Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

J. M. Bačkovský; J. B. Slavík

Nový manometr s flegmatickou kapalinou a měření nízkých napětí par

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 66 (1937), No. 1, 67--84

Persistent URL: http://dml.cz/dmlcz/122893

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1937

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.

This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* http://project.dml.cz

Nový manometr s flegmatickou kapalinou a měření nízkých napětí par.

J. M. Bačkovský a J. B. Slavík, Praha.

(Došlo 9. října 1936).

Manometry s flegmatickými kapalinami a jejich srovnání. Výsledky Hickmanovy. Nový typ manometru pro tlakový obor 10 mm Hg až 10^{-5} mm Hg. Způsob, jak odstraniti plyny pohlcené kapalinou a získati vysoké referentní vakuum v uzavřeném ramenu manometru, čímž se dosáhne, že manometr ukáže přímo tlak, za něhož byl odplyňován. Verifikace měření porovnáním s manometrem Mc Leodovým. Možnost absolutního měření tense par novým manometrem. Absolutní měření tense par rtuti za teploty místnosti. Srovnání měřené hodnoty tense nasycených par rtuti s dosavadními hodnotami měřenými nepřímo a s hodnotami extrapolovanými z oboru vyšších teplot.

K měření vakua až do tlaku 0,1 mm Hg se užívá manometrů zkrácených. Při měření tlaků nižších než 0,1 mm Hg stává se zdrojem nepřesností nereprodukovatelnost tvaru menisku způsobená značným povrchovým napětím rtuti a dále to, že rtuť, zvláště při nižších tlacích, lne někdy ke stěnám. K. C. D. Hickman a C. R. Sanford[1]) se zabývali touto otázkou a navrhli použíti klouzadel pro rtuť. Jako výhodná klouzadla uvádějí některé jimi získané kapaliny s menším napětím nasycených par, než je napětí par rtuti. Nejlépe se jim osvědčil dibenzylftalát nasycený di-p-tolylem rtuti. V manometru takto upraveném rtuť klouže po skle, aniž se mění tvar rtuťového menisku, takže je možno určiti rozdíl hladin velmi přesně katetometrem.

Kapaliny s malou tensí par, t. zv. flegmatické (vysokovroucí), by byly velmi výhodné k plnění zkrácených manometrů, jednak pro velmi malé napětí nasycených par, jednak pro nízkou specifickou hmotu, jak nalezli Hickman, Sanford[1]) a Weyerts.[2])

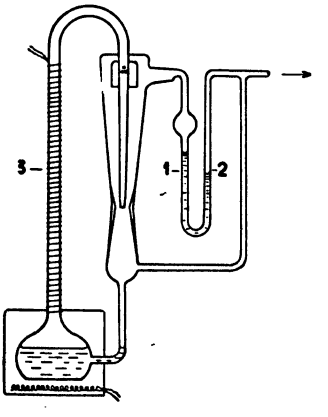
[1]) K. C. D. Hickman and C. R. Sanford, Journ. Phys. Chem. **34** (1930), 37.

[2]) K. C. D. Hickman and Weyerts, Journ. Am. Chem. Soc. **52** (1930), 4714; K. C. D. Hickman, Journ. of the Franklin Inst., **221** (1936), 215 a 383.

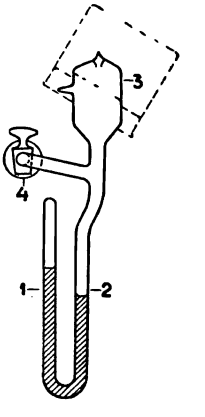
Tito autoři v řadě prací vyšlých z Eastman Kodak Research Laboratory ukázali velké výhody, jež mají ftaláty pro práci ve vysokém vakuu. Z jejich nejnovějších výsledků se zdá, že některé ftaláty dokonce předčí svými vlastnostmi t. zv. apiezon-oleje, které zavedl Burch[3]) z laboratoře Metropolitan Vickers Comp.

Z prací uvedených autorů plyne, že užití ftalátů pro manometry není možné bez dalších pomocných opatření pro značnou pohltivost těchto kapalin pro plyny (na př. benzylbutylftalát má při 20° C pohltivost pro vzduch 9,3% podle objemu), a pro jejich velikou kohesi při dokonalém odplynění. Kapalina vlivem kohese přilne ke sklu v uzavřeném ramenu, které zůstane zcela naplněno, a není možno ji odtrhnouti.

Pro měření středních stupňů vakua udali Hickman a Weyerts[2]) zkrácený manometr plněný dibutylftalátem, znázorněný na



Obr. 1.
Zkrácený manometr kapalinový s kondensační rtuťovou vývěvou podle Hickmana a Sanforda.



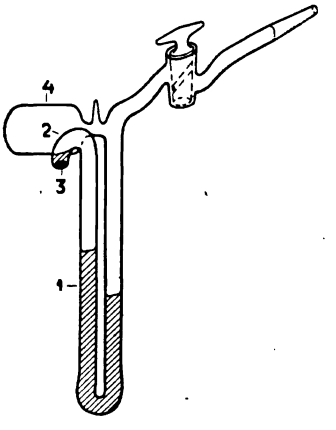
Obr. 2.
Zkrácený manometr kapalinový s uzavřeným ramenem podle Malmberga a Nicholase.

obr. 1. Uvolněné plyny v ramenu *1* jsou odčerpávány malou kondensační rtuťovou vývěvou *3*. Výškový rozdíl hladin v ramenech *1* a *2* udává měřený tlak vzhledem k vysokému vakuu v ramenu *1*.

