на катоде. Катодная система является значительно более сложной, и равновесие между ее компонентами наступает через более продолжительное время. Для постоянства потенциала на катоде, образующегося между ртутью и насыщенным раствором сернистого кадмия, необходима определенная концентрация ионов ртути в растворе. Металлическая ртуть может дать лишь весьма незначительное количество ионов. Это вызывает необходимость введения в катодную систему трудно растворимой соли ртути, каковой избрана в элементе Вестона сернистая закись ртути.¹

Последняя поддерживает необходимую концентрацию ртутных ионов, соответствующую ее растворимости в насыщенном растворе сернистого кадмия при данной температуре.

Как все ртутные соли, сернистая закись ртути является очень

¹ Разность концентраций ртутных ионов в обоих электродах элемента тем больше, чем более растворима ртутная соль, взятая в качестве деполаризатора. Вследствие диффузии, стремящейся уничтожить эту разность, в случае хорошо растворимого деполаризатора большое количество ионов ртути будет притекать к отрицательному электроду. Так как концентрация ионов ртути в отрицательном электроде не может превзойти определенного соотношения между ионами ртути и кадмия, то увеличение ионов ртути вызовет необходимость растворения кадмия, что с течением времени вызовет настолько значительное уменьшение кадмия в амальгаме, что элемент получит ненормальную электродвижущую силу. Благодаря слабой растворимости Hg_2SO_4 , этот процесс идет настолько медленно, что его действие обнаруживается лишь спустя долгое время.

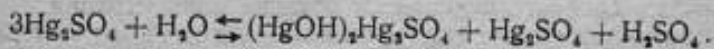
непрочным химическим соединением. Непрочность Hg_2SO_4 проявляется в ее способности подвергаться гидролизу, а также легко окисляться, вследствие чего в растворе Hg_2SO_4 находятся ионы закиси и окиси ртути. Эти два вида ионов должны находиться между собой в определенном соотношении, и пока не будет достигнуто равновесие между ними, электродвижущая сила элемента не может быть постоянна.

Увеличение количества ионов окиси ртути вызывает повышение электродвижущей силы элемента, а потому как только ионы окиси ртути появляются в катодной системе в количестве, превышающем пропорцию равновесия между ионами закиси и окиси ртути, они являются вредной примесью. Наличие избытка ионов окиси ртути может получиться вследствие окисления Hg_2SO_4 в соль сернокислой окиси ртути HgSO_4 , которое может произойти от действия кислорода воздуха. При получении Hg_2SO_4 необходимо это иметь в виду и не допускать соприкосновения соли с воздухом, особенно во время промывания соли в тигле Гуча.

Опыт эталонной электрической лаборатории с несомненностью подтверждает предположение, что кислород воздуха окисляет сернокислую закись ртути в соль окиси, что вызывает повышение электродвижущей силы нормального элемента. С течением времени ненормально высокая электродвижущая сила, вызванная избытком ионов окиси ртути, уменьшается вследствие взаимодействия ионов окиси ртути с металлической ртутью, которая восстанавливает ионы окиси ртути в ионы закиси. Поэтому в пасте нормального элемента необходимо наличие мелко раздробленной ртути, которая способствует равновесию между ионами закиси и окиси, так как с ртутью катодной ветви элемента соприкасается лишь небольшой слой пасты, непосредственно лежащей на ртути.

Сернокислая закись ртути, как соль слабого основания и сильной кислоты, подвержена гидролизу. По определению Гюлетта (Hüllett) и Смита, 6 г Hg_2SO_4 вполне гидролизуются в 3,6 л воды (*). Так как в нормальном элементе находится всего лишь 5—10 мл насыщенного раствора $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, а Hg_2SO_4 около 2 г, то действующая масса воды здесь будет очень мала и потому вызванная ею реакция гидролиза должна быть крайне незначительна и медленна. Все же с течением времени она оказывает очень существенное влияние на электродвижущую силу нормального элемента, делая ее неустойчивой.

Гюлетт (*) дал следующее уравнение, представляющее реакцию гидролиза сернокислой закиси ртути:



Как видно из приведенного уравнения, данная система достигнет равновесия, как только образуется необходимое для этого количество серной кислоты, которое Гюлетт считает равным 0,16 л H_2SO_4 . Таким образом в катодной системе должно установиться равновесие между ионами закиси и окиси ртути и равновесие реакции гидролиза Hg_2SO_4 . Только тогда электродвижущая сила элемента получит постоянное значение.

Так как равновесие в катодной системе наступает очень мед-

ленно, то для изучения его условий необходимо ускорить катодные реакции, что даст достаточный для измерения эффект за короткое время.

Ускорение катодных реакций оказалось возможно получить путем перемешивания веществ, составляющих катодную систему. Этим методом воспользовались Гюлетт, Смит, Вольф (Wolff) и Уотерс (Waters), которые независимо друг от друга изучили катодные системы нормального элемента при помощи вращения последних. Данные, полученные этими исследователями, дают достаточно ясное представление о процессах, происходящих в катодной системе нормального элемента, и о тех условиях, от которых зависит наступление равновесия.

Для изучения катодных систем Гюлетт⁽⁴⁾ сконструировал особый элемент со съёмным катодом, который легко отделялся от анода и подвергался вращению в термостате. Катод имел форму трубки и наполнялся ртутью, сернистой закисью ртути и насыщенным раствором $CdSO_4$ в пропорциях, соответствующих тем, в которых эти вещества находятся в элементе. Насыщенный раствор наполнял трубку доверху, затем она закрывалась пробкой, поверх которой надевался резиновый колпачок. Катод помещался в термостат и вращался при постоянной температуре. Через различные промежутки времени катод открывался, соединялся с анодом, и измерялась электродвижущая сила всего элемента. По изменению электродвижущей силы можно было судить о происходящих изменениях в катодной системе. Вращение повторялось до тех пор, пока электродвижущая сила не становилась постоянной. Надо отметить, что катодная и анодная ветви имели соединение между собой лишь на короткое время измерения электродвижущей силы, чем исключалась возможность диффузии ионов ртути из катодной ветви, так что изменение электродвижущей силы показывало действительное изменение концентрации ртути в катодной ветви. Анод все время находился в покое, и его постоянство контролировалось при помощи другого катода, который также находился в покое и не подвергался вращению.

Гюлетт заряжал катодные трубки образцами сернистой закиси ртути белого и серого цвета.¹ Измерения электродвижущей силы показали, что она повышается с увеличением времени вращения катодной системы. Это свидетельствует о повышении концентрации ртути в электролите. Для подтверждения этого Гюлетт разработал метод определения концентрации ртути в виде каломели. Таким образом им был произведен целый ряд опытов, и всякий раз после определения разности потенциалов непосредственно определялась аналитически соответствующая ей ртутная концентрация.

По полученным результатам опыты Гюлетта можно разделить на три группы. Первую группу составляют опыты, в которых получалась первоначально низкая электродвижущая сила, которая затем увеличивалась, причем максимальное увеличение составляло 200 мкв.

¹ Сернистая закись ртути, полученная химическим методом, обычно бывает белого цвета. Эта же соль, но полученная электролитическим методом, обычно имеет серый цвет вследствие примеси большого количества мелко раздробленной ртути. Иногда и при электролитическом методе получается соль белого цвета, что, вероятно, зависит, главным образом, от перемешивания ртути во время процесса получения.

В этих опытах применялись белые и серые образцы сернистой закиси ртути; при последних образцах изменение электродвижущей силы было меньше, чем при первых.

Вторую группу составляют опыты, в которых наблюдалась первоначально высокая электродвижущая сила, которая затем уменьшалась почти до нормальной величины.

Третью группу составляют опыты, в которых к электролиту добавлялась серная кислота, причем в зависимости от концентрации кислоты наблюдалось или незначительное повышение электродвижущей силы, или же достаточное постоянство последней.

Опыты первой группы вполне можно объяснить процессом гидролиза сернистой закиси ртути, который играет здесь главную роль. Повышение концентрации ионов ртути происходит, очевидно, за счет растворения основной соли, образующейся вследствие гидролиза, которая создает добавочную концентрацию ртутных ионов, соответствующую ее растворимости. Равновесие между ионами окиси и закиси ртути здесь устанавливалось лишь через некоторое время, так как в начале опыта, когда закрывалась катодная трубка, в насыщенном растворе сернистого кадмия содержалось некоторое количество воздуха, кислород которого окислял ионы закиси ртути в ионы окиси. И, хотя ртуть и восстанавливала их снова в ионы закиси, скорость образования ионов окиси была больше, чем скорость восстановления их ртутью в ионы закиси. По мере израсходования кислорода скорость образования ионов окиси уменьшалась, а скорость восстановления оставалась неизменной, а когда обе скорости становились равными, достигалось равновесие между ионами закиси и окиси ртути, вследствие чего прекращалось увеличение разности потенциалов, зависящее от избытка ионов окиси ртути. Существование этого процесса подтверждается тем, что при опытах с серыми образцами Hg_2SO_4 наблюдалось меньшее увеличение разности потенциалов испытуемой системы, так как процесс восстановления здесь ускоряется присутствием мелко раздробленной ртути в Hg_2SO_4 .

Анализ второй группы опытов показывает, что в этом случае решающим обстоятельством был избыток ионов окиси ртути, который постепенно уменьшался вследствие восстановления его металлической ртутью, что привело к уменьшению электродвижущей силы.

Анализ третьей группы опытов показывает, что серная кислота, несомненно, уменьшает, а при достаточном ее количестве, возможно, и совершенно исключает гидролиз Hg_2SO_4 .

Кроме того, H_2SO_4 также, по-видимому, способствует восстановлению ртутью ионов окиси в ионы закиси ртути, так как нет никаких оснований предполагать, что в этих опытах существовало равновесие между ионами окиси и закиси уже при зарядке катода.

Опыты Вольфа и Уотерса (*) дали несколько иные результаты, которые, однако, можно объяснить особенностями их аппаратуры. Опытные элементы Вольфа и Уотерса были сконструированы таким образом, что можно было вращать весь элемент. Предварительные опыты вращения анодной системы показали, что вращение не оказывает влияния на ее потенциал. Вольф и Уотерс вращали сразу до 12 элементов. Элементы были запаяны, и измерение электродвижущей силы производилось тотчас же после того, как элементы ставились в нормальное вертикальное положение.

Вольф и Уотерс подвергали изучению лишь нейтральные катодные системы, применяя сернистую закись ртути как белого так и серого цвета. Они также получили увеличение электродвижущей силы со временем вращения, но менее значительное, чем Гюлетт. Элементы, заряженные серыми образцами, дали увеличенные электродвижущей силы, не превышающие 1000 мкв, а заряженные белыми образцами — несколько большее увеличение, но далеко не достигающее значений, полученных Гюлеттом.

Разногласие результатов опытов Гюлетта и опытов Вольфа и Уотерса можно объяснить тем, что в опытных элементах Вольфа и Уотерса существовала возможность диффузии ртутных ионов из катодной ветви в анодную и, таким образом, концентрация ионов ртути у катода могла уменьшаться. У Гюлетта возможность диффузии ртутных ионов совершенно исключена, так как обе ветви элемента соединялись лишь на время измерения, а во время вращения катод был совершенно изолирован от анода, и все ионы ртути сохранялись в катодной трубке. Это обстоятельство заставляет признать метод Гюлетта более рациональным, чем метод Вольфа и Уотерса.

То обстоятельство, что у всех исследователей катодные системы с серыми образцами сернистой закиси ртути дали лучшие результаты, чем системы с белыми образцами, доказывает, что металлическая ртуть оказывает благоприятное влияние на установление равновесия в катодной системе. Гюлетт предполагает, что причиной этому служит способность металлической ртути ускорять гидролиз сернистой закиси ртути. Восбург (Vosburgh) объясняет это иначе⁽⁶⁾. Он считает, что основной причиной ненормально высоких электродвижущих сил является избыток в элементе ионов окиси ртути, которые восстанавливаются в ионы закиси металлической ртути, находящейся во всей толще пасты. Мы считаем объяснение Восбурга более правильным. Электродвижущая сила первоначально высокая, а затем понижающаяся, получается именно вследствие окисления соли закиси ртути в соль окиси, что неоднократно подтверждалось практикой изготовления нами элементов.

Работы Смита⁽⁷⁾ по изучению вращающихся катодных систем дали результаты, сходные с результатами Гюлетта, и вполне подтвердили существование гидролиза.

Кроме того, Смит изучил влияние на электродвижущую силу нормального элемента основной соли закиси ртути ($HgOH$), Hg_2SO_4 , за длительный промежуток времени, для чего им был приготовлен ряд элементов, к пасте которых примешана основная соль закиси ртути в различных пропорциях. Смит изучал электродвижущую силу этих элементов в течение ряда лет и представил результаты в виде диаграммы, изображенной на рис. 1, которая показывает, что элементы, заряженные пастой из нормальной соли, сохранили свою электродвижущую силу в течение ряда лет почти неизменной. Элементы, к пасте которых была добавлена гидролизованная соль, отличались непостоянством и дали тем большее падение электродвижущей силы, чем больший процент гидролизованной соли был в пасте. Падение электродвижущей силы в этом случае объясняется тем, что растворимость основной соли, определяющая концентрацию ионов ртути на катоде, значительно меньше растворимости нормальной соли.