Jiný způsob použití kapalin s malou tensí par uvádějí Malmberg a Nicholas[4]); je znázorněn na obr. 2. Odplyňování kapaliny se provádí velmi jednoduše tím způsobem, že se manometr otočí o 180° a kapalina se zahřívá za vakua až k bodu varu v nádobce *3*

[3]) C. R. Burch, Nature **122** (1928), 729; Proc. Roy. Soc. **123** A (1929), 271.
[4]) Malmberg and Nicholas, Rev. Sci. Instr. **3** (1932), 440.

ponořené v kapalinové lázni. Po odplynění se manometr vrátí do původní polohy a je připraven k měření. V podobné úpravě s postranní nádobkou bylo tohoto manometru užíváno delší dobu ve Spektroskopickém ústavě Karlovy university.[5]) Odplyňování kapaliny podle našich zkušeností probíhá velmi bouřlivě, takže kapalina někdy vnikne až ke kohoutu *4* (obr. 2), což má za následek



Obr. 3.
Zkrácený manometr kapalinový s uzavřeným ohnutým ramenem se rtutí podle Dolejška a Kunzla.

rozpouštění vakuového mazu v kohoutu, takže kohout potom netěsní. V tom případě je nutno do manometru vpustiti vzduch, kohout vyčistiti, natříti mazem a znovu přikročiti k odplyňování. Referentní vakuum v ramenu *1* bývá někdy tak špatné, že manometr při měření nízkých tlaků ukazuje záporný tlak.

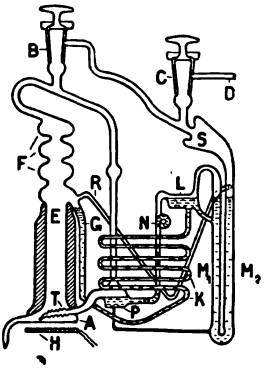
Zlepšení vakua v uzavřeném ramenu zkrácených manometrů plněných organickými kapalinami s malou tensí je dosaženo současně s odstraněním kohese kapaliny v manometru V. Dolejška a V. Kunzla (obr. 3). Do zataveného ramena manometru *1*, jehož konec *3* je zahnut, vpraví se něco rtuti. Kohese mezi kapalinou (dibutylftalátem nebo benzybutylftalátem) a rtutí je menší než mezi uvedenou kapalinou a sklem.[6]) Jsou-li kapalina a rtuť naprosto čisté a bezvadně odplyněny, neoddělí se sice kapalina i v tom případě od rtuti sama, avšak kohese na rozhraní kapalina-rtuť je dosti malá, takže při poklepu tvrdým předmětem na manometr se

[5]) J. B. Slavík, Nový ventil pro jemnou regulaci tlaku plynů; disertační práce, červenec 1935.

[6]) Oleje, na př. apiezonu, není možno užíti, protože rtuť olej rozkládá, takže porušuje vysoké vakuum.

kapaliny od sebe oddělí. Tímto manometrem lze měřiti velmi jednoduše i setiny mm Hg. Jako při všech předchozích manometrech doporučuje se ovšem, vzhledem k rozpustnosti plynů, neponechávati kapalinu delší dobu ve styku se vzduchem za normálního tlaku. Odplyňování manometru provádí se zahříváním kapaliny v nádobce *4* připojené se strany k manometru, po případě tím, že se bublina v uzavřeném ramenu manometru vypustí sklo-něním.

Zvýšení citlivosti a přesnosti manometru užitím kapalin s malou tensí k měření nízkých tlaků dosahuje Hickman[7]) dosti komplikovaným zařízením znázorněným na obr. 4. Aparát se při-



Obr. 4.
Kapalinový manometr podle Hickmana.

praví k měření takto. Nejprve se celé zařízení vyčerpá na tlak nižší než 0,1 mm Hg, potom se kapalina — dibutylftalát[8]) — zahřívá za stálého odčerpávání v nádobce *E* elektrickým topným tělískem *H*. Kondensované páry kapaliny v nádobkách *F* zbaveny pohlceného plynu stékají do trubice *G*, procházejí chladičem *K* a plní nádobku *L* i obě ramena manometru M_1, M_2. Přebytek kapaliny odtéká trubicí *N* a strhuje s sebou bublinky plynu z *L* a M_1 (stejně jako u Sprengelovy vývěvy), potom se vrací zpět do *E* rourkou *T*, při čemž protéká nádobkou *P*, kde se odstraňují bublinky strženého plynu. Probíhá-li kondensace příliš prudce, odtéká kapalina rourkou *R* do ramena manometru M_2. Odplyňo-

[7]) K. C. D. Hickman, Rev. Scient. Instr. 4 (1934), 162.

[8]) Hickman užívá ve svém manometru výhradně dibutylftalátu; jak sám uvádí, ne pro jeho vynikající vlastnosti, ale protože má v jeho čištění a užívání určité zkušenosti. Rev. Sc. Instr. 4 (1934), 162.

vání tímto způsobem trvá normálně asi 20 minut, načež manometr je přichystán k měření. Při měření neznámého tlaku se uzavře kohout B, kohout C se nechá otevřen a tlak se čte na ramenu M_2, neboť hladina kapaliny v ramenu M_1 zůstává přibližně ve stejné výši, protože přebytečná kapalina přetéká do trubice N. Při klesnutí tlaku přitéká kapalina z nádobky L do ramen manometru. Nově zkondensovanou kapalinou se nádobka L brzy doplní.

V případě, že ve varné nádobě A je poněkud vyšší tlak (na př. vnikne-li do aparatury vzduch), kapalina se přehřívá. Když tlak v nádobě A opět klesne, destilace kapaliny prochází velmi bouřlivě a velkým množstvím stékající kondensované kapaliny stoupá hladina v trubici G, až část kapaliny odteče trubicí R do druhého ramene manometru M_2, takže do varné nádoby A bude přitékati plynem nasycená kapalina z manometru a manometr se naplní kapalinou předestilovanou. Část plynu se odstraní z kapaliny již v nádobce P ještě před zahřátím. Při začátku čerpání vývěvou slouží trubice S k zachycení kapaliny a má umožniti její stékání, aniž nastane nějaká nehoda.

Přesnost měření tímto manometrem podle Hickmana je určena:

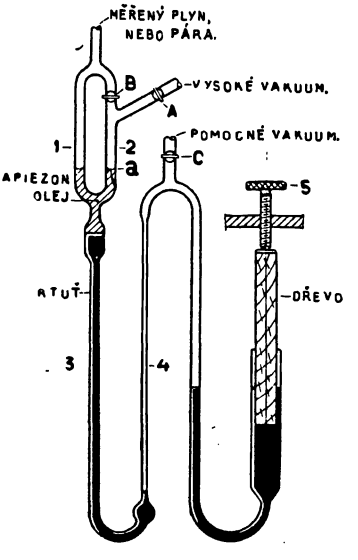
1. čistotou kapaliny. (Lze užíti materiálu z obchodu, jenž dá referentní vakuum správně až na 0,005 mm Hg, věnuje-li se den na čištění.)