Работы по изучению катодных систем привели к заключению, что равновесие процесса гидролиза Hg_2SO_4 можно практически ускорить, если ввести в нормальный элемент свободную серную кислоту. Кроме того, эти работы показали, что в присутствии H_2SO_4 быстрее устанавливается равновесие между ионами окиси и закиси ртути. Таким образом серная кислота уменьшает влияние двух вредных факторов катодной системы — гидролиза Hg_2SO_4 и избытка ионов окиси ртути. Введение ее в нормальный элемент следует признать безусловно полезным.

Но присутствие серной кислоты имеет также и некоторые отрицательные стороны. Кислота влияет на электродвижущую силу нормальных элементов, понижая ее, вследствие чего кислые элементы по своей природе подвержены неустойчивости. Ее концентрация в элементе не остается постоянной, но меняется, во-первых, потому что прохождение тока в элементе в зависимости от его направления вызывает или образование, или распадение $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$, что при достаточно высокой концентрации может вызвать колебания электродвижущей силы элемента, а во-вторых, потому, что реакция между кадмием амальгамы и серной кислотой довольно значительно уменьшает концентрацию и тем самым вызывает повышение электродвижущей силы элемента. Кроме изменения электродвижущей силы элемента, в результате этой реакции выделяется водород, который образует газовую прослойку между амальгамой и кристаллами $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$, что иногда приводит к разрыву электрической цепи элемента.

Образование прослойки было замечено рядом исследователей; так Смит отмечает, что в элементах, электролит которых содержал кислоту в концентрациях, больших чем 0,4 н, через 3 года после приготовления последних на поверхности амальгамы образовался газ, который при легком нагревании элемента исчезал.

Ишибаши (Ishibashi) и Ишизаки (Ishizaki) (7) заметили образование газовой прослойки между амальгамой и кристаллами сернокислого кадмия в элементах с кислотностью электролита в 0,1 н H_2SO_4 .

В эталонной электрической лаборатории ВНИИМ (8) прослойка газа обнаружена в элементе, содержащем 0,3 н H_2SO_4 ; электродвижущая сила этого элемента резко упала через 2½ года. Прослойка обнаружена также в элементах, содержащих 0,1 н H_2SO_4 , приготовленных в Национальной физической лаборатории в 1921 г.

Реакция взаимодействия между металлическим кадмием и свободной серной кислотой будет идти до полного израсходования кислоты, т. е. до того момента, когда „кислый“ элемент превратится в „нейтральный“ и получит свойственную последнему электродвижущую силу.

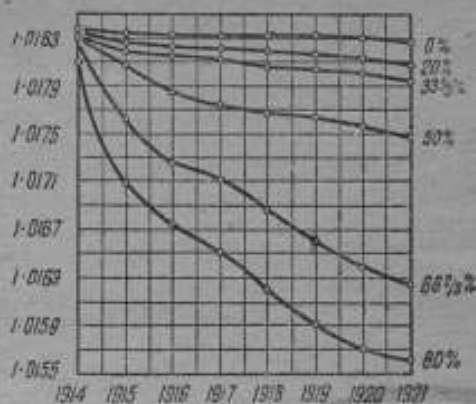


Рис. 1.

Процессы, идущие в нейтральных элементах, в конце концов приводят к понижению их электродвижущей силы.

Эти процессы имеют место также и в кислых элементах, но в последних, кроме того, в силу уменьшения концентрации кислоты, происходит обратный процесс увеличения электродвижущей силы. Если последний будет компенсировать процесс понижения электродвижущей силы, общий как для нейтральных, так и для кислых элементов, то электродвижущая сила будет устойчива. Если же оба процесса не будут компенсировать друг друга, то электродвижущая сила элементов будет изменяться в ту или другую сторону.

Указанные изменения в элементе тем значительнее, чем выше концентрация кислоты, бывшая при зарядке элемента.

Поэтому элементы должны готовиться с добавкой серной кислоты лишь небольшой концентрации.

Гюлетт⁽⁴⁾ приготовил около 30 нормальных элементов с незначительным содержанием в электролите серной кислоты и изучал их в течение 3 лет. За этот период времени ни один из указанных элементов не понизил своей электродвижущей силы. О работах Смита мы говорили выше, в начале статьи.

Восбург исследовал элементы с содержанием от 0,04 до 0,08 n H_2SO_4 . Элементы с концентрацией 0,08 n H_2SO_4 оказались наиболее устойчивыми и дали лишь очень слабое повышение электродвижущей силы. Поэтому наиболее подходящей концентрацией Восбург считает эту концентрацию, что достаточно согласуется с выводами Смита. Дальнейшие же его исследования привели, однако, к заключению, что оптимальной кислотностью электролита следует считать 0,02 n H_2SO_4 .

Ишизак и Ишибаши⁽⁵⁾ изучили элементы с различными концентрациями кислоты в пределах от 0,008 до 0,08 n H_2SO_4 и нашли, что лучшей концентрацией кислоты является 0,05 n . Элементы с такой кислотностью отличаются превосходной устойчивостью.

В 1926—1928 гг. в эталонной электрической лаборатории были приготовлены и изучены 26 элементов с кислотностью в 0,004; 0,008; 0,01; 0,04 и 0,08 n H_2SO_4 , и почти все эти элементы вскоре после зарядки обнаружили постоянную электродвижущую силу и хорошую устойчивость.

Указанные выше результаты приводят к заключению, что полезная добавка в электролит серной кислоты ограничивается концентрацией в пределах от 0,01 до 0,1 n H_2SO_4 . Практическое же применение получили лишь элементы с 0,1 n H_2SO_4 .

Кислые элементы с содержанием 0,1 n H_2SO_4 были предметом особого исследования эталонной электрической лаборатории ВНИИМ, в которой были приготовлены 2 группы элементов по спецификации, принятой эталонной электрической лабораторией⁽¹²⁾ с тем отступлением от нее, что насыщенный раствор сернокислого кадмия, служащий электролитом, был приготовлен растворением кристаллов $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ в 0,1 n H_2SO_4 ¹ а не в воде, как следует по спецификации для международных нейтральных нормальных элементов.

¹ Для получения 0,1 n раствора H_2SO_4 была взята серная кислота фирмы Кальбаум (Zur Analyse).

Кислотность раствора, определенная титрованием навески соды фирмы Кальбаум, в присутствии метил-рот, найдена равной 0,1052 n H_2SO_4 . Растворение кристаллов $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ производилось в течение 24 часов при 20° С при энергичном размешивании раствора стеклянной мешалкой. Плотность полученного насыщенного раствора сернокислого кадмия оказалась равной 1,6168 $г/мл$, а концентрация в нем свободной H_2SO_4 , определенная путем титрования 0,01 n раствором $NaOH$, найдена равной 0,079 n H_2SO_4 . Титрование производилось в присутствии метил-рот при разбавлении насыщенного раствора в 5 раз.

Полученная соль промыта в тигле Гуча тем же раствором серной кислоты до исчезновения реакции на азотную кислоту с раствором дифениламина $(C_6H_5)_2 NH$. После этого соль промыта электролитом. При промывании соли в тигле Гуча особое внимание было обращено на то, чтобы соль все время была покрыта раствором кислоты или электролита во избежание возможного окисления ее кислородом воздуха. Верхний слой соли из тигля удален, так как он мог быть загрязнен пылью. Приготовленная таким образом сернокислая закись ртути до зарядки элементов хранилась покрытая слоем электролита в банках оранжевого стекла. Были получены 2 отдельные порции сернокислой закиси ртути, обозначенные римскими цифрами I и II. Для зарядки первой группы употреблена сернокислая закись ртути I, для зарядки второй группы — сернокислая закись ртути II.

Приготовленные нормальные элементы были помещены в ванну, наполненную трансформаторным маслом.

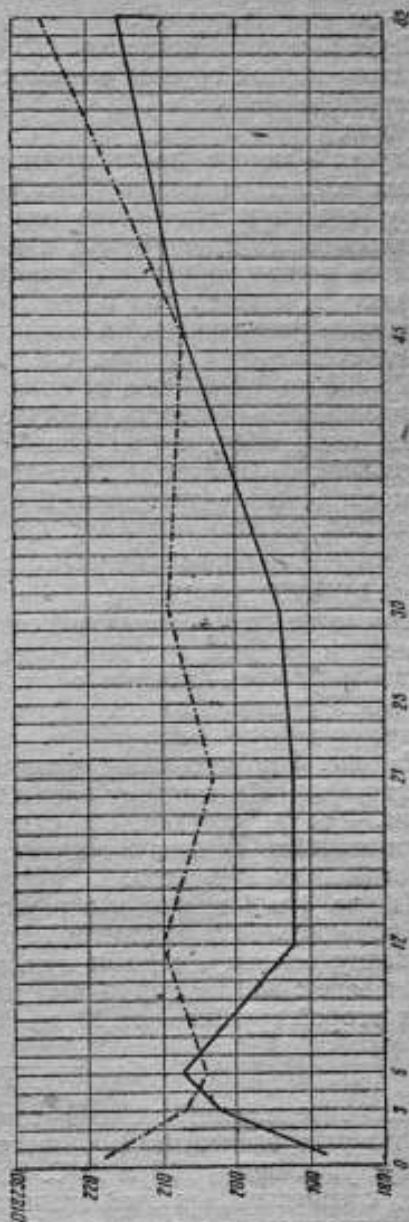


Рис. 2.

Ванна находилась в центральной комнате эталонной электрической лаборатории, где суточное колебание температуры не превышает $0,2^\circ$.

На рис. 2 представлены кривые изменения среднего значения электродвижущей силы каждой группы за промежуток времени в 62 месяца (сплошная линия относится к первой группе, пунктирная — ко второй группе).

Через 2 недели после зарядки среднее значение электродвижущей силы первой группы равнялось $1,018\ 188$ в с отклонениями для отдельных элементов в 4 мкв, а второй — $1,018\ 218$ в с отклонениями до 7 мкв.

Спустя 3 месяца после зарядки, когда электродвижущую силу данных элементов можно было считать установившейся, разность между средними значениями электродвижущей силы обеих групп равнялась всего лишь 5 мкв, и в таком соотношении обе группы остаются несколько месяцев, а затем их средние значения начинают расходиться, и через год после зарядки разность между средними значениями увеличивается и составляет около 20 мкв, главным образом за счет первой группы, среднее значение которой понизилось с $1,018\ 207$ до $1,018\ 190$ в, т. е. на 17 мкв.

В дальнейшем разность между средними значениями электродвижущей силы обеих групп колеблется от 10 до 15 мкв. В среднем эта разница составляет 16 мкв, так что воспроизводимость элементов можно считать достигающей $0,002\%$.

За весь период изучения среднее значение электродвижущей силы элементов первой группы составляет $1,018\ 199 \pm 6 \cdot 10^{-6}$ в, а для второй $1,018\ 209 \pm 5 \cdot 10^{-6}$ в.

Изменение электродвижущей силы за промежуток времени от 3 до 62 месяцев со дня приготовления составляет 14 мкв для первой группы и 19 мкв — для второй, т. е. устойчивость элементов достигает $0,002\%$, при этом обе группы имеют тенденцию повышать электродвижущую силу.

На рис. 3 представлены кривые, аналогичные кривым рис. 2, но относящиеся к каждому элементу первой группы в отдельности; на рис. 4 то же сделано для отдельных элементов второй группы. Пучки линий характеризуют состояние групп в зависимости от состояния отдельных элементов.

Из рис. 3 и 4 видно, что разность между крайними значениями электродвижущей силы отдельных элементов, соответствующих определенному моменту, меньше для первой группы, чем для второй, и составляет: для первой группы от 6 до 27 мкв, в среднем 16 мкв, а для второй группы — от 13 до 36 мкв, в среднем 25 мкв.