2. Jsou-li pochybnosti o správnosti nulové polohy hladiny v manometru, udává Hickman postup, jak tu závadu odstraniti. Zůstane-li přes to výškový rozdíl hladin, zjistí se dalekohledem a připojuje se jako konstantní hodnota ke čtení manometru. (Méně než 0,001 mm Hg.) Naměřené hodnoty tímto manometrem vztahující se k referentnímu vakuu v ramenu M_1 a L a jsou na něm závislé. Přesnosti větší než 0,001 mm Hg na tomto manometru může býti podle autora dosaženo přeléváním kapaliny po dvě hodiny při tlaku 0,1—1 mm Hg s jedním proc. (podle váhy) bariumhydroxydu a se stejným množstvím zásaditého octanu olovnatého, když se před tím přidalo trochu alkoholu.

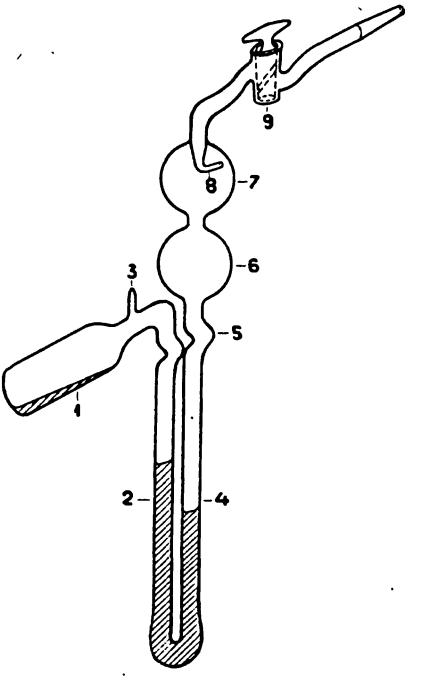
Jiné provedení manometru popisuje Beeck[9]) (obr. 5). Trubice manometru tvaru U je naplněna olejem apiezon B až k hrotu a. Při měření se uzavře kohout B, rameno *2* se vyčerpá pomocnou vývěvou dávající vysoké vakuum přes kohout A, při čemž měřený tlak způsobí výškový rozdíl hladin oleje v obou ramenech. Potom se posunou hladiny oleje snížením hladiny rtuťového sloupce v trubici *3*, až hladina oleje v rameni *2* se opět dotkne hrotu a. Tohoto posunutí se dosáhne zmenšením tlaku v kapiláře *4*; jemná regulace se provádí šroubem *5*. Snížení hladiny oleje v ramenu *2*

[9]) O. Beeck, Rev. Sci. Instr. **6** (1935), 399.

a stoupnutí hladiny rtuti v kapiláře *4* jsou v nepřímém poměru k příčným průřezům ramena a kapiláry. Tím je dosaženo značné citlivosti, neboť nepatrnému stoupnutí hladiny oleje v ramenu *2* odpovídá značné posunutí rtuti v kapiláře[10]). Při konstrukci užité autorem odpovídá tlaku 1 mm Hg při 15° C zvýšení hladiny rtuti v kapiláře o 33,5 cm. Srovnáním s manometrem Mc Leodovým dostal autor hodnotu 34,5 cm. Přesnost čtení 0,1 mm v kapiláře



Obr. 5.
Kapalinový manometr podle Beecka.



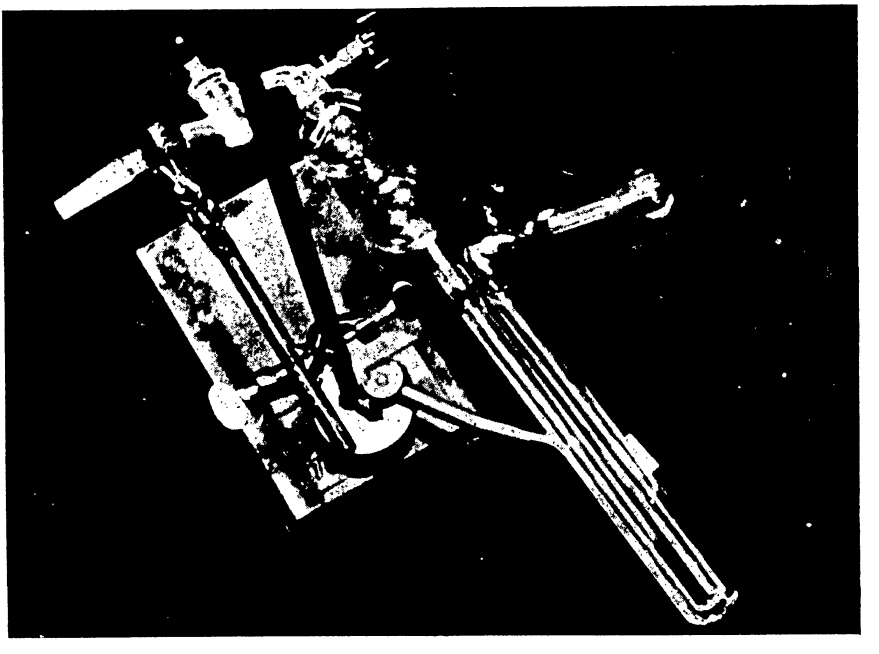
Obr. 6.
Zkrácený kapalinový manometr s varnou nádobkou podle autorů.

odpovídala by pak $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Podle Burche však kombinace apiezon oleje a rtuti není použitelná, protože, jak jsme se již zmínili, rtuť olej rozkládá.