Для определения влияния температуры на электродвижущую силу кислых элементов произведены наблюдения при различных температурах между 15 и 25°C . Измерения производились в термостате, специально для этой цели построенном, в котором температура регулировалась с точностью до $0,05^\circ$ стеклянным терморегулятором, наполненным толуолом. Предварительные опыты показали, что для получения определенных значений электродвижущей силы элементы следует выдерживать при каждой температуре не менее

двух суток. Цикл состоял из измерений электродвижущей силы элементов при температурах 20°, 25°, 15° и снова 20°, причем

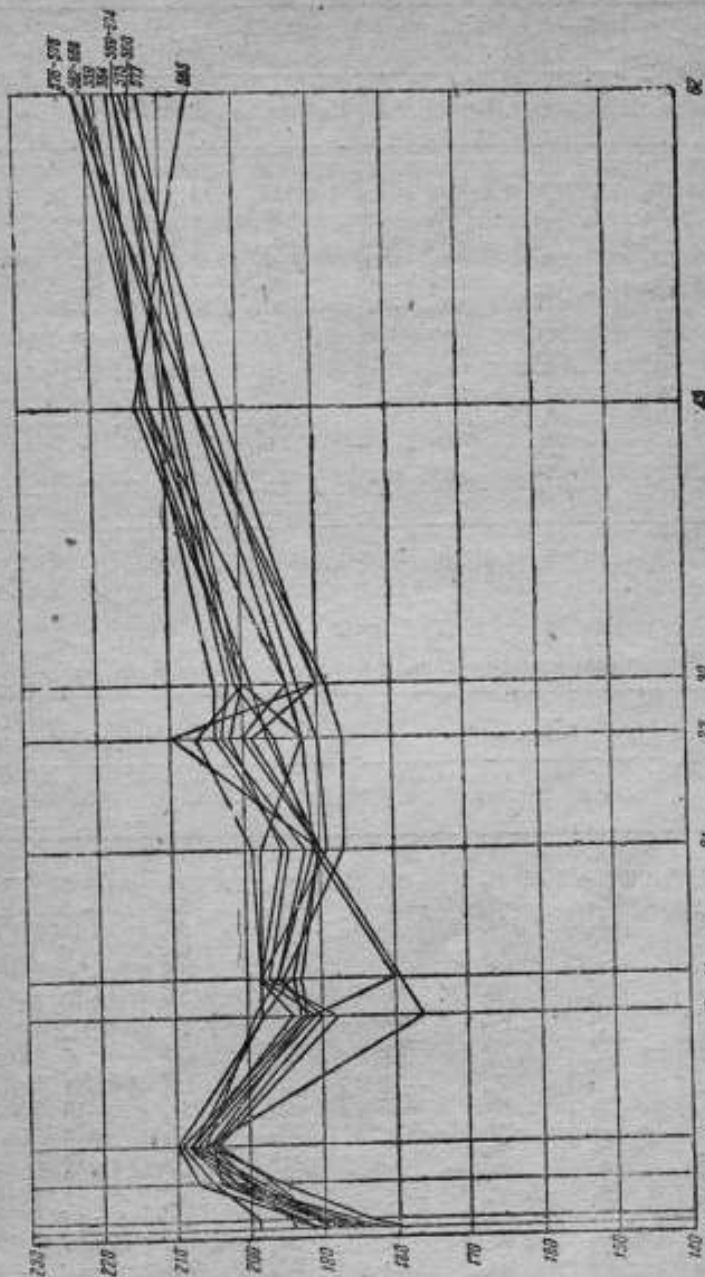


Рис. 3.

для каждой температуры производилось два измерения и бралось среднее.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Электродвижущая сила в международных вольтах

№№ элек- ментов	При 20°C	При 25°C			При 15°C			При 20°C
		Наблюд.	Вычисл.	Δ	Наблюд.	Вычисл.	Δ	
559	1.01823 ₂	1.01787 ₇	1.01800 ₃	-19	1.01838 ₀	1.01838 ₀	-9	1.01821 ₂
560	21 ₀	97 ₂	00 ₁	-29	37 ₈	38 ₂	-4	21 ₀
562	21 ₅	97 ₀	799 ₀	-22	37 ₄	37 ₀	-5	20 ₀
564	21 ₀	98 ₀	800 ₁	-21	37 ₇	38 ₂	-5	21 ₀
565	19 ₀	97 ₂	799 ₂	-20	30 ₀	37 ₀	-5	21 ₄
568	22 ₁	97 ₀	800 ₀	-27	37 ₄	38 ₄	-10	21 ₀
569	22 ₂	97 ₄	800 ₀	-28	37 ₄	38 ₃	-9	20 ₀
573	21 ₄	97 ₂	800 ₀	-25	36 ₄	38 ₁	-17	21 ₂
574	21 ₀	97 ₀	799 ₀	-20	36 ₀	37 ₇	-12	20 ₀
575	20 ₀	97 ₀	799 ₁	-15	37 ₀	37 ₂	-0	20 ₀
576	21 ₀	98 ₀	800 ₀	-12	37 ₀	38 ₁	-3	21 ₀
577	21 ₂	98 ₄	799 ₀	-11	36 ₇	37 ₀	-10	20 ₀
578	21 ₀	97 ₀	799 ₄	-21	37 ₀	37 ₀	-5	20 ₀
579	20 ₃	97 ₀	799 ₀	-20	36 ₈	37 ₁	-3	20 ₄
Сред- нее	1.01821 ₃	1.01797 ₀	1.01799 ₇	-21	1.01837 ₂	1.01837 ₀	-7	1.01820 ₀

Таблица 2

Электродвижущая сила в международных вольтах

№№ элек- ментов	При 20°C	При 25°C			При 15°C			При 20°C
		Наблюд.	Вычисл.	Δ	Наблюд.	Вычисл.	Δ	
582	1.01820 ₁	1.01797 ₃	1.01799 ₀	-26	1.01838 ₀	1.01838 ₀	+5	1.01820 ₀
583	21 ₂	98 ₄	800 ₁	-17	38 ₇	38 ₂	+5	21 ₀
585	20 ₀	98 ₀	798 ₅	-8	37 ₀	36 ₀	+10	19 ₀
587	20 ₅	97 ₀	98 ₄	-8	37 ₁	36 ₀	+6	19 ₀
588	20 ₄	98 ₀	98 ₀	-6	37 ₂	36 ₇	+5	19 ₀
589	21 ₀	98 ₀	99 ₅	-12	38 ₀	37 ₀	+10	20 ₀
590	20 ₇	97 ₀	99 ₅	-17	—	—	—	21 ₁
591	20 ₀	98 ₂	99 ₄	-12	37 ₇	37 ₀	+2	20 ₇
593	21 ₀	98 ₀	99 ₀	-11	35 ₀	37 ₄	-24	20 ₄
594	21 ₀	98 ₀	99 ₀	-4	37 ₀	37 ₀	-1	20 ₀
595	21 ₀	98 ₀	99 ₀	-8	38 ₀	37 ₁	+15	19 ₀
596	21 ₀	98 ₀	99 ₀	-15	38 ₀	37 ₀	+13	20 ₀
597	21 ₀	98 ₁	99 ₀	-17	39 ₀	37 ₀	+19	20 ₀
600	20 ₀	98 ₀	99 ₀	-13	38 ₀	37 ₄	+9	20 ₀
601	20 ₀	98 ₁	98 ₀	-7	38 ₀	36 ₀	+17	19 ₀
603	20 ₀	97 ₇	98 ₇	-10	38 ₀	36 ₀	+12	19 ₀
606	19 ₀	96 ₀	97 ₅	-12	37 ₀	35 ₀	+14	18 ₀
607	20 ₀	97 ₀	99 ₀	-16	38 ₄	37 ₀	+11	20 ₀
Сред- нее	1.01820 ₀	1.01797 ₃	1.01809 ₁	-15	1.01838 ₀	1.01837 ₂	+6	1.01820 ₃

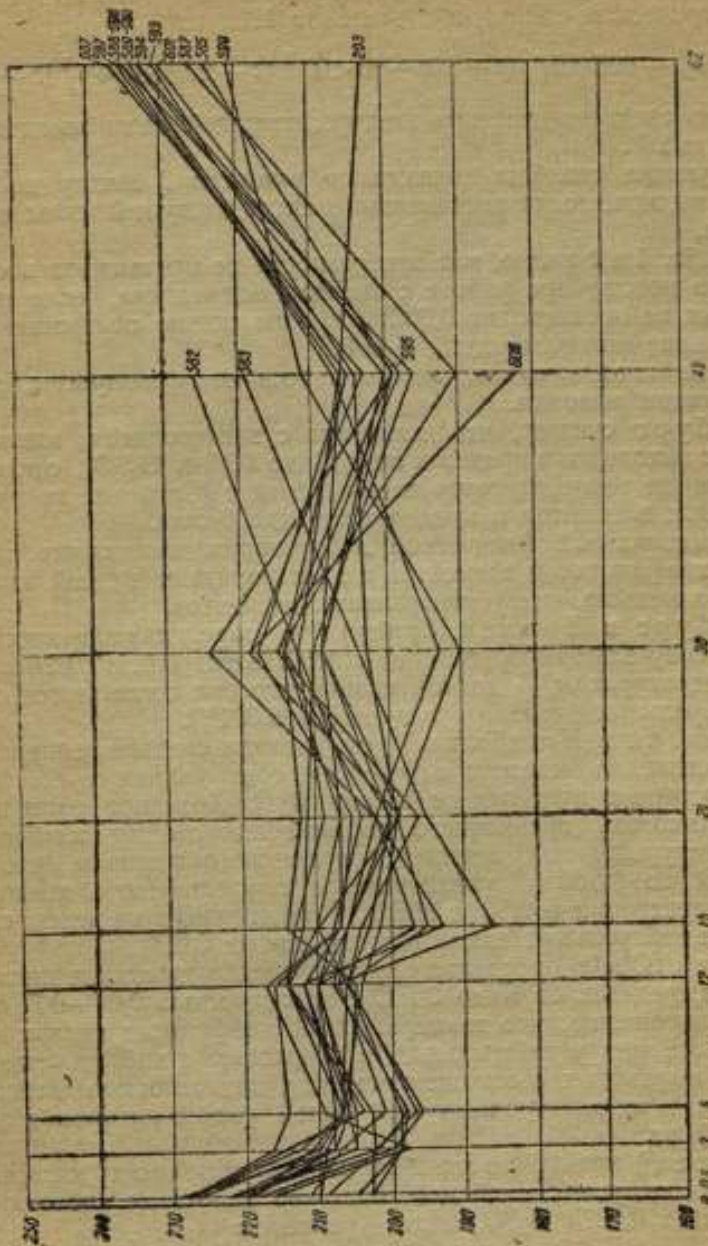


FIG. 4.

В этих таблицах для 25 и 15° рядом с наблюдаемым значением электродвижущей силы приведены ее значения, вычисленные для этих температур по ф-ле для температурного коэффициента нейтральных элементов, принятой Лондонской международной конференцией по электрическим единицам и эталонам 1908 г.:

$$E_t = E_{20} - 406 \cdot 10^{-7} (t - 20) - 95 \cdot 10^{-8} (t - 20)^2 + 10^{-8} (t - 20)^3,$$

исходя из среднего значения электродвижущей силы каждого элемента при 20°.

Следующие столбцы показывают разности Δ между наблюдаемыми и вычисленными значениями электродвижущей силы каждого элемента.

Из табл. 1 и 2 видно, что эти разности не превышают в среднем 20 мкв, а потому при работе с кислыми элементами, если точность измерения не превосходит 0,002%, вполне можно пользоваться указанной выше международной ф-лой.

Другие исследователи, занимающиеся этим вопросом, пришли к следующим выводам.

Восбург считает, что элементы с электролитом, кислотность которого находится в пределах от 0,04 до 0,16 н H_2SO_4 , согласуются в отношении температурного коэффициента с ф-лой для нейтральных нормальных элементов в пределах от 1 до 5 мкв.

В Национальной физической лаборатории нашли, что температурный коэффициент у элементов с электролитами низкой кислотности часто меньше, чем у нейтральных элементов.

Восбург и Епплей (Eppley) (10), определившие электродвижущую силу элементов, содержащих в электролите 0,024 н H_2SO_4 , при температурах от 15 до 40°, нашли, что они согласуются с ф-лой для нейтральных элементов в пределах 0,001%.

Ишизаки и Ишибаши (11) определили средние температурные коэффициенты для элементов с различным содержанием серной кислоты в электролите в пределах от 15 до 30° С. Хотя при этом не удалось установить правильного соотношения между кислотностью и температурным коэффициентом, но все же они нашли, что температурный коэффициент увеличивается с увеличением кислотности. При концентрации в 0,16 н H_2SO_4 в электролите элементы следуют ф-ле для нейтральных элементов в пределах 0,05%.

Обата (Obata) определил температурный коэффициент кислых элементов в пределах от 15 до 30° С с кислотностью 0,08—0,76 н и пришел к заключению, что температурный коэффициент кислых элементов больше, чем у нейтральных, и возрастает с кислотностью.

Для выражения соотношения между кислотностью электролита элементов и их электродвижущей силой рядом авторов даны различные ф-лы.

Обата (9) нашел, что линейное соотношение между кислотностью и электродвижущей силой действительно вплоть до кислотных концентраций в 0,08 н H_2SO_4 и дал уравнение:

$$\Delta E = 1710 \Delta M,$$

где ΔE — изменение электродвижущей силы в микровольтах, ΔM — изменение кислотности в молях на литр.

Восбург⁽⁹⁾ приводит следующее уравнение, которое он считает применимым также и при низких кислотностях, вплоть до 0,008 *n*:

$$y = -855 \cdot 10^{-6} x,$$

где: *y* — отклонение электродвижущей силы кислого элемента от электродвижущей силы нейтрального элемента в вольтах; *x* — кислотность электролита, выраженная в долях нормальной кислотности.

Смит дает другое уравнение, применимое в пределах от 0,005 до 4,0 *n* H₂SO₄:

$$y = -0,00060 x + 0,00005 x^2.$$

Согласно докладу Национальной физической лаборатории Консультативному комитету по электричеству в 1928 г. для выражения изменения электродвижущей силы при низких кислотностях найдено следующее уравнение:

$$y = -615 \cdot 10^{-6} x.$$

Ишизаки и Ишибаши⁽⁷⁾ нашли уравнение:

$$y = -833 \cdot 10^{-6} x,$$

годное в пределах кислотности от 0,04 до 0,98 *n*.

Кислотность электролита в момент зарядки нами кислых элементов равнялась 0,079 *n* H₂SO₄. Подставляя эту величину в различные вышеприведенные ф-лы, мы нашли, что наиболее применимыми являются ф-лы Смита и Национальной физической лаборатории.

Электродвижущая сила изготовляемых нами нейтральных элементов, определенная по серебряному вольтметру, равна⁽¹¹⁾ при 20°C $1,018\ 254 \pm 8 \cdot 10^{-6}$ в. Таким образом электродвижущая сила кислых элементов при той же температуре должна быть равной $(1,018\ 254 - y)$ в. Согласно ф-ле Смита имеем: $1,018\ 254 - 0,000\ 051 = 1,018\ 203$ в; согласно формуле Национальной физической лаборатории имеем: $1,018\ 254 - 0,000\ 049 = 1,018\ 205$ в. Среднее значение электродвижущей силы элементов для обеих групп в действительности составляет 1,018 205 в при 20°C. Сравнивая это последнее значение с вычисленными выше по двум ф-лам, находим, что обе ф-лы пригодны для выражения зависимости изменения электродвижущей силы от концентрации кислоты в электролите элемента.

В первый же год по приготовлении у некоторых кислых элементов было замечено образование газа в анодной ветви между амальгамой и слоем кристаллов, причем вполне определенную газовую прослойку имели 2 элемента первой группы и 6 элементов второй группы. С течением времени это явление захватывало новые элементы, так что через 62 месяца по приготовлении только 15% из их числа находились в нормальном состоянии.

Характер образования прослойки указан на рис. 5—8. Прежде всего замечается появление на поверхности амальгамы отдельных

мелких пузырьков газа (рис. 5), которые затем сливаются в крупные пузырьки (рис. 6), а эти последние, соединяясь, охватывают кольцом поверхность амальгамы. Скопляясь далее, газ образует глубокую кольцевую прослойку между амальгамой и кристаллами (рис. 7 и 8). В некоторых элементах соприкосновение кристаллов с амальгамой происходит на очень незначительной поверхности.¹

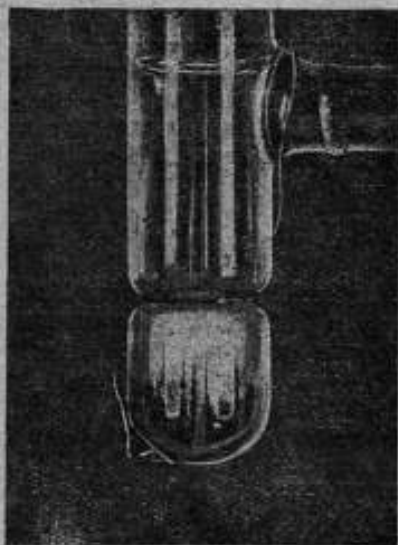


Рис. 5.

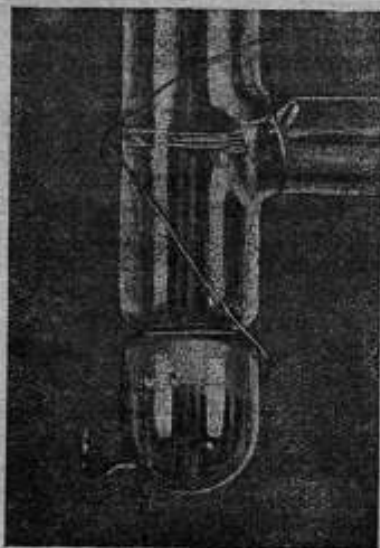
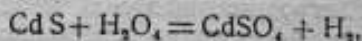


Рис. 6.

Заметить влияние прослойки как на электродвижущую силу элементов, так и на их сопротивление не удалось. Например, элементы первой группы, имевшие прослойки уже через 12 месяцев по приготовлении, обладали электродвижущей силой, которая в течение 60 месяцев оставалась постоянной в пределах 0,001%.

Величина сопротивления элементов и размер прослойки в зависимости между собой также не находятся.

В предположении, что газовая прослойка состоит из водорода, который получается в результате взаимодействия между металлическим кадмием амальгамы и серной кислотой по реакции:



есть основание ожидать уменьшения с течением времени количества свободной серной кислоты в электролите элемента. Для проверки этого предположения были вскрыты несколько элементов, как имеющих значительную прослойку, так и без нее, и была определена кислотность их электролита путем титрования 0,01 *n* раствором едкого натра в присутствии метил-рот; точность определения составляла около 0,1%. Некоторые элементы были вскрыты через 45 месяцев по приготовлении, а некоторые — через 62 месяца.

¹ Подобное явление отмечено А. К. Колосовым (элемент № 96, приготовленный в 1925 г., с содержанием 0,3 л H_2SO_4 и 4 элемента, приготовленные в Национальной физической лаборатории в 1921 г., с содержанием 0,1 л H_2SO_4) (7).

Результаты анализа приведены в табл. 3; в первом столбце помещены номера вскрытых элементов, во втором — состояние прослойки и в следующих столбцах — результаты определения кислотности электролита.

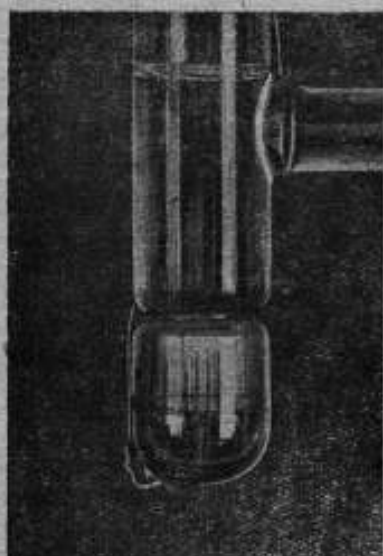


Рис. 7.

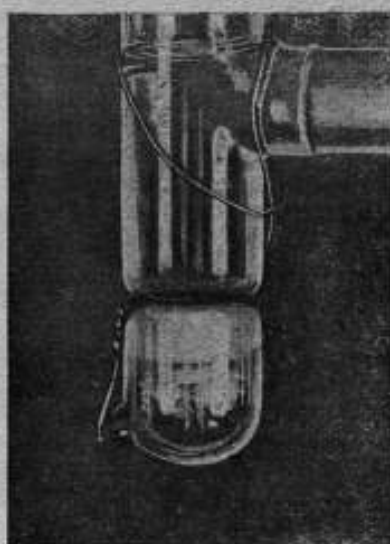


Рис. 8.

Таблица 3

№№ элементов	Число месяцев, по истечении которых замечено образование газовой прослойки	Концентрация свободной H_2SO_4 в электролите, выраженная в долях нормальной		
		В момент изготовления элемента	Через 45 месяцев по изготовлении	Через 62 месяца по изготовлении
565	12	0,079	—	0,071
573	20	0,079	0,073	—
574	19	0,079	—	0,072
579	41	0,079	0,074	—
597	(прослойки нет)	0,079	0,079	—
581	(пузырьки газа)	0,079	—	0,070
583	19	0,079	0,073	—
589	(прослойки нет)	0,079	—	0,071
599	(пузырьки газа)	0,079	—	0,075
600	12	0,079	0,076	—
603	(пузырьки газа)	0,079	—	0,074
606	12	0,079	—	0,075
607	(прослойки нет)	0,079	—	0,074

Среди элементов, вскрытых через 45 месяцев, элемент № 597 по внешнему виду находился в нормальном состоянии. Кислотность

его электролита по вскрытию оказалась равной $0,079 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$, т. е. такой же, как и в момент зарядки. Это дает основание предположить, что кислота в этом элементе не израсходовалась, и элемент действительно остался в нормальном состоянии. Остальные 4 элемента, вскрытые в то же время, показали заметное изменение кислотности, в среднем на 6% .

Среди элементов, вскрытых через 62 месяца по приготовлении, элементы № 607 и 589 не имели ни прослойки, ни отдельных пузырьков газа на поверхности амальгамы. Кислотность их электролита по вскрытию оказалась равной $0,074 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$ для № 607 и $0,071 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$ для № 589. Так как кислота, несомненно, израсходована, то освободившийся водород не скопился в одном месте, как у других элементов, а распределился равномерно в оболочке элемента. Элементы № 565 и 606 имеют различную кислотность электролита № 565— $0,071 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$, № 606— $0,075 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$, хотя прослойка у обоих обнаружилась одновременно через 12 месяцев. У элементов № 581, 599 и 603 наблюдаются лишь отдельные пузырьки газа, но кислотность их электролита различна и колеблется от $0,070$ н до $0,075 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$. Изменение кислотности у элементов, вскрытых через 62 месяца по изготовлении, составляет в среднем около $7,6\%$. По всей видимости образование прослойки и изменение кислотности идет в каждом элементе индивидуально. *

Вследствие уменьшения кислотности электролита произошло повышение электродвижущей силы элементов в первой группе на $0,0007\%$ через 45 месяцев и на $0,0013\%$ —через 62 месяца, а во второй—на $0,002\%$ через 62 месяца.

На основании полученных нами опытных данных можно прийти к следующим выводам:

1. Нормальные элементы, содержащие в электролите $0,1 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$, обладают воспроизводимостью и постоянством своей электродвижущей силы до $0,002\%$.

2. Для приведения электродвижущей силы этих элементов к 20°C в пределах температур от 15° до 25°C можно пользоваться формулой, принятой для нейтральных элементов:

$$E_t = E_{20} - 406 \cdot 10^{-7} (t - 20) - 95 \cdot 10^{-8} (t - 20)^2 + 10^{-8} (t - 20)^3.$$

При этом погрешность в значении электродвижущей силы не превышает $\pm 0,00002 \%$.

3. Характер изменения электродвижущей силы с течением времени у нейтральных и „кислых“ элементов обычно различен: у нейтральных элементов электродвижущая сила понижается, у кислых же она повышается.

Процессы, вызывающие понижение электродвижущей силы нейтральных элементов, происходят также и в „кислых“ элементах, но в последних происходят еще процессы, вызывающие повышение электродвижущей силы, а именно те, которые вызывают понижение кислотности электролита. Равнодействующая этих процессов не только предохраняет электродвижущую силу „кислых“ элементов от падения, но даже вызывает небольшое ее повышение.

4. Процессы, вызывающие уменьшение кислотности электролита, а также образование газовой прослойки, протекают в каждом эле-

менте индивидуально. В среднем уменьшение кислотности составляет около 1,5% в год.

Величина газовой прослойки не оказывала влияния ни на электродвижущую силу элемента, ни на его сопротивление.

5. Образование газовой прослойки является большим недостатком „кислых“ элементов. Возможно, что при более слабой концентрации H_2SO_4 это явление не будет возникать, а потому оптимальной концентрацией кислоты следует считать ту концентрацию, при которой достигаются воспроизводимость и устойчивость элементов, свойственные элементам, содержащим 0,1 л H_2SO_4 , и в то же время не образуется газовая прослойка.

6. Нормальные элементы, содержащие в электролите 0,1 л H_2SO_4 , не могут быть рекомендованы как эталонные элементы, но удовлетворяют вполне всем требованиям, предъявляемым к нормальным элементам 1-го класса.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. E. Smith. Electrical measurement systems. Dictionary of Applied Physics, v. 11, 1922.
2. A. Foehringer. Rapport sur la préparation et examen des éléments étalons Weston, destinés au Bureau International. Procès-Verbaux des séances de 1931.
3. H. V. Steinwehr. Ueber den Einfluss des Säurezusatzes auf die inneren Vorgänge im internationalen Weston Element und die Methoden der Nachprüfung der zeitlichen Konstanz seiner EMK. Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1931, № 10.
4. G. A. Hulett. Equilibrium in Standard Cells. Phys. Rev., v. 26, 1908.
5. F. A. Wolff and C. E. Waters. The electrode equilibrium of the Standard Cell. Bull. Bureau of Standards, v. 4, № 1, 1907.
6. W. C. Vorseburgh. The electrode Equilibrium in the Weston Standard Cell. Journ. of Amer. Chem. Soc., v. 47, 1927.
7. V. Ichibashi and F. Ichizaki. Further studies on the acid standard Cells. Researches of the Electrotechnical Laboratory, № 318, 1931, Tokyo.
8. А. К. Колосов. Международный нормальный элемент Вестона. Временник Гл. Палаты мер и весов, выпуск 3-(15), 1929.
9. W. C. Vorseburgh. Conditions affecting the Reproducibility and Constancy of Weston Standard Cells. Journ. Amer. Chem. Soc., v. 47, № 5, 1925.
10. W. C. Vorseburgh and N. Eppley. The Effect of Various Preparation of Mercurous Sulfate on the Electromotive Force and Hysteresis of Weston Standard Cells. Journ. Amer. Chem. Soc., v. 46, № 1, 1924.
11. А. К. Колосов. Определение эдс международного нормального элемента посредством серебряного вольтметра. Изд. ВИМС, № 127, 1933.
12. А. К. Колосов. Спецификации для изготовления нормальных элементов Вестона. Изд. Гл. Палаты мер и весов, № 60, 1928.
13. F. E. Smith. The normal Weston Cadmium Cell. Nat. Phys. Labor. Collected Researches, 1908.
14. G. A. Hulett. Cathode Equilibrium in the Weston Standard Cell. Phys. Rev., v. 30, 1910.
15. G. A. Hulett. Quecksilbersulfat und die Normalelemente. Zeitschr. f. Phys. Chem., 49, 1914.
16. G. A. Hulett. Mercurous sulfate and the standard Cells. Phys. Rev., v. 22, 1906.
17. M. Eppley. Standard Electrical Cells. Journ. Frankl. Inst., v. 201, № 1, 1926.