V dosud popsaných manometrech referentní vakuum buď není zaručeno, takže je možno měřiti jen relativní změny tlaku, nebo se dociluje stálým čerpáním pomocnou vysokovakuovou vývěvou, která celé zařízení komplikuje. Propracováním několika typů ma-

[10]) T. G. Pearson, Zs. physik. Chem. A **156** (1931), 86.

nometrů podařila se nám konstrukce, v níž lze zjednodušeným způsobem docíliti vysokého referentního vakua v uzavřeném ramenu manometru zároveň s bezvadným odstraněním plynů pohlcených užitou flegmatickou kapalinou.

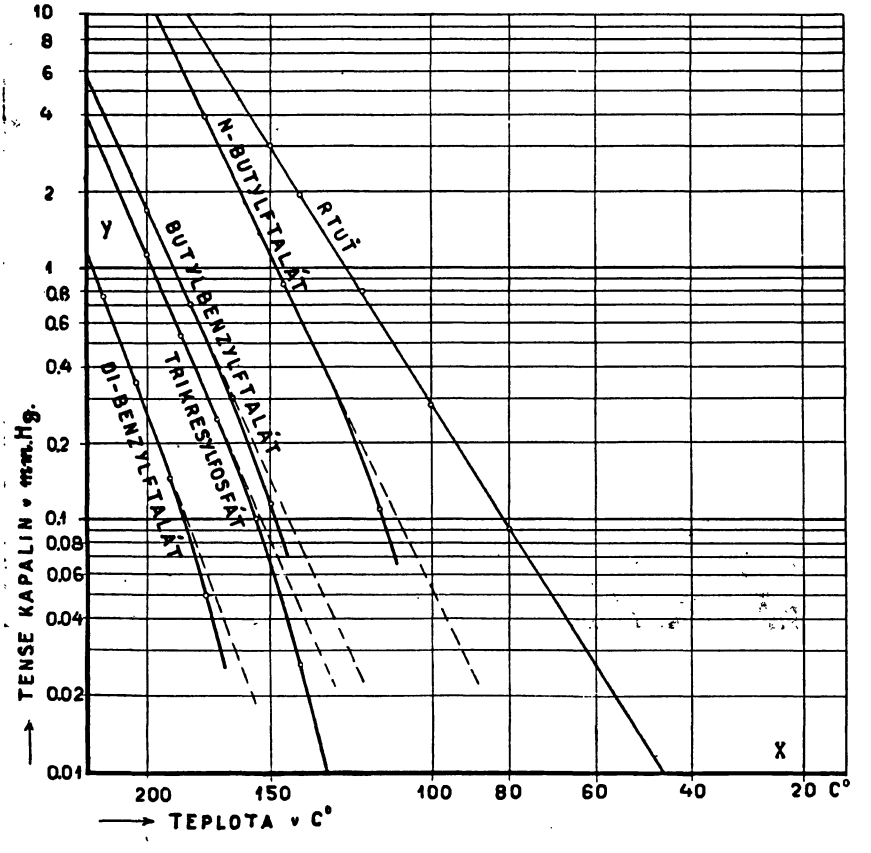


Obr. 7.
Fotografie zkráceného kapalinového manometru s varnou nádobkou.

Konstrukce tohoto manometru je patrna z obr. 6 a 7. Varná nádobka *1* je připojena k uzavřenému ramenu *2*, které se naplní přiměřeným množstvím kapaliny předem ve vakuu vyčištěné. Manometr se ve skloněné poloze vyčerpá na př. rotační olejovou vývěvou a kapalina se v nádobce *1* opatrně zahřívá za stákého čerpání. Kapalina se zahříváním nejprve odplyňuje, později se začne vařiti. Vznikající páry vypudí z nádoby *1* a z obou ramen manometru *2* a *4* poslední zbytky vzduchu a kondensují se v nádobkách *6* a *7*. Když se předestiluje dostatečné množství kapaliny k naplnění obou ramen, přestane se zahřívati, manometr se rychle skloní, kapalina z nádobek *6* a *7* přeteče do ramen manometru *2* a *4* a utvoří kapalinový závěr mezi prostorem obou ramen. Manometr takto připravený ukáže přímo vakuum rotační olejové

vývěvy, jíž byl manometr odčerpáván (na př. 2 mm kapaliny, což odpovídá přibližně 0,2 mm Hg).

Při měření tlaků velmi malých (10^{-4} mm Hg) jsme pro úplnou záruku referentního vakua v uzavřeném ramenu prováděli destilaci ve vysokém vakuu (10^{-5} mm Hg).



Obr. 8.

Napětí nasycených par některých kapalin, použitých k plnění zkrácených manometrů, jako funkce teploty.

Citlivost manometru se ještě zvýší skloněním ramen do polohy svírající s rovinou horizontální velmi malý úhel. Zahnutí trubic v místě *5* znemožňuje přetékání kapaliny z ramen manometru ve skloněné poloze do nádobek *1* a *6*.

Pro výběr kapaliny k plnění manometru je nutno uvážiti toto. Je li manometr naplněn pohyblivou, dobře odplyněnou kapa-

linou, bude vertikální rozdíl hladin měřiti součet parciálních tlaků v aparatuře (připojené kohoutem *9*) za předpokladu, že v uzavřeném ramenu manometru (rameno *2*) působí pouze tense nasycených par kapaliny, jíž jest manometr naplněn. Chceme-li zjistiti totální tlak v aparatuře, musíme přičísti k hodnotě, kterou nám udává manometr, když nastal rovnovážný stav, ještě tensi nasycených par kapaliny. Z toho důvodu se užívá kapalin s malou tensí, aby jejich vliv na celkový tlak v aparatuře byl zanedbatelný, zvláště tehdy, může-li vlastní tense kapaliny způsobiti zkreslení úkazů pozorovaných v aparatuře.

Z kapalin s malou tensí jsme užívali di-n-butylftalátu (sp. hm. při 20° C je 1,043 g/cm³), benzylbutylftalátu (sp. hm. při 20° C = =1,109g/cm³) a trikresylfosfátu (sp.hm. při 24°C=1,178g/cm³).[11]) O jejich malé tensi lze se přesvědčiti z diagramu na obr. 8, který znázorňuje napětí nasycených par kapalin jako funkci teploty podle měření Hickmanových v tlakovém rozmezí 10 až 0,01 mm Hg. Vyšší estery kyseliny ftalové mají ještě menší tensi nasycených par, ale pro manometry se již nehodí, protože jsou za normální teploty pevné. Dibenzylftalát má bod tání 43° C, ale dá se přechladiti na teplotu místnosti. Podle našich zkušeností má trikresylfosfát tu výhodu, že se snáze a klidněji odplyňuje, neboť pohlcuje plyny slaběji než dibutylftalát.

Měření nízkých tlaků popsaným manometrem jsme konali na aparatuře patrné na obr. 9. Skleněná báň *1* je čerpána přes velký kohout kondensační vývěvou ve spojení s rotační olejovou vývěvou. Na hořejší části báně je nasazena trubice tvaru *T* opatřená kohouty, které umožňují nezávislé připojení manometru Mc Leodova *2*, zkráceného manometru *3* a skleněného ventilu *4* k jemné regulaci vpouštěného množství vzduchu.[12]) Manometr *3*, plněný kapalinou s malou tensí, je připojen k aparatuře dvěma konusy ve směrech k sobě kolmých. Tím je umožněno přesné nastavení obou ramen manometru do roviny horizontální. Dále je manometr opatřen zrcátkem *5*. Je-li osa otáčení manometru rovnoběžná s rovinou ramen,[13]) postupuje se tímto způsobem. Obě ramena manometru se nastaví do polohy horizontální pomocí libel a stanoví se dalekohledem a zrcátkem dílek na vertikální stupnici odpovídající nulové poloze manometru. Manometr se potom odplyní popsaným způsobem a uvede se do polohy svírající s horizontální rovinou malý úhel. Tento úhel se určí Poggendorfovou metodou a volí se podle žádané citlivosti a rozsahu měření. Tím je manometr připraven k měření.

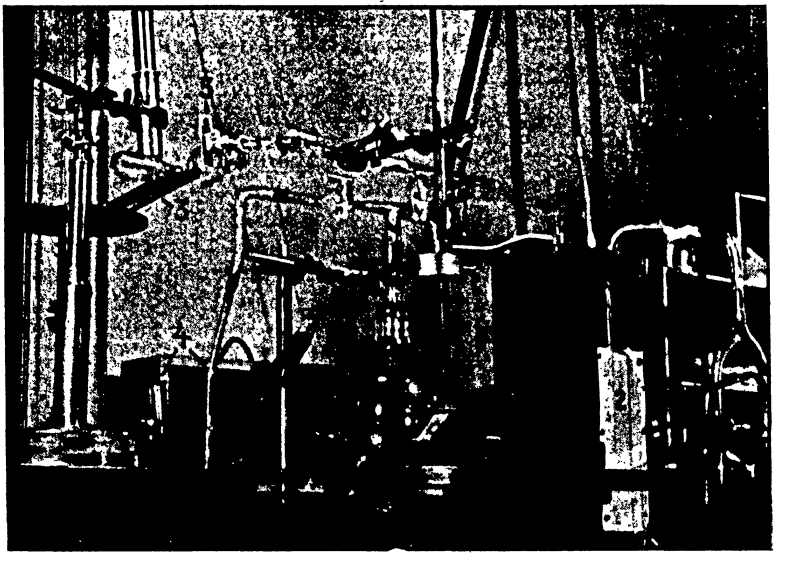
[11]) Uvedené kapaliny byly připraveny dr. G. J. Dřízou, jemuž s projevem uznání děkujeme za laskavost a ochotu, s níž nám vyšel v práci vstříc.

[12]) V. Kunzl u. J. B. Slavík, Z. f. tech. Phys. 9 (1935), 272.

[13]) Rovnoběžnost osy otáčení manometru s rovinou ramen byla kontrolována pomocí libel otáčením manometru kol osy o 180°.

Abychom docílili co možná největší přesnosti, použili jsme pro ramena manometru skleněných jenských trubic, strojem tažených; ty mají daleko konstantnější průměr než trubice obyčejné, tažené ručně. Abychom se přesvědčili o rovnosti vnitřních stěn těchto trubic, a abychom si vybrali nejlepší kusy, zkoušeli jsme trubice takto.

Trubice naplněná alkoholem až na malou vzduchovou bublinku a uzavřená na obou koncích byla upevněna na dvou břitech vzdá-



Obr. 9.
Aparatura, na níž bylo provedeno měření.

lených od sebe 70 cm v poloze téměř horizontální tak, aby bublinka proběhla celou trubicí za několik minut. Rychlost bublinky byla v určitých délkových intervalech měřena pomocí stopek. Potom byl vyšší břit mikrometrickým šroubem vertikálně posunut o 1 mm směrem nahoru, bublinka vrácena do původního konce trubice a měření rychlosti bublinky opakováno.

Z výsledků měření bylo možno stanoviti průběh úhlového zkřivení podél trubice za předpokladu, že při malých změnách sklonu (o ty zde běží) rychlost bublinky je lineárně závislá na úhlu sklonu vnitřní stěny trubice.

Měření byla provedena na šesti vybraných jenských trubicích na různých místech obvodu, takže bylo možno zjistiti prohnutí způsobené vlastní vahou trubice. Trubice jevily poměrně značné

ohnutí, zvláště na jednom konci, přes něž se superponovala malá nepravidelná zkřivení vnitřního povrchu. Maximální hodnoty pro úhlová zkřivení byly podle našich měření u těchto trubic 7,5′ až 12′.

Chyby, odpovídající uvedenému maximálnímu zkřivení při absolutním měření s manometrem ve skloněné poloze, by činily přibližně $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ až $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. (Spec. hmota kapaliny v manometru je 10krát menší než spec. hmota rtuti.)

Pro střední část trubic v úseku 20 cm (který přichází v úvahu pro naši konstrukci manometru) nepřesahují maximální úhlová zkřivení 8′. Tyto nerovnosti stěn trubic lze zmenšiti kalibrací nebo vyřazením příslušných částí a způsobily by systematickou chybu manometru asi $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, avšak vzhledem k tomu, že byly vybrány nejlepší části, jsou nepřesnosti způsobené tím vlivem menší. K dosažení ještě vyšší přesnosti absolutního měření, pokud by se v dalším ukázala potřeba, by bylo nutno užíti trubic na př. zevnitř broušených.