Résumé

Dans la première partie de cet article on examine les procès électrochimiques, qui ont lieu dans un élément normal et l'influence produite sur ces procès par la présence de l'acide sulfurique libre dans l'électrolyte. On cite les résultats de l'étude des systèmes cathodi-

ques d'un élément normal, faite par plusieurs auteurs (G. A. Hulett, F. E. Smith, F. A. Wolff et C. E. Waters), qui ont déterminé que la source des grandes variations de la valeur de la force électromotrice d'un élément normal est l'hydrolyse du sulfate peroxyde mercureux et le déséquilibre entre les ions de l'oxyde et ceux du peroxyde mercureux, et que la présence de l'acide sulfurique libre diminue l'hydrolyse du sulfate peroxyde mercureux et contribue au rétablissement de l'équilibre entre les ions de l'oxyde et ceux du peroxyde.

Ces recherches ont amené la préparation des soi-disant éléments „acides“, qui contiennent dans l'électrolyte l'acide sulfurique libre de différentes concentrations. Dans la pratique on emploie les éléments avec $0,1 n H_2SO_4$.

Dans la seconde partie on expose les résultats de l'examen des éléments avec $0,1 n H_2SO_4$, préparés dans le Laboratoire des Etalons électriques de l'Institut de Métrologie de l'URSS, sous le rapport de leur reproductibilité et leur stabilité ainsi que le coefficient de température dans les limites des températures de 15 à 25° C.

L'auteur décrit le phénomène de la formation de la couche de gaz dans la branche anodique des éléments étudiés. Pour déterminer les variations de l'acidité de l'électrolyte, on avait ouvert plusieurs éléments et déterminé l'acidité de leur électrolyte.

Les recherches de l'auteur l'ont amené à faire les conclusions suivantes:

1. Les éléments normaux, qui contiennent dans l'électrolyte $0,1 n H_2SO_4$, manifestent une reproductibilité et une stabilité de leur force électromotrice jusqu'à $0,002\%$.

2. Pour ramener la force électromotrice de ces éléments à 20°C on peut se servir dans les limites de 15 à 25°C de la formule généralement adoptée pour les éléments normaux neutres, sans introduire une erreur qui dépasserait $\pm 0,00002$ volts.

3. Les procès qui déterminent une réduction de l'acidité d'un élément provoquent quelquefois la formation d'une couche de gaz dans la branche anodique des éléments. La réduction de l'acidité et la formation d'une couche a pour chaque élément un caractère individuel. En moyenne la réduction de l'acidité est de $1,5\%$ par an, environ.

4. La formation d'une couche de gaz est un grand défaut des éléments acides, qui fait éviter leur emploi en qualité d'éléments-étalons.

ПОТЕНЦИОМЕТРЫ СИСТЕМЫ РАПСА И МЕТОДЫ ИХ ПОВЕРКИ

А. А. Павлова

1. Устройство потенциометра системы Рапса. Схема потенциометра системы Рапса представлена на рис. 1.

Полное сопротивление потенциометра находится между зажимами *ВВ* (обозначение на приборах, изготовляемых заводом „Эталон“) и состоит из следующих сопротивлений: а) катушки в 18 315 *ом*; десяти катушек по 1 *ом* (декада $\times 6$), б) катушки в 10 180 *ом*; в) десяти катушек по 10 *ом* (декада $\times 10$), причем одна из них при помощи двойного рычага K_2 шунтируется декадой (декада $\times 1$), состоящей из девяти катушек по 10 *ом*; г) десяти катушек по 0,1 *ом* (декада $\times 0,1$); д) одиннадцати катушек по 1000 *ом* (декада $\times 1000$), причем одна из них при помощи рычага K_1 шунтируется декадой (декада $\times 100$), состоящей из девяти катушек по 1000 *ом*. Полное сопротивление потенциометра равно 39 505 *ом*. Зажимы *НБ* служат для присоединения нормального элемента.

Как видно из рис. 1, нормальный элемент присоединен к точкам основной цепи потенциометра, между которыми включено сопротивление в 10 180 *ом* и последовательно с ним сопротивления в 1 *ом*, в числе, соответствующем номеру контакта, на котором стоит контактная пластина K_6 .

Общее сопротивление в омах, на которое замкнут нормальный элемент, численно должно быть всегда в 10 000 раз больше значения электродвижущей силы нормального элемента в вольтах, в соответствии с чем устанавливается пластина K_6 . Например, если электродвижущая сила E_N нормального элемента при данной температуре равна 1,0183 *в*, то контактная пластина K_6 должна быть поставлена на контакт *Э*, благодаря чему сопротивление между *с* и *д* становится равным 10 183 *ом*. Из сказанного следует, что сила тока в основной цепи потенциометра равна 0,0001 *а*.

Ввиду того, что полное сопротивление потенциометра равно 39 505 *ом*, напряжение аккумуляторной батареи, питающей потенциометр, должно быть не менее 3,95 *в*. Так как рабочее напряжение двух последовательно соединенных свинцовых аккумуляторов может быть менее 3,95 *в*, то удобнее пользоваться батареей из 3 аккумуляторов. В этом случае последовательно с батареей должно быть включено регулировочное сопротивление порядка 20 000 *ом*. С целью обеспечить возможность работы с батареей из двух аккумуляторов, завод „Эталон“ по предложению лаборатории постоянного тока с 1935 г. заменил катушку в 18 315 катушкой в 16 810 *ом*, так что полное сопротивление потенциометра стало равным 38 000 *ом*. В этом случае для регулировки тока в цепь потенциометра включается реостат с переменным сопротивлением от 0 до 4000 *ом*.

Зажимы X служат для присоединения измеряемой разности потенциалов. Сопротивление между этими зажимами изменяется

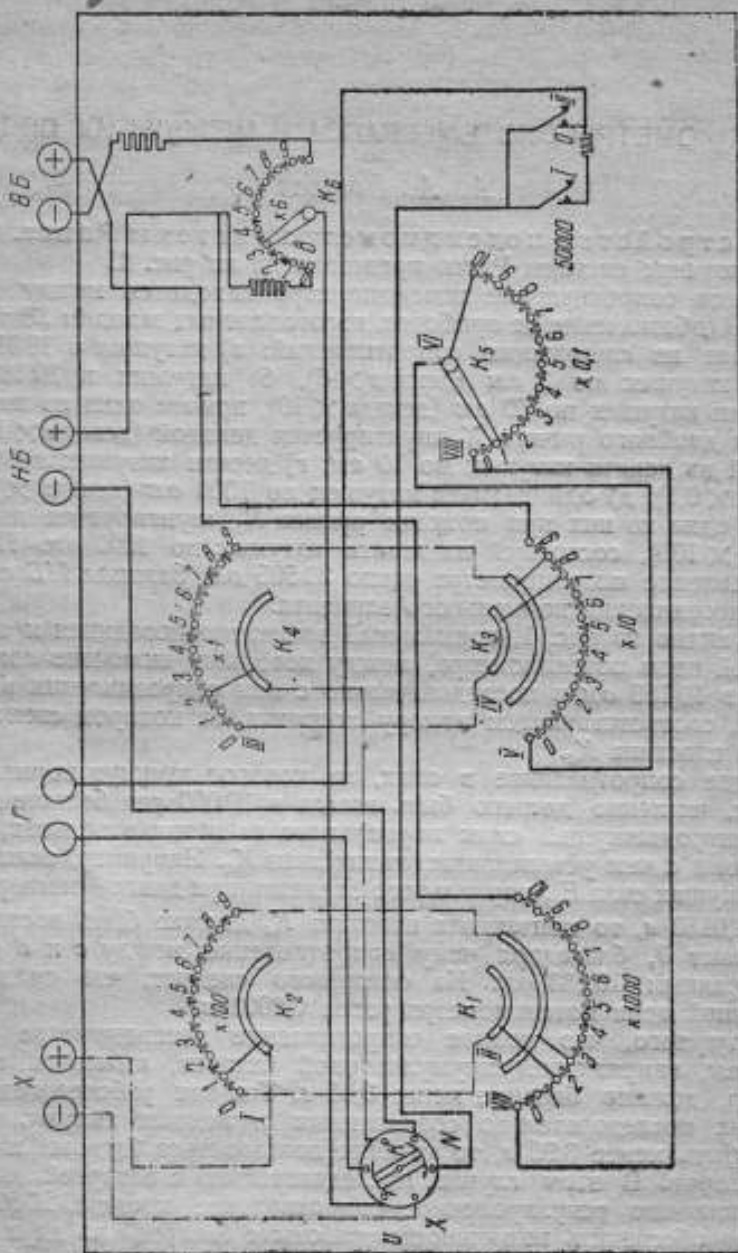


Рис. 1.

передвижением рычагов K_1 , K_2 , K_3 , K_4 и K_5 . Переключатель K служит для включения гальванометра, присоединяемого к зажимам Γ , в цепь нормального элемента или в цепь измеряемой разности по-

тенциалов. Кнопки *I* и *II* служат для замыкания цепи гальванометра, причем при замыкании кнопки *II* в цепь гальванометра вводится защитное сопротивление 50 000 ом.

По катушкам декады $\times 1000$, $\times 10$ и $\times 0,1$ идет потенциометрический ток в 0,0001 а, в декады $\times 100$ и $\times 1$ ответвляется 0,1 потенциометрического тока, т. е. 0,00001 а. Таким образом падение напряжения на одну катушку составляет: для декады $\times 1000$ — 0,1 в, для декады $\times 100$ — 0,01 в, для декады $\times 10$ — 0,001 в, для декады $\times 1$ — 0,0001 в и для декады 0,1 — 0,00001 в.

Для прочтения показания потенциометра в вольтах надо номер контакта, на котором стоит рычаг данной декады, умножить на обозначение этой декады, и разделить на 10 000 и полученные таким образом показания отдельных декад сложить. Максимальное показание потенциометра равно 1,1 в.

2. Точность потенциометра системы Рапса. Точность измерения на потенциометре системы Рапса определяется его конструктивными особенностями.

Из общей ф-лы для потенциометров:

$$E_x = E_N \frac{R_x}{R_N} = I R_x \quad (1)$$

следует, что погрешность измерения разности потенциалов зависит от погрешности потенциометрического тока *I* и сопротивления R_x , соответствующего измеряемой разности потенциалов E_x .

Из равенства (1) следует, что при достаточно малых приращениях:

$$\frac{\Delta E_x}{E_x} = \frac{\Delta E_N}{E_N} + \frac{\Delta R_x}{R_x} - \frac{\Delta R_N}{R_N} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta R_x}{R_x} \quad (2)$$

Последние равенства выражают связь между относительными погрешностями величин, входящих в равенство (1).

Конструкция потенциометра системы Рапса такова, что сопротивление R_N может быть установлено до 1 ом, соответственно ступеням декады 6, следовательно значение электродвижущей силы нормального элемента должно быть округлено до 0,0001 в. При этом наибольшая возможная погрешность значения E_N будет равна $5 \cdot 10^{-5}$ в или 0,005%.

Если предположить, что все сопротивления подогнаны совершенно точно или их поправки определены с надлежащей точностью, т. е.

$$\Delta R_x = \Delta R_N = 0,$$

то из равенства (2) следует:

$$\frac{\Delta E_x}{E_x} = \frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta E_N}{E_N} = 0,005\% \quad (3)$$

Это равенство выражает наилучшие условия для точности измерения величины E_x .

Далее, сила тока в основной цепи потенциометра в процессе работы должна сохраняться постоянной, между тем из рис. 1 легко видеть, что при передвижении рычага K_2 декады $\times 0,1$ сопротивление основной цепи потенциометра изменяется, что влечет за собой изменение основного потенциометрического тока I . При положении рычага K_2 на контакте 0 сопротивление декады $\times 0,1$ исключается из сопротивления основной цепи потенциометра, а при положении его на контакте 10 оно целиком вводится в основную цепь. Следовательно в зависимости от положения рычага K_2 полное сопротивление потенциометра изменяется, и это изменение может достигнуть 1 ом, что составляет 0,0025% полного сопротивления и соответствует такому же процентному изменению потенциометрического тока. Таким образом, если учитывать влияние декады $\times 0,1$, в измерения величины E_x вносится еще погрешность, которая в неблагоприятном случае может достигнуть 0,0025%, что вместе с предыдущей погрешностью составит наибольшую возможную погрешность 0,0075%.

Если сопротивление катушек декад $\times 1000$ и $\times 10$ недостаточно точно, то в значение силы тока I , а следовательно в результаты измерения E_x , вносится еще некоторая погрешность, которая при хорошей подгонке может быть и ничтожной.