S viskositou užitých kapalin jsme neměli žádných obtíží; je z toho patrno, že by citlivost manometru mohla býti ještě zvýšena; v naší dosavadní úpravě mohli jsme pozorovati relativní změny tlaku činící i 10^{-5} mm Hg.

Ve skleněných ramenech manometru se vytvoří meniskus, který je velmi dobře definován a zvláště při vhodném osvětlení dovoluje sledovati mikroskopem velmi nepatrná posunutí hladin. Na př. při úhlu sklonu 1° 22,5′ odpovídá, bylo-li užito trikresylfosfátu, posunu hladin 1 mm rozdíl tlaku asi 0,002 mm Hg. Při malých tlacích byl posun čten mikroskopem s okulárovou stupnicí. Na jeden dílek mikroskopu při uvedeném úhlu sklonu ramen manometru připadá tlak $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Tlaky měřené tímto manometrem byly současně měřeny manometrem Mc Leodovým. Před začátkem měření byla aparatura zahříváním a vysokofrekventním výbojem za stálého vpouštění vzduchu odplyňována. Tlak v aparatuře byl regulován dvojím způsobem:

a) Při stálém odčerpávání byl tlak regulován množstvím připouštěného vzduchu[14]) a měřeno, když nastala v aparatuře rovnováha mezi vpouštěným a odčerpávaným množstvím vzduchu.

b) Do báně bylo vpuštěno určité množství plynu a uzavřen přívod i odčerpávání.

Tlak, měřený skloněným zkráceným manometrem, byl počítán podle vzorce

$$p = a \frac{s}{s_{\mathrm{Hg}}} \sin \alpha,$$

[14]) K jemné regulaci vpouštěného množství vzduchu se nám velmi dobře osvědčil skleněný ventil s podélnou regulovatelnou štěrbinou. (Viz pozn. 12.)

kde je p měřený tlak v mm Hg, a značí vzdálenost menisků kapaliny ve skloněném manometru, α úhel sevřený rovinou ramen manometru s rovinou horizontální, s specifickou hmotu kapaliny, jíž je manometr naplněn, s_{Hg} specifickou hmotu rtuti. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulkách č. 1 a 2.

Tab. č. 1.

Měřeno při proudění vzduchu vpouštěného ventilem.
Tlak v mm Hg.

Manometr		Rozdíl údajů obou manometrů . 10^{-2}
s benzylbutylftalátem . 10^{-2}	Mc Leodův . 10^{-2}	
0,38	0,44	— 0,06
0,81	0,76	+ 0,05
0,96	0,97	— 0,01
1,00	1,03	— 0,03
1,82	1,85	— 0,03
1,87	1,86	+ 0,01
2,30	2,33	— 0,03
3,12	3,11	+ 0,01
4,61	4,57	+ 0,04
6,42	6,44	— 0,02

Tab. č. 2.

Měření bez proudění vzduchu.
Tlak v mm Hg.

Manometr		Rozdíl údajů obou manometrů . 10^{-2}
s benzylbutylftalátem . 10^{-2}	Mc Leodův . 10^{-2}	
1,83	1,15	+ 0,88
1,56	1,83	+ 0,73
4,28	3,71	+ 0,57
0,28	0,08	+ 0,20
0,53	0,29	+ 0,24
1,12	0,90	+ 0,22
2,08	1,90	+ 0,18
2,98	2,71	+ 0,27

K měřením provedeným Mc Leodovým manometrem nutno podotknouti, že páry zkondensovatelné při teplotě místnosti nelze

kompresním Mc Leodovým manometrem měřiti; naproti tomu, jak bylo uvedeno, zkrácený manometr při dokonalém odplynění zaznamenává součet *všech* parciálních tlaků mimo tensi kapaliny, jíž je naplněn.

V prvním případě, kdy bylo měřeno za stálého proudění vzduchu, rozdíly hodnot měřených oběma manometry při různých tlacích jsou malé a kladné i záporné, neboť během měření proudící vzduch strhoval plyny a páry uvolněné z aparatury. V tab. č. 2 jsou zaznamenána měření po uzavření přívodu i odčerpávání vzduchu. Rozdíly hodnot měřených tímto způsobem jsou jen kladné a jsou obzvláště značné u prvých tří v tabulce uvedených čísel, která jsou z prvých měření po uvedení aparatury do chodu, kdy ještě nebyla aparatura bezvadně vyčištěna. Vzhledem k tomu, že Mc Leodovým manometrem nelze měřiti tlak zkondensovatelných par, nutno uvedené diference měřených hodnot přisouditi jejich vlivu.

Přítomnost těchto par byla potvrzena kontrolou vakua pomocí vysokofrekventního výboje, podle jehož charakteru bylo možno odhadnouti přibližný tlak v aparatuře. Uvolnění par jsme dále sledovali pozorováním vysokofrekventního výboje spektroskopem. Ve výboji začaly po nějaké době spektrální linie vzduchu slábnouti, naproti tomu se objevovaly velmi intensivně nové linie a pásy náležející uhlovodíkům. Tím je dokázáno, že rozdíl měřených hodnot oběma manometry je skutečně způsoben přítomností kondensovatelných par v aparatuře.

Jako příklad na měření tense par pokusili jsme se stanoviti přímo tensi par rtuťových při teplotě místnosti. Při měření bez připouštění vzduchu a odčerpávání jsme pozorovali při zvednutí hladiny rtuti v Mc Leodově manometru stoupnutí tlaku v aparatuře, které udal zkrácený manometr. Objem báně, v níž byl tlak měřen, činí asi 3500 cm^3, objem trubice Mc Leodova manometru, jež byla vyplněna rtutí při zvednutí její hladiny, činí asi 30 cm^3. Stoupnutí tlaku následkem zvednutí rtuti v Mc Leodově manometru během měření mělo by tedy činiti jen asi 1/100 měřeného tlaku. Zjistili jsme však, že zvýšení tlaku jest daleko vyšší, přece však nižší, než je extrapolovaná hodnota pro tensi par rtuti za teploty místnosti. Ukázalo se, že to bylo způsobeno tím, že jsme měřili napětí rtuťových par v různých stupních nasycenosti.

Proto jsme při měření postupovali tímto způsobem. Po dlouhém čerpání, za současného připouštění vzduchu a zahřívání aparatury, byl uzavřen kohout spojující báň s Mc Leodovým manometrem a vpouštění vzduchu a čerpání uzavřením kohoutů zastaveno. Potom byl zkráceným manometrem sledován delší dobu vzrůst tlaku v báni, vznikající uvolňováním zbývajících par okludovaných v báni. Po dosažení rovnovážného stavu, kdy

tlak přestal stoupati (asi za 20 min.), byl změřen zkráceným manometrem tlak nasycených neznámých par uhlovodíků v báni. Potom byl otevřen kohout spojující Mc Leodův manometr s báni, a zkrácený manometr ukázal nové značné stoupnutí tlaku. Po zvednutí hladiny rtuti v manometru Mc Leodově zkrácený manometr ukázal další stoupání tlaku. Po několikráte opakovaném zvedání a snižování hladiny rtuti v Mc Leodově manometru tlak měřený manometrem zkráceným přestal stoupati. Tlak plynů měřený Mc Leodovým manometrem změnil se jen nepatrně. Z toho plyne, že difuse rtuťových par z přívodní trubice Mc Leodova manometru do báně, při vakuu uvedeném v tab. č. 3, která

Tab. č. 3.

Tlak při 24° C v mm Hg.

Měření	Manometr	
	Mc Leodův	s trikresylfosfátem
Po vyčerpání	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$	—
Po nasycení uvolněných par v báni během 20 min. (kohout spojující Mc Leodův manometr s báni uzavřen).....		$0{,}57 \cdot 10^{-3}$
Po otevření kohoutu, spojujícího Mc Leodův manometr s báni		$1{,}18 \cdot 10^{-3}$
Po opakovaném zvedání hladiny rtuti v Mc Leod. manometru		$1{,}55 \cdot 10^{-3}$ $1{,}91 \cdot 10^{-3}$ $2{,}08 \cdot 10^{-3}$ $2{,}18 \cdot 10^{-3}$ $2{,}27 \cdot 10^{-3}$ . . . $2{,}52 \cdot 10^{-3}$ $2{,}52 \cdot 10^{-3}$ $2{,}52 \cdot 10^{-3}$
Po nasycení par Hg	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	$2{,}52 \cdot 10^{-3}$
Tense rtuťových par (24° C)		$1{,}95 \cdot 10^{-3}$ mm Hg

podává výsledky měření, postupuje velmi pomalu. Zvedáním hladiny rtuti v Mc Leodově manometru se její nasycené páry

vypudily do báně, takže nasycení par v aparatuře nastalo daleko rychleji. Při snižování hladiny rtuti rychlým odpařováním rtuti se přívodní trubice Mc Leodova manometru brzy naplnila znovu nasycenými parami rtuti.

Rozdíl konečné hodnoty tlaku udaného zkráceným manometrem, korigovaný o tlak zbývajících plynů, měřený manometrem Mc Leodovým, a hodnoty, měřené před otevřením kohoutu, spojujícího Mc Leodův manometr s bání, udává napětí nasycených par rtuti při teplotě místnosti 24° C. Takto nalezená hodnota činí $1{,}95 \cdot 10^{-3}$ mm Hg a shoduje se dobře s hodnotami jiných autorů.

Výsledky měření Régnaultových[15]) dynamickou metodou jsou pro nízké teploty nejisté (příliš vysoké). Hagen[16]) pozoroval rozdíl hladin dvou barometrů při různých teplotách, jejichž spodní hladina byla společná, a z nichž jeden byl na teplotě nulové a druhý na různých teplotách. Pro 15,0° C obdržel $19{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, což je hodnota asi dvakráte menší než Régnaultova, řádově však ještě stále vyšší než hodnoty novější. Morley[17]) měřil tlak rtuťových par mezi 0° a 70° C. Hodnoty u vyšších teplot souhlasí velmi dobře, u teplot nižších jsou však značné rozdíly. Knudsen[18]) určoval tensi par Hg z měření při proudění molekulárním. Interpolovaná hodnota z jeho sousedních měření pro uvedenou teplotu je $1{,}64 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Velmi přesné hodnoty udal též Hertz,[19]) který měřil tlak rtuťových par v oboru 100°—200° C; napětí nasycených rtuťových par pro nižší teploty udává podle vzorce jím odvozeného analogicky podle Koláčka.[20]). Jeho hodnota odpovídající 24° C je $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Novější hodnota udaná v International Critical Tables[21]) činí $1{,}74 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Hodnota extrapolovaná z měření Hickman Sanfordových je $1{,}74 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. O něco vyšší hodnotu obdržel Hill,[22]) totiž $2{,}42 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Přehled některých hodnot k srovnání s naší měřenou hodnotou podává tab. čís. 4.

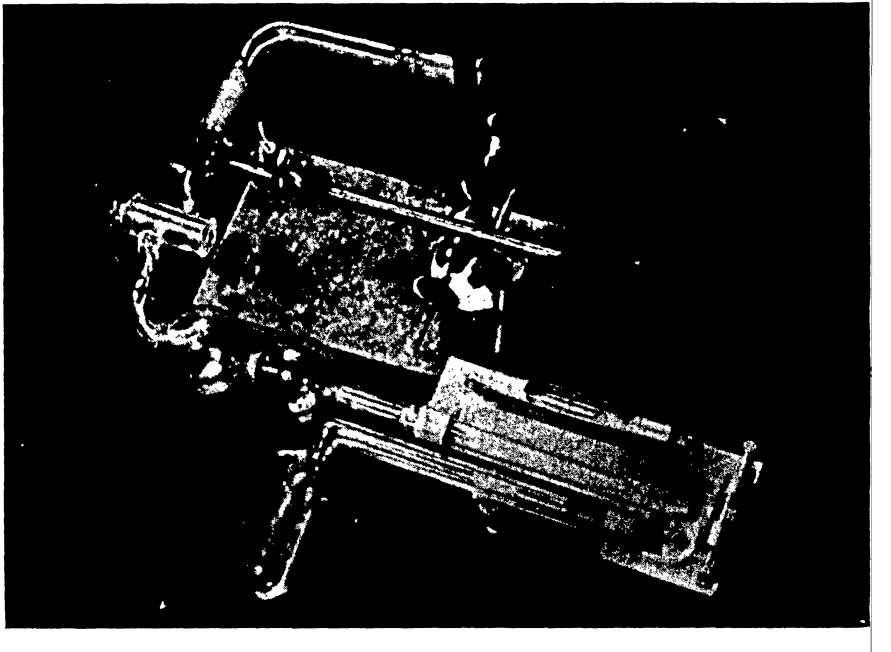
Další závěry bude možno činiti z měření závislosti napětí rtuťových par na teplotě, k čemuž nutno aparaturu upraviti.