Из рис. 1 видно, что если между действительными значениями сопротивлений отдельных катушек декад $\times 1000$ и $\times 10$ существует некоторая разница, то передвижение рычагов K_1 и K_2 вносит небольшие изменения в величину полного сопротивления потенциометра, что влечет за собой соответствующее изменение потенциометрического тока. Предположим, что сопротивления катушек декады $\times 1000$ подогнаны до 0,01%, как это имеет место у потенциометров завода „Эталон“. Общее сопротивление декад $\times 1000$ и $\times 100$ должно быть:

$$R = 10\,000 + \frac{1}{\frac{1}{9000} + \frac{1}{1000}} \text{ ом.} \quad (4)$$

При указанной точности подгонки член $\frac{1}{1000}$, при передвижении рычага K_1 с одной катушки на другую, может изменяться в пределах от $\frac{1}{1000,1}$ до $\frac{1}{999,9}$, следовательно равенство (4) может иметь значения от 10 900,08 до 10 899,92 ом. Это может дать изменение сопротивления основной цепи потенциометра лишь на 0,0004% и следовательно такое же процентное изменение основного потенциометрического тока, что представляет собой ничтожную величину. Влияние процентной точности подгонки катушек декады $\times 10$, как легко убедиться, значительно меньше.

С указанной выше точностью могут быть измерены, конечно, лишь разности потенциалов не менее 0,1 в, так как показания потенциометра ограничены нижним пределом в 0,00001 в. Для меньших разностей потенциалов точность измерения ограничена точностью

отсчета, так, например, при измерении в 0,001 в точность отсчета составляет уже 1%.

В действительности сопротивления потенциометра подогнаны не вполне точно, поэтому, прежде чем им пользоваться, необходимо подвергнуть его поверке, в целях определения поправок к его показаниям. При этом точность определения этих поправок должна быть такова, чтобы обеспечить измерениям наивысшую точность, возможную по условиям его конструкции. Согласно критерию ничтожных погрешностей,¹ наибольшая возможная погрешность определения поправок не должна превышать 0,3 наибольшей возможной погрешности измерения. Как мы видели при измерении разности потенциалов E_x , не меньшей 0,1 в, наибольшая возможная погрешность составляет 0,0075%, следовательно поправки должны быть определены с погрешностью, не превышающей $0,0075 \times 0,3 = 0,00225\%$. При измерении величины E_x , меньшей 0,1 в, точность определения поправок устанавливается в зависимости от точности отсчета.

Поверку потенциометра можно производить двумя методами: 1) путем определения действительного значения произведения $I \cdot R_x$, т. е. действительного показания потенциометра в вольтах, и 2) путем определения в отдельности действительного значения потенциометрического тока I и действительного значения сопротивления R_x . В этом случае действительное показание потенциометра равняется произведению I на R_x .

3. Первый метод поверки потенциометра системы Рапса. При поверке потенциометра первым способом сравниваются между собой показания испытуемого и образцового потенциометров. Для этого в испытуемом потенциометре устанавливается, при помощи нормального элемента, надлежащий потенциометрический ток, и разность потенциалов на его зажимах X , соответствующая данному его показанию, измеряется образцовым потенциометром. Если разность потенциалов на зажимах X настолько мала, что измерить ее на образцовом потенциометре с желаемой точностью нельзя, то составляется вспомогательная цепь, состоящая из двух соединенных последовательно образцовых катушек сопротивления, аккумуляторной батареи и регулировочного сопротивления. При этом сопротивления образцовых катушек подбираются так, чтобы их отношение равнялось 10, 100 и т. д., в зависимости от желаемой точности измерения. Потенциальные зажимы меньшей образцовой катушки присоединяются к зажимам X испытуемого потенциометра, а потенциальные зажимы большей катушки присоединяются к образцовому потенциометру.

Сила тока I_1 в цепи образцовых катушек регулируется так, чтобы разность потенциалов на зажимах меньшей образцовой катушки уравновешивала разность потенциалов на зажимах X испытуемого потенциометра, соответствующую его показанию. Разность потенциалов на зажимах большей образцовой катушки измеряется образцовым потенциометром.

Мы имеем:

$$I_1 \cdot R = E_x; \quad I_1 \cdot R' = E'_x,$$

¹ См. М. Ф. Маликов, Точные измерения, стр. 55.

откуда:

$$E_x = \frac{R}{R'} \cdot E'_x,$$

где E_x — показание испытуемого потенциометра, E'_x — образцового потенциометра, R — сопротивление меньшей образцовой катушки, R' — сопротивление большей катушки.

Практически далее стократного отношения величин образцовых катушек итти не следует вследствие уменьшения чувствительности установки.

При поверке потенциометров в ВНИИМ этим методом его показания сравниваются с показаниями потенциометра типа Фейсснера фирмы Вольф с нижним пределом отсчета в 0,000 01 в. Практически это достаточно для определения действительных показаний декад $\times 1000$ и $\times 100$, так как 0,000 01 в, представляя собой предельный отсчет потенциометра, составляет от 0,01 до 0,001% его показания.

Для определения действительных показаний декад $\times 10$, $\times 1$ и $\times 0,1$ берутся образцовые катушки в 10 и 1000 ом. Это дает возможность получить действительные значения до 0,000 000 1 в, причем последний десятичный знак отсчета является ориентировочным.

Таким образом точность поверки потенциометра первым методом равна $\pm 0,000 01$ в, т. е. составляет от 0,001 до 0,01% для декад $\times 1000$ и $\times 100$ и $\pm 0,000 001$ в, т. е. от 0,01 до 0,1% для декад $\times 10$, $\times 1$ и $\times 0,1$.

4. Второй метод поверки потенциометра системы Рапса. Этот метод поверки потенциометра состоит из двух операций: 1) определения действительного значения силы потенциометрического тока I и 2) определения действительного значения сопротивлений R_x , соответствующих данному показанию потенциометра. Обе операции сводятся к измерению сопротивлений испытуемого потенциометра при помощи образцового потенциометра.

Для определения тока I находим действительное значение сопротивления R_N . Для этого измеряется сопротивление между точкой „+“ зажимов НБ и контактной пластиной K_6 при положении этой пластины на 0, 1, 2, и т. д. до 10. Действительное значение силы тока I вычисляется по ф-ле:

$$I = \frac{E_N}{R_N},$$

где E_N — значение электропроводящей силы нормального элемента, соответствующее выставленному на приборе сопротивлению, а R_N — найденное действительное значение этого сопротивления.

При измерении сопротивления R_N производится сравнение его с образцовой катушкой сопротивления в 10 000 ом, причем может быть достигнута точность в $\pm 0,1$ ом, т. е. 0,001%; с такой же точностью определяется и значение силы потенциометрического тока I .

Сопротивление R_x состоит из: а) сопротивлений декадных катушек, соответствующих данному показанию потенциометра, б) сопротивлений внутренних соединительных проводов, обозначенных на

схеме через I—II; III—IV; V—VI; VII—VIII, в) сопротивлений рычагов K_2 , K_4 и K_6 , г) сопротивлений левых щеток рычагов K_1 и K_3 и д) переходных сопротивлений контактов рычагов.

Для определения действительного значения сопротивления R_x , соответствующего отсчету по данной декаде, измеряется сопротивление между контактными пластинами K_2 и K_4 при различных положениях рычага этой декады и при положении всех остальных рычагов на 0, при этом контактные поверхности правых щеток рычагов K_1 и K_3 должны быть изолированы (между щеткой и контактом прокладывается бумага).

Сопротивления R_x , соответствующие отсчетам по декадам $\times 1000$ и $\times 100$, сравниваются с образцовой катушкой в 1000 ом; сопротивления, соответствующие отсчетам по декадам $\times 10$ и $\times 1$, — с образцовой катушкой в 10 ом, и сопротивления, соответствующие отсчетам по декаде $\times 0,1$ — с образцовой катушкой в 1 ом. При этом действительное значение R_x может быть определено для декад $\times 1000$ и $\times 100$ с точностью до 0,1 ом, для декад $\times 10$ и $\times 1$ — с точностью до 0,001 ом и для декады $\times 0,1$ — с точностью до 0,0001 ом.

Действительное значение показания потенциометра E_x получается путем умножения сопротивления R_x на действительное значение протекающего через него тока I

$$E_x = I \cdot R_x \quad (5)$$

с наибольшей возможной относительной погрешностью, равной:

$$\frac{\mu'_e}{E_x} = \sqrt{\left(\frac{\mu'_I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\mu'_R}{R_x}\right)^2}, \quad (6)$$

где $\frac{\mu'_I}{I}$ и $\frac{\mu'_R}{R_x}$ — наибольшие возможные относительные погрешности определения I и R_x .

Подставляя в ф-лу (6) указанные выше значения наибольших возможных погрешностей определения I и R_x , мы найдем, что точность определения действительного значения величины E_x составляет для декад $\times 1000$, $\times 100$, $\times 10$ и $\times 1$ от 0,0014 до 0,01% и для декады $\times 0,1$ — от 0,01 до 0,1%.

Определив указанным способом действительное значение сопротивления R_x , соответствующее показаниям всех декад потенциометра, следует определить сопротивление, соответствующее нулевому показанию потенциометра при положении всех декадных рычагов на 0. Умножив найденное значение этого сопротивления на значение силы тока I , получим действительное значение в вольтах нулевого показания потенциометра.

Обычно нулевое показание бывает настолько мало, что его не приходится принимать во внимание. В противном случае необходимо из действительного показания потенциометра вычесть значение нулевого показания, умноженное на $(n-1)$, где n — число декад, по которым в каждом данном случае производится отсчет.

В табл. 1, 2 и 3 приведены для примера результаты проверки двумя вышеуказанными методами декады $\times 1000$ потенциометра системы Рапса № 430 завода „Эталон“.

Сопротивление при положении всех рычагов на 0 равно 0,014 ом, откуда действительное значение нулевого показания равно:

$$0,014 \cdot 0,000\ 0999\ 9 = 0,000\ 001\ 4 \text{ в.} \quad (7)$$

Первый метод требует более сложной схемы, чем второй метод, но выявляет все дефекты монтажной схемы потенциометра, так как в процессе испытания работают все его элементы.

Таблица 1

Результаты поверки первым методом

Отсчеты по декаде $\times 1000$	Показания в вольтах	Показания образцового потенциометра	Действительные значения показаний в вольтах	Поправки в вольтах
1	0,1	1000,0	0,100 00	0
2	0,2	2000,2	0,200 02	+0,000 02
3	0,3	3000,0	0,300 00	0
4	0,4	4000,1	0,400 0	0
5	0,5	5000,1	0,500 01	+0,000 01
6	0,6	6000,0	0,600 00	0
7	0,7	6999,9	0,699 99	-0,000 01
8	0,8	7999,9	0,799 99	-0,000 01
9	0,9	8999,9	0,899 99	-0,000 01
10	1,0	9999,8	0,999 98	-0,000 02

Таблица 2

Результаты поверки вторым методом

Определение силы потенциометрического тока

Отсчеты по декаде 6	Сопротивление в омах	Сила потенциометрического тока в амперах
0	10 181,0	0,000 099 990
1	10 182,0	990
2	10 183,0	990
3	10 184,5	985
4	10 185,6	994
5	10 186,0	990
6	10 187,0	990
7	10 188,0	990
8	10 189,0	990
9	10 190,0	990
10	10 191,5	985
Среднее . . .		0,000 099 990

Таблица 3
 Результаты поверки вторым методом
 Определение сопротивлений

Отсчеты по декаде $\times 1000$	Действительные значения сопротивления R_x в омах	Действительные значения показаний в вольтах	Поправки в вольтах
1	1000,1	0,100 00	0
2	2000,4	0,200 02	+0,000 02
3	3000,4	0,300 01	+0,000 01
4	4000,5	0,400 01	+0,000 01
5	5000,5	0,500 00	0
6	6000,6	0,600 00	0
7	7000,6	0,699 99	-0,000 01
8	8000,6	0,799 98	-0,000 02
9	9000,6	0,899 97	-0,000 03
10	10000,7	0,899 97	-0,000 03

При втором методе измеряются сопротивления потенциометра с большой точностью, но монтажная схема при этом не проверяется, так что приходится дополнительно исследовать исправность переключателя $X-N$, кнопок I и II и т. п., и, кроме того убедиться в отсутствии обрыва в цепи потенциометра, с помощью стрелочного гальванометра, приключенного к зажимам BB потенциометра последовательно с аккумулятором.

Для обоих методов требуются тщательно изученный образцовый потенциометр и образцовые катушки сопротивления 1-го класса. Сверх того для первого метода требуется нормальный элемент 1-го класса. При оценке точности везде указана соответствующая наибольшая возможная погрешность.

Résumé

Dans le présent article on donne une description des potentiomètres Raps, fabriqués par l'usine „Étalon“ et largement répandus dans la pratique des laboratoires, on indique deux méthodes de vérification, qui garantissent aux indications du potentiomètre Raps la plus grande précision qui lui est possible.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАНГАНИНА СОВЕТСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

К. П. Любомудрова.

Лаборатория электрических образцовых мер ВНИИМ в сентябре 1935 г. произвела исследование марганциновой проволоки, изготовленной 1-м Государственным союзным заводом по обработке цветных металлов им. С. Орджоникидзе в целях определения пригодности марганца для изготовления электроизмерительных приборов, магазинов сопротивления и образцовых катушек сопротивления. Были доставлены 5 образцов, помеченные заводом марками: „1:1“, „1:2“, „2:1“, „2:2“, „2:3“ и снабженные двойной шелковой обмоткой.

Для производства исследования из марганциновой проволоки каждой марки были изготовлены обычным способом по две катушки сопротивления с номинальным значением в 100 ом каждая, без верхних крышек из какого-либо изоляционного материала, чтобы избежать изменения сопротивления катушек вследствие коробления изоляционного материала при нагревании.

Данные, касающиеся образцов проволоки и приготовленных из них катушек, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Марка	Диаметр проволоки, мм	Сопротивление 1 м проволоки, ом	Длина проволоки, взятой для изготовле- ния катушек, м	№ катушек
1:1	0,20	15,7	6,5	1 и 2
1:2	0,20	14,3	7,1	11 и 12
2:1	0,20	15,4	6,6	5 и 6
2:2	0,20	15,0	6,7	7 и 8
2:3	0,18	17,2	5,9	9 и 10

Проволока наматывалась бифилярно на металлических стаканчиках, обклеенных предварительно шелком на шеллаке, растворенном в спирте. Намотка катушек производилась вручную. Катушки снабжены токовыми и потенциальными зажимами, изолированными от стаканчиков слоем слюды.

После механической сборки катушек изоляция намотанной марганциновой проволоки пропитывалась шеллаком, для чего катушки покрывались раствором шеллака 5 раз с промежутками времени

в 2-3 часа для лучшей просушки. Точная подгонка катушек не производилась.

Исследование катушек заключалось: 1) в установлении стабильности манганина и 2) в исследовании зависимости сопротивления от температуры, т. е. в определении температурной ф-лы.

Для установления стабильности манганина исследуемые катушки подвергались искусственному старению.

Искусственное старение состояло в том, что изготовленные из манганина катушки подвергались многократным нагреваниям в воздушной ванне с температурой 120—125° С в течение 30 минут с промежутками времени на охлаждение при комнатной температуре также по 30 минут до тех пор, пока сопротивление катушек переставало изменяться, т. е. достигалась стабильность манганина. В случаях катушек, изготовленных из заграничного манганина, такой обработке катушки обычно подвергаются 35—40 раз.

Сопротивления каждой из катушек измерялись до начала старения, после первого старения, после второго, а затем после каждого пятого старения или через еще большие промежутки с таким расчетом, чтобы производить измерения на другой день после старения для уверенности в полном охлаждении катушек после нагрева в воздушной ванне. Температура катушек поддерживалась при измерениях в 20° С. Все измерения производились на потенциометре фирмы О. Вольфа.

Образцовые катушки манганина марки „1:1“ ставились в воздушную ванну 161 раз, марки „1:2“ — 94 раза, марки „2:1“ — 153 раза и марок „2:2“ и „2:3“ — 98 раз.

Данные измерений приведены в табл. 2—6; по этим таблицам построены кривые, показывающие зависимость сопротивления катушек от числа старений (рис. 1).

Рассматривая кривые, мы видим, что проволоки различных марок сильно отличаются друг от друга. Так, проволока марки „1:1“ (рис. 1, кривые 1 и 2), несмотря на 161 старение, не приобрела еще стабильности. Кроме того, и падение сопротивления велико, особенно по сравнению с манганиновой проволокой заграничных фирм, которая уменьшает свое сопротивление после 35—40 старений на 1,2—1,4%. Рассматриваемая же проволока уже после 38 старений уменьшила свое сопротивление на 1,58%, а после 161-го старения — почти на 2% (1,92—1,98%), и по характеру кривой можно предполагать, что стабильность наступит еще не в скором времени. Отсюда следует, что манганиновая проволока этой марки не может быть признана пригодной для изготовления электроизмерительных приборов ввиду своей плохой стабильности.

Для манганиновой проволоки марки „1:2“ (рис. 1, кривые 11 и 12) кривые носят совершенно другой характер по сравнению с предыдущей проволокой.

До 15-го старения сопротивление падает на 0,24—0,28%, затем это падение постепенно замедляется, так что с 15-го по 35-е старение сопротивление уменьшается лишь на 0,03—0,04%; с 35-го старения кривая становится почти горизонтальной, и хотя после 94-го старения полной стабильности и не наблюдается, но падение сопротивления крайне мало (с 35-го по 94-е старение 0,04%), так что на одно старение приходится около 0,0007%. Общее падение сопро-

тивления после 94 старений: 0,3-0,4%, что по сравнению с марганцевой проволокой зарубежных фирм представляет небольшую величину. Однако ввиду отсутствия полной стабильности марганца марки „1:2“ не должен применяться в точных приборах, хотя его применение вполне допустимо в технических приборах.

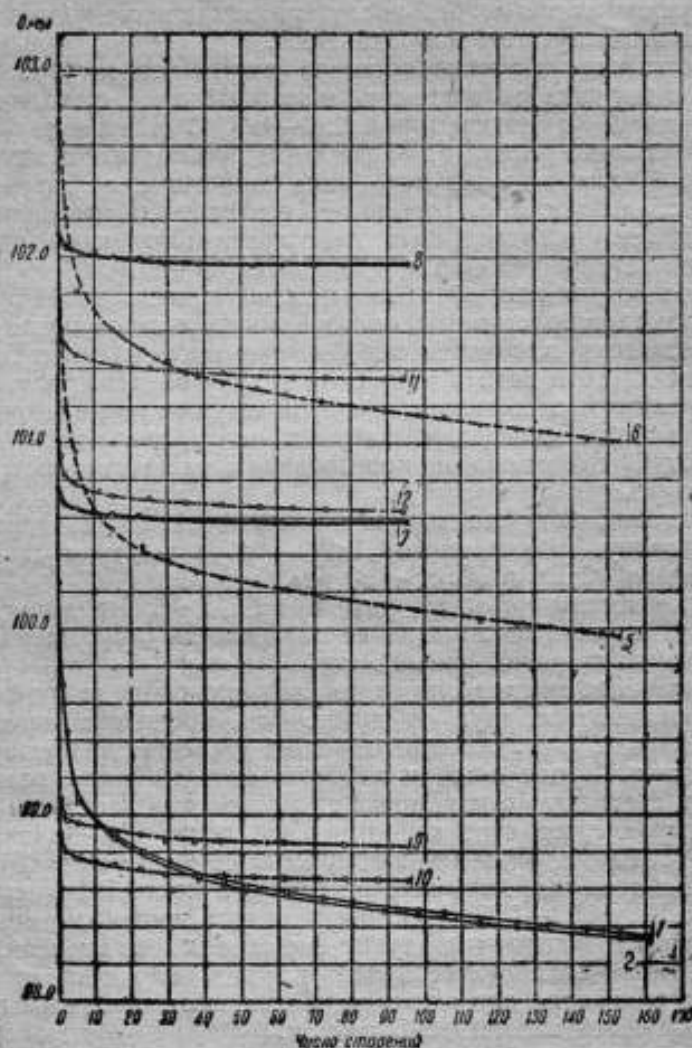


Рис. 1.

Катушки, изготовленные из проволоки марки „2:1“ (рис. 1, кривые 5 и 6), старились 153 раза. Падение сопротивления после 38 старений достигло 1,85%, а после 153 старений — около 2,1%. Несмотря на такое большое число старений, стабильность все же не была достигнута, поэтому марганцевая проволока этой марки не может быть признана пригодной для изготовления электроизмерительных приборов.

Таблица 2

Манганиновая проволока марки „1:1“

Катушка № 1		Катушка № 2	
Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом	Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом
До старения	100,248	До старения	100,243
После 1 старения	99,704	После 1 старения	99,699
• 2 •	99,460	• 2 •	99,429
• 5 •	99,088	• 5 •	99,068
• 10 •	98,998	• 10 •	98,981
• 15 •	98,900	• 15 •	98,887
• 23 •	98,807	• 23 •	98,782
• 30 •	98,750	• 30 •	98,725
• 38 •	99,679	• 38 •	98,655
• 45 •	98,649	• 45 •	98,626
• 54 •	98,611	• 54 •	98,590
• 62 •	98,582	• 62 •	98,563
• 72 •	98,551	• 72 •	98,532
• 80 •	98,537	• 80 •	98,516
• 89 •	98,497	• 89 •	98,481
• 98 •	98,485	• 98 •	98,465
• 105 •	98,471	• 105 •	98,450
• 115 •	98,431	• 115 •	98,413
• 125 •	98,417	• 125 •	98,397
• 134 •	98,401	• 134 •	98,380
• 144 •	98,379	• 144 •	98,356
• 153 •	98,360	• 153 •	98,334
• 161 •	98,345	• 161 •	98,322

Таблица 3

Манганиновая проволока марки „1:2“

Катушка № 11		Катушка № 12	
Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом	Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом
До старения	101,662	До старения	101,002
После 1 старения	101,612	После 1 старения	100,933
• 2 •	101,524	• 2 •	100,833
• 5 •	101,477	• 5 •	100,776
• 15 •	101,415	• 15 •	100,714
• 25 •	101,404	• 25 •	100,705
• 35 •	101,379	• 35 •	100,671
• 45 •	101,374	• 45 •	100,671
• 55 •	101,359	• 55 •	100,651
• 64 •	101,353	• 64 •	100,645
• 73 •	101,351	• 73 •	100,640
• 83 •	101,347	• 83 •	100,635
• 94 •	101,343	• 94 •	100,631

Таблица 4
Манганиновая проволока марки „2:1“

Катушка № 5		Катушка № 6	
Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом	Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом
До старения	102,081	До старения	103,179
После 1 старения	101,568	После 1 старения	102,616
2	101,176	2	102,263
5	100,955	5	101,815
10	100,637	10	101,708
15	100,535	15	101,612
23	100,443	23	101,567
30	100,372	30	101,433
38	100,308	38	101,361
45	100,277	45	101,327
54	100,241	54	101,298
62	100,211	62	101,264
72	100,179	72	101,228
80	100,156	80	101,207
89	100,121	89	101,173
98	100,099	98	101,153
105	100,085	105	101,140
115	100,037	115	101,090
125	100,020	125	101,074
134	100,001	134	101,055
144	99,979	144	101,033
153	99,954	153	101,008

Таблица 5
Манганиновая проволока марки „2:2“

Катушка № 7		Катушка № 8	
Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом	Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом
До старения	100,754	До старения	102,125
После 1 старения	100,704	После 1 старения	102,079
2	100,667	2	102,046
5	100,652	5	102,039
10	100,647	10	102,039
15	100,625	15	102,006
22	100,616	22	102,000
29	100,586	29	101,971
37	100,582	37	101,967
44	100,581	44	101,962
53	100,575	53	101,960
61	100,574	61	101,959
70	100,576	70	101,960
78	100,575	78	101,960
95	100,575	95	101,960

Таблица 6

Манганиновая проволока марки „2:3“

Катушка № 9		Катушка № 10	
Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом	Число старений	Значение сопротивления при 20° С; ом
До старения	99,086	До старения	98,896
После 1 старения	99,015	После 1 старения	98,832
• 2 •	98,979	• 2 •	98,799
• 5 •	98,956	• 5 •	98,763
• 10 •	98,939	• 10 •	98,760
• 15 •	98,920	• 15 •	98,729
• 22 •	98,897	• 22 •	98,713
• 29 •	98,858	• 29 •	98,678
• 37 •	98,837	• 37 •	98,673
• 44 •	98,857	• 44 •	98,670
• 53 •	98,854	• 53 •	98,663
• 61 •	98,847	• 61 •	88,660
• 70 •	98,841	• 70 •	98,654
• 78 •	98,835	• 78 •	98,652
• 87 •	98,830	• 87 •	98,643
• 95 •	98,829	• 95 •	98,642

Катушки, изготовленные из проволоки марки „2:2“ (рис. 1, кривые 7 и 8), старелись 95 раз. Эти кривые не обнаруживают резких падений. Падение сопротивления после 2-го старения составляет 0,08-0,09%, до 29-го старения сопротивление уменьшается еще на столько же. С 29-го по 53-е старение падение сопротивления составляет всего 0,01%, т. е. крайне незначительное. Общее падение сопротивления до 53-го старения всего 0,17—0,19%. Стабильность можно признать установившейся после 30 старений, так как дальнейшее изменение сопротивления при старении сказывается лишь на миллионных долях сопротивления катушки. Полная стабильность достигается после 53 старений. Таким образом манганин этой марки можно признать вполне годным для изготовления всех электроизмерительных приборов.

Катушки, изготовленные из манганиновой проволоки марки „2:3“ (рис. 1, кривые 9 и 10), подвергались старению 95 раз. Падение сопротивления до 29-го старения составляет 0,22-0,23%, а с 29-го по 95-е старение — 0,03%. Начиная с 29-го старения сопротивление с каждым старением уменьшается ничтожно, и хотя окончательной стабильности не достигается, но на одно старение приходится 0,0005%. Общее падение сопротивления невелико и составляет 0,25-0,26%. Таким образом манганиновая проволока марки „2:3“ может быть признана пригодной лишь для изготовления технических электроизмерительных приборов.