Uvedeným typem manometru lze měřiti absolutně tlak plynů a par v oboru od 15 mm do 10^{-4} mm Hg, neboť tense kapalin

[15]) Régnault, Mém. de l'Académie **26** (1862), 339.
[16]) Hagen, Wied. Ann. **16** (1882), 610.
[17]) Morley, Phil. Mag. (6) **7** (1904), 662, Zs. f. phys. Chem. **49** (1904), 95.
[18]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **29** (1909), 179.
[19]) H. Hertz, Wied. Ann. **17** (1882), 183.
[20]) F. Koláček, Wied. Ann. **15** (1882), 38.
[21]) International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chem. a Techn., Vol. III., New-York, 1928, str. 206.
[22]) Hill, Phys. Rev. **18** (1921), 113.

Tab. č. 4.

Autor	Napětí par Hg při 24° C v mm Hg . 10^{-3}
Hertz	1,8
Knudsen	1,64
Hill	2,42
Int. Crit. Tables	1,74
Hickman-Sanford	1,74
Bačkovský-Slavík	1,95



Obr. 10.

Fotografie zkráceného kapalinového manometru s libelami k nastavení manometru pro měření v žádaném tlakovém oboru s danou citlivostí.

v manometru je nepatrná. Vzhledem k tomu, že lze jím měřiti tensi látek, jejichž chemické složení (molekulární váha a jiné konstanty) není známo, dají se ukázati jeho výhody při měření v uvedeném oboru tlaku proti jiným manometrům. Při měření

tensí par je ovšem nutno dbáti stejných opatření (vyhřátí a pod.) jako při měření s každým manometrem. Jak Hickman[7]) experimentálně zjistil, nasytí se kapalina plynem nebo párou jen malý zlomek mm pod povrchem; znečištění kapaliny tím vzniklé nemá vlivu na měření.

Pro praxi lze výhodně použíti této zjednodušené modifikace zde popsaného manometru. Manometr v úhlu sklonu určeného zrcátkem a škálou se opatří dvěma libelami, namontovanými na ramena manometru, jak patrno z obr. 10. Libely se nastaví při uvedeném úhlu na nulovou polohu a fixují se. Kdykoli je manometr uveden do takové polohy, aby libely ukazovaly nulu, lze na něm čísti přímo absolutně (na př. v poměru 1 : 500) tlak v mm Hg. Při tlacích nižších než 0,01 mm Hg měří se celkový tlak plynů a par i neznámého složení s přesností 10^{-4} mm Hg. Měří-li se tlaky několika desetin mm Hg nebo vyšší,[23]) postaví se manometr do svislé polohy.

Prof. dr. V. Dolejškovi jsme zavázáni upřímným díkem za stálý zájem, obětavou pomoc a přátelské rady, jimiž naši práci podporoval.

Spektroskopický ústav Karlovy university.
Fysikální výzkum Škodových závodů.

A new type of gauge filled with a phlegmatic liquid and measurements of low vapour pressures.

(Abstract of the preceding paper.)

In this work, the present authors are concerned with gauges filled with phlegmatic liquids. Such liquids were investigated especially by K. C. D. Hickman. The authors develop a new type of gauge, which guarantees a good reference vacuum in the closed limb of the gauge, without the use of a high-vacuum backing pump.

The gauge is so constructed that it shows, after having been degased, directly the pressure at which the degasation was produced (e. g. the pressure of the rotatory oil pump). The gauge was filled with dibutylphthalate, benzylbutylphthalate, and tribenzylphosphate; all liquids were first purified and prepared for the use in high-vacuum. The increase in the sensitivity of the gauge was effected by inclining the limbs of the gauge to a very

[23]) Nemůžeme-li odhadnouti tlak aspoň přibližně (na př. vysokofrekventním výbojem) a když nevadí tense rtuťových par, je výhodné míti paralelně zapojen zkrácený manometr rtuťový, aby se předešlo případnému vniknutí plynu do manometru a nutnosti nového odplyňování.

nearly horizontal position. In the measurements with this gauge the present authors used simultaneously also readings with the Mac Leod's manometer attached to the same apparatus so as to compare the values obtained with these two different types of gauges. The pressure of the gas in the apparatus was regulated by means of a glass-valve with a long leak. The measurements were made first with the air allowed to flow through the apparatus and then at an equilibrium of pressures without the flow of the air.

In this second case a difference of pressure was revealed between the values obtained by means of the gauge filled with phlegmatic liquids and the values given by the Mac Leod's gauge. This difference is due to the partial pressure of vapours which condense easily at normal room temperature and therefore cannot be shown by the Mac Leod's gauge. When air was flowing through the apparatus the released vapours were carried away and consequently their pressure could not be included in the measurements.

By comparing the values obtained by means of the new gauge and that of Mac Leod, the present authors have proved that the new type of gauge allows absolute measurements of the pressures of gases and vapours in the region of 10 to 10^{-5} mm Hg.

As an example, the authors give the measurements of the vapour pressure of mercury at the room temperature, by which even the gradual saturation process of the mercury vapour is revealed. The obtained pressure of mercury ($1{,}95 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) was compared with the values obtained indirectly (from the molecular flow) and with the values extrapolated from those at higher temperatures.