Наблюдение над стабильностью катушек после их искусственного старения производилось до последних дней. Данные наблюдений приведены в табл. 7. Из таблицы видно, что сопротивление катушек с 1935 по 1936 г. изменилось на сотые доли процента, что несколько

Таблица 7

Мед. кату- шек	Время измерения	Значение сопроти- вления в омах	Изменение сопроти- вления в %	Время измерения	Значение сопроти- вления в омах	Изменение сопроти- вления в %	Время измерения	Значение сопроти- вления в омах	Изменение сопроти- вления в %
1	Сентябрь 1935 г.	98,309	+0,002	Июнь 1936 г.	98,318	+0,007	Март 1937 г.	98,324	+0,006
2	То же	98,289	-0,002	То же	98,300	+0,011	То же	98,300	±0,000
5	"	99,971	-0,001	"	99,982	+0,012	"	99,982	±0,000
6	"	99,979	-0,002	"	99,990	+0,013	"	99,989	-0,001
7	"	100,001	-0,001	"	100,016	+0,014	"	100,015	-0,001
8	"	100,208	+0,002	"	100,224	+0,014	"	100,222	-0,002
9	"	98,806	-0,004	"	98,813	+0,011	"	98,810	-0,003
10	"	98,626	-0,004	"	98,633	+0,011	"	98,630	-0,003
11	"	99,962	-0,004	"	99,980	+0,014	"	99,977	-0,003
12	"	99,962	+0,007	"	99,983	+0,014	"	99,978	-0,005

более допустимого для образцовых катушек; это можно объяснить тем, что катушки подвергались слишком большому числу старений, что подтверждается также и знаком изменения. Изменение сопротивлений с 1936 по 1937 г. составляет тысячные доли процента, т. е. оно того же порядка, что и у катушек, изготовленных из марганца лучшего качества. Таким образом в отношении постоянства сопротивления со временем исследованный марганец не уступает марганцу зарубежных фирм.

Следующее исследование катушек состояло в изучении их температурной ф-лы. Сопротивление измерялось методом дифференциального гальванометра в пределах между 15 и 30° С, как это обычно делается в лаборатории для образцовых катушек сопротивления. Исследуемая катушка погружалась в масляный термостат, в котором может быть установлена любая температура в указанных выше пределах. Сопротивление катушки сравнивалось с сопротивлением рабочего эталона лаборатории, погруженного в другой масляный термостат, температура которого поддерживалась строго в 20° С в течение всего времени наблюдений, при 3 различных температурах катушки при нагревании масляного термостата и при 3 температурах при его охлаждении. По полученным данным построены кривые зависимости сопротивления от температуры, представленные на рис. 2. Аналитическим выражением этих кривых является температурная ф-ла:

$$R_t = R_{20} + \alpha(t - 20) + \beta(t - 20)^2,$$

причем коэффициент α обычно положителен, а коэффициент β отрицателен.

Из рассмотрения кривых рис. 2 мы видим, что они отличаются друг от друга характером и величиной коэффициентов α и β . Катушки №№ 1, 2, изготовленные из проволоки марки „1:1“, имеют отрицательные температурные коэффициенты α и β , т. е. с повышением температуры в пределах от 15 до 30° С их сопротивление не увеличивается, как обычно, а уменьшается.

Величины коэффициентов α и β приведены в табл. 8; в этой таблице для сравнения приведены также значения коэффициентов для катушек в 100 ом, приготовленных из марганцовой проволоки зарубежных фирм.

Таблица 8

Марка	α	β
Зарубежные фирмы	от + 0,001 90 до + 0,004 00	от - 0,000 050 до - 0,000 010
1:1*	- 0,0012	- 0,000 05
1:2*	от + 0,000 3 до + 0,000 5	- 0,000 05
2:1*	+ 0,000 55	- 0,000 05
2:2*	+ 0,001 40	- 0,000 05
2:3*	от + 0,000 13 до + 0,000 28	- 0,000 05

Из табл. 8 видно, что марганцовая проволока советского производства обладает температурными коэффициентами, вообще говоря, меньшими, чем марганцовая проволока зарубежных фирм.

Из всего вышезложенного можно сделать следующие выводы
 1. Марганцевая проволока марки „2:2“ становится стабильной после 30 старений, что легко осуществить в условиях производства, обладает небольшим падением сопротивления при старении и имеет малый температурный коэффициент. Поэтому она может быть признана вполне пригодной для изготовления точных электроизмерительных приборов.

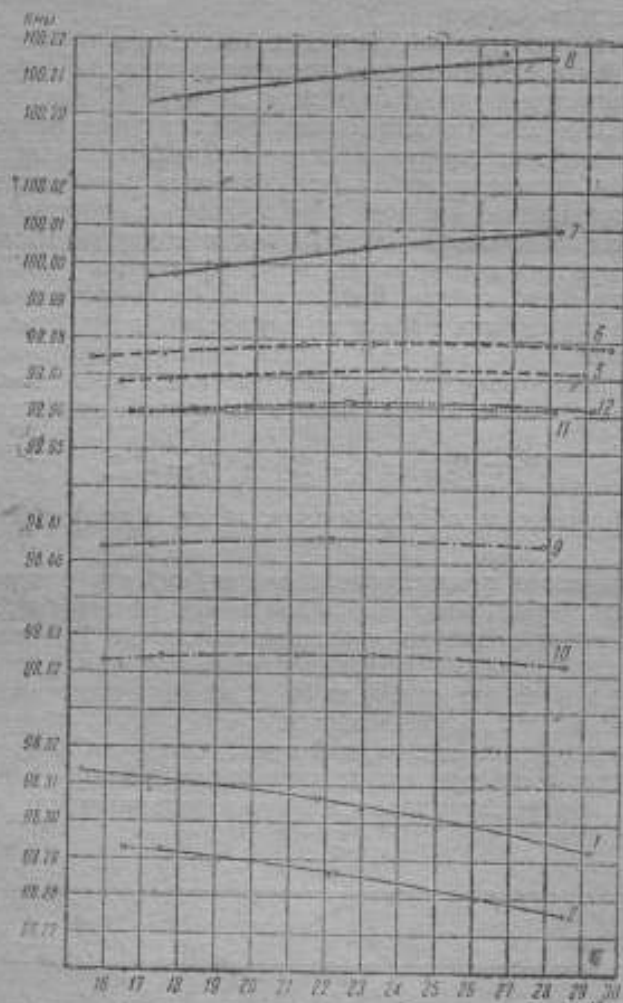


Рис. 2.

2. Марганцевые проволоки марок „1:2“ и „2:3“ обладают небольшим падением сопротивления при старении и малым температурным коэффициентом, но так как полной стабильности при их старении не достигается, то они могут быть признаны пригодными лишь для изготовления технических электроизмерительных приборов.

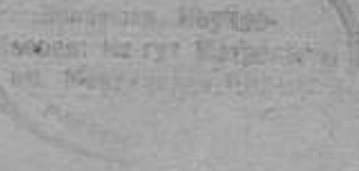
3. Марганциновые проволоки марок „1:1“ и „2:1“ хотя и обладают малым температурным коэффициентом, но даже при большом количестве старений их сопротивление продолжает заметно падать (полное отсутствие стабильности), поэтому проволоки марок „1:1“ и „2:1“ не могут считаться пригодными для изготовления электроизмерительных приборов.

4. Ко всему вышесказанному надо добавить, что присланная марганциновая проволока имеет неравномерное сечение по длине, ее диаметр колеблется в пределах до 5μ.

Таким образом 1-й Государственный союзный завод по обработке цветных металлов им. С. Орджоникидзе после многократных плавов и их испытаний добился изготовления марганцина, который по своим качествам вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым при изготовлении точных электроизмерительных приборов, что дает возможность отказаться от импорта марганцина.

Résumé

Dans le présent article on expose les résultats de l'étude du fil de manganine fabriqué par la 1-re Usine de l'État pour le traitement des métaux non-ferreux, dans le but de déterminer si cette manganine convenait pour la production des appareils électriques de précision. L'étude consistait à établir la stabilité de la manganine et à déterminer le coefficient de température.



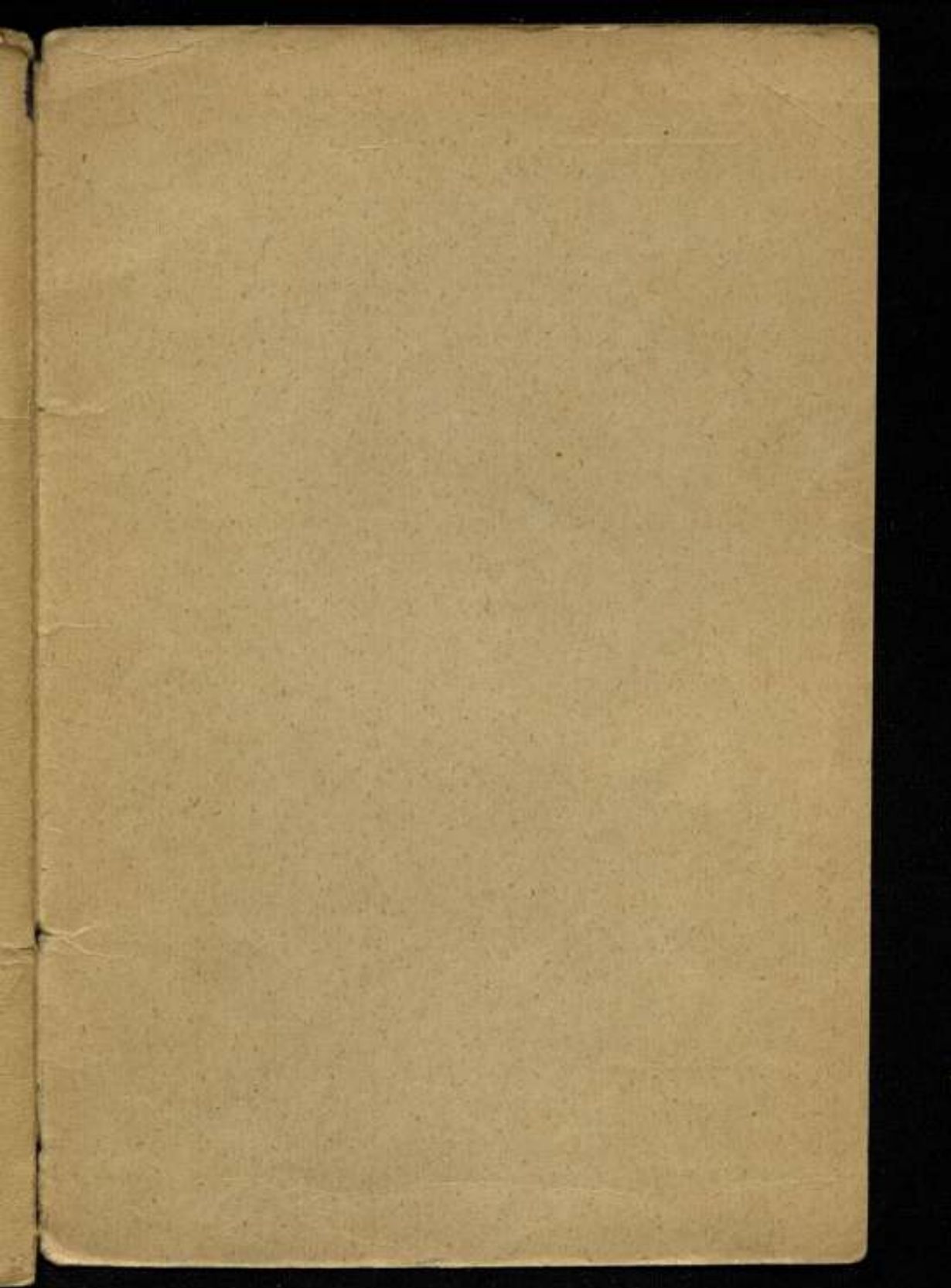
СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие	3
1. А. И. Маренина. Способы воздействия на температурный коэффициент образцовых катушек с малым сопротивлением	4
2. В. В. Мюллер. Нормальные элементы Вестона с свободной серной кислотой в электролите	17
3. А. А. Павлова. Потенциометры системы Рапса и методы их поверки	37
4. К. П. Любомудрова. Исследование марганца советского производства	46

TABLE DES MATIÈRES

	<i>Pages</i>
Préface	3
1. A. I. Marénina.—Le moyen de réagir sur le coefficient de température des bobines à petite résistance	4
2. V. V. Müller.—Éléments normaux Weston avec acide sulfurique libre dans l'électrolyte	17
3. A. A. Pavlova.—Potentiomètres Raps et les méthodes de leur vérification	37
4. K. P. Loubomondrova.—L'essai de manganine de production soviétique	46

Ответственный редактор *М. Ф. Маликов*, Технический редактор *Л. В. Воронцовка*.
 Сдано в набор 23/VIII 1937 г. Индекс 3-4. Подписано к печати 11/1 1938 г.
 Формат 62×94¹/₁₆. Изд. № 357. Бум. листов 1³/₈. Печ. л. 3¹/₂. Тип. зн. в 1 бум. л. 45000
 Ленинблгонт № 6152. Тираж 500. Заказ № 4331.



ЦЕНА 1 руб. 50 коп.